

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 1.

3. Januar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. M. Garver, *Über die Energiegesetze und die physikalische Bedeutung der Entropie* (Journ. of Physical. Chem. 15. 20; C. 1911. I. 944). Allgemeine Betrachtungen über die Gesetze der *Energetik* und *Thermodynamik* und Verss., den *Entropiebegriff* anschaulich darzustellen. (Journ. of Physical. Chem. 15. 613—38. Oktober. [1/4.] 1911. State College, Pennsylvania.) MEYER.

G. D. Hinrichs, *Über die Atomgewichte der Hauptelemente*. Während bisher aus den zur Best. der At.-Geww. benutzten chemischen Rkk. dieser Wert nur für ein einziges Element abgeleitet wurde, liefert die Methode des Vfs. (Moniteur scient. [4] 23. II. 731; C. 1909. II. 2059) die At.-Geww. sämtlicher bei der Rk. beteiligter Elemente. Bis jetzt wurden aus 340 Rkk. mehr als 1000 At.-Geww. abgeleitet. Die erhaltenen Werte teilt Vf. in 3 Klassen ein, je nachdem ob die Abweichung vom berechneten absol. At.-Gew. bis zu $\frac{12}{1000}$, $\frac{25}{1000}$ oder $\frac{60}{1000}$ der Atomgewichtseinheit beträgt. In diesen 3 Klassen sind 454 Abweichungen der 10 Hauptelemente, O, Cl, Ag, C, Na, S, Br, H, N und K, enthalten, während für die anderen 50 Elemente erst 153 derartige Werte erhalten worden sind. Die mittlere Abweichung der 10 Hauptelemente beträgt nur einen Bruchteil eines Tausendstel des Atomgewichtswertes. Vf. folgert hieraus, daß die wahren At.-Geww. der 10 Hauptelemente identisch sind mit den absol. At.-Geww., daß also das At.-Gew. des Ag genau 108, dasjenige des Br genau 80 ist usw. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 817—18. [30/10.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

J. D. van der Waals, *Bemerkungen über die Werte der kritischen Größen*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] A. 1911. 136—58. — C. 1911. I. 1536.) LEIMBACH.

J. B. Goebel, *Über die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus kryoskopischen Messungen*. Die für wss. Lsgg. geltende Gleichung:

$$c_r = 0,705 \log^{10} (1 + \Delta) + 0,24 \Delta + 0,004 \Delta^2,$$

in welcher c_r die Konzentration nach dem Lösungsvorgang, Δ die Gefrierpunkts-erniedrigung bedeutet (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 653; C. 1910. I. 1672), wird auf binäre und ternäre Elektrolyte angewandt, bei welchen eine merkliche Polarisierung schon in verdünnteren Lsgg. erwartet werden kann. Es wird vorausgesetzt, daß außer dem Zerfall in die Ionen auch B. von Doppelmolekülen eintrete. Die Rechnungen werden durchgeführt für *Citronensäure*, *Weinsäure*, *Oxalsäure*, besonders ausführlich für *Essigsäure*, ferner für *Natrium-* und *Kaliumsulfat*. Mit Hilfe der nach obiger Gleichung ermittelten Konzentration c_r und der für die betreffende Rk. geltenden Gleichungen lassen sich die Konzentrationen aller übrigen Molekülarten, insbesondere die Konzentration der Doppel-, bzw. der dreifachen Moleküle so berechnen, daß allen Anforderungen des Gesetzes der chemischen Massenwrkg. ge-

nügt wird. In allen Fällen treten mit steigender Gesamtkonzentration c auch die einzelnen Komplexarten stetig zunehmend auf. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 244—54. 1/11. [August] 1911. Mainz.) LEIMBACH.

N. Parravano und G. Sirovich, *Thermische Analyse in quaternären Systemen I.* Die Arbeit ist eine rein *phasentheoretische* Auseinandersetzung, zu deren Prüfung die Vf. zuerst das *quaternäre* System Pb, Bi, Cd, Sn in Arbeit haben. Ein quaternäres System wird durch ein reguläres Tetraeder dargestellt, dessen Ecken den reinen Komponenten entsprechen, die Kanten den binären, die Seitenflächen den ternären und das Innere den quaternären Gemischen. Die Konzentrationen werden durch die Senkrechten auf die Tetraederflächen dargestellt. Das Innere des Tetraeders zerfällt in vier Räume, die Gemische von solchen Zus. repräsentieren, daß resp. beim Erkalten je eine der Komponenten primär kristallisiert. Die Zus. von Gemischen sekundärer Kristallisation (Ausscheidung je zweier Komponenten) wird durch Flächen innerhalb des Tetraeders, die Zus. solcher tertiärer Kristallisation durch Linien und endlich das quaternäre Eutektikum durch einen singulären Punkt angedeutet. Nachdem noch weiteren charakteristischen Gemischen ihr Platz innerhalb des Tetraeders angewiesen ist, wird erörtert, wie die thermische Analyse die Lage der Flächen, Linien und singulären Punkte im Einzelfalle bestimmen kann. Hierzu werden ebene Schnitte durch das Tetraeder gelegt, von denen hier zunächst diejenigen betrachtet werden, die durch eine Tetraederkante gehen. Vf. zeigen an diesen, daß Abkühlungsbeobachtungen genügen, um alle Flächen sekundärer Kristallisation, die Isothermen auf ihnen, die zugleich den Isothermenflächen primärer Kristallisation angehören, und eine ausreichende Anzahl von isothermischen Linien primärer Kristallisation zu gewinnen, die dazu dienen können, die entsprechenden Isothermenflächen zu zeichnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 206 bis 211. 20/8. 1911. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

G. ter Gazarian, *Über eine allgemeine Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper: Anwendung auf die Dichten.* Nach früheren Unterss. (Journ. de Chim. physique 4. 140; 7. 273; C. 1906. II. 105; 1909. II. 970) lassen sich die D.D. zweier homologer Stoffe durch die Formel $d = \delta + n\alpha$ in Beziehung setzen, wo d und δ die D.D. der beiden Stoffe bei Temp. sind, die von ihren entsprechenden kritischen Temp. um n Grad entfernt sind. α ist eine Konstante. Formeln von demselben Typus bewährten sich auch bei der Vergleichung anderer Eigenschaften von Stoffen, so für die innere Reibung, die Höhe des capillaren Anstieges, den geradlinigen Durchmesser nach CAILLETET-MATHIAS, die latente Verdampfungswärme. Man kann also wohl folgendes allgemeine Gesetz aufstellen: *Die Verhältnisse der Zahlen, welche irgend eine Eigenschaft irgend zweier Stoffe bei Temp. darstellen, die gleichviel von den entsprechenden kritischen Temp. entfernt sind, ändern sich geradlinig mit der Temp.* Ist also S_1 der Zahlenwert einer Eigenschaft eines Stoffes mit der kritischen Temp. T_1 bei der Temp. t_1 , und S'_1 der Wert derselben Eigenschaft eines anderen Stoffes mit der kritischen Temp. T'_1 bei der Temp. t'_1 , und setzt man $\frac{S'_1}{S_1} = Q_1$, und entsprechend $\frac{S'_2}{S_2} = Q_2$, $\frac{S'_n}{S_n} = Q_n$, so muß sein $Q_n = Q_1 + c(t'_n - t'_1)$, wo c eine Konstante ist.

Diese allgemeine Beziehung wird auf die D.D. einiger Stoffe angewendet. Wenn R das Verhältnis der D.D. bei analogen Temp. ist, so ergibt sich das Bild in nachstehender Tabelle.

Analoge Temperaturen				R beob.	R berechn.
NH ₃	0°	Pentan	64,9°	1,1013	1,1013
"	40°	"	104,9°	1,0947	1,0941
"	80°	"	144,9°	1,0855	1,0869
CO	-205°	"	131,7°	1,7362	1,7352
"	-195°	"	141,7°	1,7107	1,7114
"	-185°	"	151,7°	1,6885	1,6876
C ₆ H ₆	100°	"	8,7°	1,2439	1,2436
"	160°	"	68,7°	1,2483	1,2490
"	220°	"	128,7°	1,2563	1,2544
CH ₃ COOH	130°	"	5,6°	1,4403	1,4395
"	200°	"	75,6°	1,4551	1,4556
"	270°	"	145,6°	1,4715	1,4717.

Die kritischen Temp. des Pentans, Ammoniaks, CO, C₆H₆ und der Essigsäure sind zu 197,2°, 132,3°, -139,5°, 288,5° und 321,6° angenommen worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 871—74. [6/11.* 1911.]) MEYER.

Albert Colson, *Die Theorie der Lösungen und die Auflösungs Wärmen*. Nach früheren Veröffentlichungen des Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 719; C. 1911. II. 1895) sind die Moleküle eines Stoffes im gelösten und im gasförmigen Zustande nicht identisch. Vielmehr ist das gelöste Molekül polymolekular und soll nun als *Dissolekül* bezeichnet werden. Zur Unterstützung dieser Ansicht wird weiter ausgeführt, daß ein Dissolekül und ein Gasmolekül bei völliger Identität dieselbe Arbeit zur Auflösung und Vergasung beanspruchen, daß sich dann also die Auflösungs- und die Kondensationswärme entsprechen müssen. Dieser Forderung entsprechen aber nur solche Verbb., welche im gasförmigen Zustande polymerisiert sind, wie Ameisen- u. Essigsäure. Der Unterschied der Auflösungs- u. Verdampfungswärme ist hier nach BERTHELOT verschwindend klein. Demnach müssen bei diesen Stoffen auch die Dissoleküle polymerisiert sein, und zwar sind sie bimolekular. In den anderen Fällen, in denen also die gasförmigen Moleküle und die Dissoleküle nicht identisch sind, unterscheiden sich die Verdampfungs- und Auflösungs Wärmen noch durch die Energieänderung, die bei der B. der Dissoleküle aus den einfacheren Gasmolekülen auftritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 812—14. [30/10.* 1911.])

MEYER.

Michael Rószá, *Affinitätswirkungen beim Lösungsvorgang*. Im Anschluß an JONES (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 419; C. 94. I. 455. 853) verwendet Vf. die kryoskopische Methode, um Molekularverbb. zwischen 2 Fl. nachzuweisen. Wird zur Lsg. eines Stoffes *A* in einem Lösungsmittel *B* ein dritter Stoff *C* gesetzt, der in reinem *B* nicht l., aber mit *A* mischbar ist, so wird der Gefrierpunkt der Lsg. von *A* in *B* durch diesen Zusatz erhöht werden, falls *A* und *C* Molekularverbb. miteinander eingehen, die im Molekül mehr Molekeln von *A* enthalten als dem Mol.-Gew. von *A* in *B* entspricht. Um dies festzustellen, hat der Vf. folgende Systeme kryoskopisch untersucht: zunächst die binären Systeme: *Benzol-Alkohol*, *Benzol-Phenol*, *Benzol-Essigsäure*, *W.-Alkohol*, *Phenol-W.*, *Essigsäure-W.*, und hat dann die Gefrierpunktsänderung bestimmt, die bei Zusatz von *W.* zu Gemischen von *Benzol-Alkohol*, *Benzol-Phenol* und *Benzol-Essigsäure* eintreten. Stets rief der Zusatz von *W.* eine Erhöhung des Gefrierpunktes hervor, wodurch die starke Molekularassoziation zwischen *W.* einerseits u. *A.*, *Phenol* u. *Essigsäure* andererseits bewiesen wird. Ebenso wie *W.* wirkt der Zusatz von *Glycerin* und *Milchsäure* zu *Benzol-*

Alkoholgemischen u. der Zusatz von *Zinnchlorür* zu Essigsäure-W.-Gemischen. Es scheint also kein Zweifel darüber möglich zu sein, daß auch bei verdünnten Lsgg. gegenseitige Affinitätswrkgg. zwischen Lsgg. und gelösten Stoffen auftreten. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 934—38. 1/11. 1911.) SACKUR.

F. E. Bartell, *Die Durchlässigkeit von Porzellan und Kupferferrocyanidmembranen*. Um die Durchlässigkeit von Membranen zu prüfen, hatte S. L. BIGELOW (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1675; C. 1908. I. 1132) W. unter verschiedenen Drucken durch ein Membranhäutchen hindurchgepreßt, das in eine Capillare gespannt war. Die hindurchgepreßte Menge Fl. wurde am Fortschreiten des Meniscus gemessen, woraus sich dann die Durchlässigkeit ergab, d. h. die Anzahl cmm W., die pro Minute durch 1 qcm der Membran hindurchgehen. Vf. hat die BIGELOW'schen Verss. wiederholt und durch Anwendung von Drucken bis 5885,7 mm erweitert, wobei ein etwas modifizierter App. nach BIGELOW angewendet wurde. Es wurden zuerst Porzellanplättchen aus unglasiertem Porzellan von 4,5 mm Dicke u. 30 mm Durchmesser als Membranen verwendet. Der äußere Teil dieser Platten war glasiert, so daß das W. nur durch den mittleren Teil passieren konnte. Aus den angewendeten Drucken P u. der in der Zeiteinheit hindurchgepreßten Wassermenge Q ergab sich, daß Q/P bei konstanter Temp. annähernd konstant ist, daß also das *Poiseuillesche Gesetz* für den Durchtritt von Fl. durch Capillaren auch hier gilt. Ein kleiner Abfall des Verhältnisses Q/P ist darauf zurückzuführen, daß die Poren des Porzellans durch unlösliches Material verstopft werden, das mechanisch von der Platte abgebrochen und von dem W. weitergeführt wird.

Bei konstantem Druck und verschiedenen Temp. ändert sich die durch die Porzellanplatte hindurchgepreßte Menge des W., weil sich die POISEUILLESche Konstante K mit der Temp. ändert: $K = K_0 (1 + 0,03368 \cdot t + 0,000221 t^2)$. Es muß dann die bei einer Temp. t hindurchgepreßte Menge W. Q die Beziehung:

$$\frac{Q}{1 + 0,03368 \cdot t + 0,000221 \cdot t^2} = K_0 \cdot C$$

ergeben, wo C eine Konstante ist. Verss. zwischen 18 u. 78° ergaben bei konstantem Drucke eine geringe Abnahme des Prod. $K_0 \cdot C$. Andere Verss. zwischen 22 u. 70° ergaben dann recht gute Konstanz, so daß das POISEUILLESche Gesetz auch unter diesen Versuchsbedingungen gültig ist. Ebenso wie auf Porzellanplatten konnte das POISEUILLESche Gesetz auch auf Ferrocyanokupfermembranen angewendet werden, die in den Porzellanplatten erzeugt worden waren. (Journ. of Physical. Chem. 15. 659—74. Oktober. [April] 1911. Univ. Michigan.) MEYER.

W. P. Jorissen und H. W. Woudstra, *Über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Kolloide*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] A. 1911. 43—50. — C. 1910. II. 1795.) LEIMBACH.

G. Gehlhoff, *Elektrizitätslehre I*. Bericht über Fortschritte von Januar bis Juni 1911 (Joule'sche Wärme, Elektrizitätsleitung in festen Körpern u. Fl., Leitfähigkeit von Metalldämpfen, elektrische Eigenschaften von Edelgasen, Funkenpotentiale, Erscheinungen in GEISZLERSchen Röhren, Ionen und Elektronen, Lichtelektrische Erscheinungen, Best. der elektrischen Elementarladung, Kanal-, Röntgen- und Sekundärstrahlen). (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 309 bis 318. 1/11. 1911.) BLOCH.

R. T. Glazebrook, W. R. Bousfield und F. E. Smith, *Der Wärmeeffekt der Ströme bei genauen Messungen elektrischer Widerstände*. Zahlreiche Messungen geben

den Vf. Anlaß, die Wichtigkeit der Berücksichtigung der Wärmewirkung beim Durchgang von Strömen durch Metalldrähte (Fe, Pt, Cu, Al, Ni, Ag) für Präzisionsmessungen zu betonen. In Drähten, die von Seide und Schellack umgeben sind, ist der Wärmeeffekt größer als in unbesponnenen. Auf Einzelheiten kann im Referat nicht eingegangen werden. — In einem Anhang kommt W. B. Bousfield zu dem Ergebnis, daß die Wärmeabgabe eines runden, in Berührung mit einer kühlenden Fl. befindlichen Drahtes unter sonst gleichen Bedingungen der umgekehrten Quadratwurzel des Radius proportional ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 541—56. 18/10. [29/7.] 1911. National Physical Laboratory.) BUGGE.

F. Haber und J. Zawadzki, *Über die Polarisierbarkeit fester Elektrolyte. (Ein Beitrag zu den Grundlagen der Passivitätslehre.)* Verss. mit AgCl, AgBr, AgJ haben gezeigt, daß feste Silbersalze an einer Silberanode eine mit fallender Temp. stark zunehmende Polarisierbarkeit besitzen. Im Falle des Silbersulfats bei der Temp. der festen CO₂ geht sie so weit, daß sich die Ag-Anode wie eine solche aus Pt oder Graphit verhält. An der Anode entsteht vielleicht überschwefelsaures Ag. Man muß schließen, daß der Übergang des Stromes vom festen Elektrolyten zur Anode lediglich unter Abführung von Elektronen unter Entstehung oxydierender Stoffe bewirkt wird. Diese Oxydationsmittel (Silberpersulfat oder Halogen) greifen dann in sekundärer durch starke Abkühlung lähmbarer Rk. das metallische Ag an. Dieser Mechanismus des Stromdurchganges ist vollkommen übereinstimmend mit demjenigen, den wir bei der unselbständigen Strömung in Gasen beobachten, und der Schluß liegt nahe, daß bei wss. Lsgg. und Schmelzen, also allgemein beim Übertritt des Stromes aus einem Elektrolyten in eine Anode, das gleiche gilt. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 228—43. 1/11. [1/8.] 1911. Karlsruhe i/B. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. der Technischen Hochschule.) LEIMBACH.

Eugène Fouard, *Die Osmometrie von Salzlösungen und die Ionentheorie von Arrhenius.* (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 756; C. 1911. II. 2.) Nach der Hypothese vom Zerfall der gelösten Salze in Ionen enthält die Lsg. eines Mol.-Grammes Salz mehr als ein Mol.-Gramm kinetisch-aktiven Stoff, so daß die hieraus sich ergebenden Mol.-Geww. kleiner als die berechneten sein müssen. Diese Folgerung konnte bisher auf osmotischem Wege nicht bewiesen werden. Es wurden daher in dem früher beschriebenen Osmometer (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 519; C. 1911. I. 1340) die osmotischen Drucke von KCl, CuSO₄, BaCl₂ u. K₂SO₄ gemessen. Für die Mol.-Geww. der ersten drei Salze berechnen sich hieraus viel zu große Werte, K₂SO₄ gibt bei größeren Verdünnungen die theoretischen Werte. Vf. glaubt, daß auch die PFEFFERSchen osmotischen Messungen am KNO₃ mit den Folgerungen der Hypothese von ARRHENIUS nicht übereinstimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 769—72. [25/10.* 1911.]) MEYER.

Augusto Righi, *Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Stromstärke in verdünnter Luft.* (Vgl. Le Radium 8. 196; C. 1911. II. 506; Physikal. Ztschr. 12. 424; C. 1911. II. 507). Magnetokathodenstrahlen mit ihren charakteristischen Eigenschaften treten nur zwischen zwei kritischen Werten der magnetischen Feldstärke auf. Vf. verfolgt Stromstärke i u. Spannung V zwischen den Elektroden mit wachsender Intensität des Magnetfeldes. Den kritischen Werten entsprechen plötzliche Änderungen von i und V , die bei Stromstärke u. Spannung in entgegengesetztem Sinne stattfinden, so daß die Kurven beider Größen als Funktionen der Feldstärke geradezu als Spiegelbilder voneinander erscheinen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 167—70. 20/8.; Le Radium 8. 415—16. November 1911.) BYK.

R. D. Kleeman, *Über die Natur und die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gase*. Gewöhnlich wird bei Unterss. über die Natur und die Bewegung eines Ions in einem Gase vorausgesetzt, daß die Natur des Ions sich mit der Temp. ändert, bei konstanter Temp. aber konstant bleibt. Die unter dieser Voraussetzung abgeleiteten Formeln für die Geschwindigkeit eines Ions in einem Gase sind aber, da die erwähnten Voraussetzungen nicht den Tatsachen entsprechen, unrichtig. Es ist daher wünschenswert, die mittlere Geschwindigkeit u. andere Eigenschaften eines Ions zu untersuchen, dessen Natur sich fortgesetzt ändert. Die diesbezüglichen Ableitungen lassen sich im Auszug nicht wiedergeben. Erwähnt sei, daß die Gleichung für die Geschwindigkeit eines stabilen Ions lehrt, daß bei konstant gehaltener Temp. die Geschwindigkeit sich umgekehrt mit dem Druck ändert, bei konstant gehaltener Dichte des Gases also die Geschwindigkeit von der Temp. unabhängig ist. (Physikal. Ztschr. 12. 900—8. 1/11. [14/8.] 1911.) BUGGE.

Eitner, *Die in Deutschland gebräuchlichen photometrischen Methoden*. I. Die Messung der Lichtstärke. II. Die Messung der Beleuchtung. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 1049—51. 28/10. Karlsruhe. Bericht an den III. Kongreß der Internationalen Lichtmeßkommission in Zürich 1911.) LEIMBACH.

Chr. Winther, *Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit*. II. (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 229; C. 1911. I. 1104.) Vf. verteidigt seine früheren Aufstellungen gegen Einwände von F. WEIGERT (S. 1196). Seine Ausführungen beziehen sich nur auf Oxydations-Reduktionsprozesse. Unter Oxydation versteht Vf. die Abgabe negativer Elektronen. Die von ihm aufgenommene Theorie der primären Elektronenabscheidung steht nicht im Widerspruch mit der von WEIGERT über die Reaktionskerne, sondern beide ergänzen einander. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 209—11. November. [August.] Kopenhagen.) BYK.

S. Curie, *Über die Änderung der Aktivität mehrerer radioaktiver Substanzen mit der Zeit*. Uran. Die Radioaktivität einer Schicht von fein pulverisiertem schwarzem *Uranoxyd*, die seit 4 Jahren beobachtet wurde, zeigte im Laufe dieser Zeit keine nennenswerten Änderungen; die Differenzen waren für die Einzelmessungen im allgemeinen kleiner als 2%, für die Mittel der Jahreswerte kleiner als 0,5%. — Radium. Seit 20 Monaten ausgeführte Messungen der durchdringenden Strahlung eines von Ra D, E, F und Radiumemanation befreiten Radiumpräparates ließen ein langsames Anwachsen der Aktivität (um 4%) erkennen. Dieses Anwachsen ist wahrscheinlich auf die allmähliche B. von Ra E zurückzuführen. — Aktinium. Die Messungen der durchdringenden Strahlung von Aktinium ergaben seit etwa 3 Jahren eine ziemlich bedeutende Abnahme (10%) der Strahlungsintensität. Da ein Salz vorlag, das sein radioaktives Gleichgewicht erreicht hatte, scheint es nicht, daß Radioaktinium oder Aktinium X in Betracht kommen. Man muß daher entweder annehmen, daß zwischen dem Aktinium und dem Radioaktinium eine Substanz von langer Lebensdauer existiert, die durchdringende Strahlen aussendet und sich in dem untersuchten Prod. in größerer Menge vorfinden könnte, oder es wäre möglich, daß das Aktinium nicht, wie bisher angenommen wurde, eine lange Lebensdauer besäße, sondern mit relativ großer Geschwindigkeit zerfiel. Nach den vorliegenden Beobachtungen käme dem Aktinium eine mittlere Lebensdauer von ca. 30 Jahren zu.

Radium D. Das von Ra E und Ra F befreite Radium D wurde in bezug auf die Änderung seiner α - und (schwachen) β -Strahlung untersucht. Die durchdringende Strahlung erreichte nach einem Monat einen konstanten Wert. Das

Gesetz, nach dem die Zunahme erfolgte, ergab für das Radium E eine Periode von 4,7 Tagen. Die Strahlung erreichte ihr Maximum in 2 Jahren. Während des dritten Jahres blieben α - und β -Strahlung merklich konstant. Die Beobachtungen während des fünften Jahres ließen eine regelmäßige Abnahme der α -Strahlung erkennen. Wenn auch ein sicherer Schluß hieraus bezüglich der Periode des Ra D noch nicht möglich ist, so läßt sich doch annehmen, daß dem Ra D eine Periode von 17 Jahren und eine mittlere Lebensdauer von ca. 25 Jahren zukommt. Was die β -Strahlung anbetrifft, so sind die Messungen hier nicht genau genug, um sichere Folgerungen zuzulassen; die Abnahme der Strahlung erfolgt etwas langsamer als man erwarten sollte. (Le Radium 8. 353—54. Okt. [27/8.] 1911.) BUGGE.

S. Curie, *Über die Verteilung der Emissionsintervalle der α -Teilchen des Poloniums*. Die Zeitintervalle, welche die Momente der Emission zweier aufeinanderfolgender α -Teilchen aus Polonium voneinander trennen, können mittels einer automatischen Registriermethode genau gemessen werden. Die Verfasserin hat durch Unters. von 1080 solcher Intervalle ermittelt, in welcher Weise die Zahl n der Intervalle zwischen den Zeiten t u. $t + \Theta$ (Θ = ein bestimmtes Intervall von möglichst geringer Größe) mit der Zeit t variiert. Es ergab sich, daß die Änderung von n nach einem Exponentialgesetz in der Weise erfolgt, daß $n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ ist, worin τ das mittlere Intervall bezeichnet und $\frac{n_0}{\Theta} = \frac{N}{\tau}$ und N die Gesamtzahl der Intervalle ist. Dieses Gesetz ist dasselbe wie das von MARSDEN u. BARRATT (Proceedings of the Phys. Soc. of London 23. 367) gefundene. (Le Radium 8. 354 bis 356. Oktober. [27/8.] 1911.) BUGGE.

A. Cotton, *Die Ritzsche Theorie des Zeemaneffektes*. (Vgl. Le Radium 8. 33; C. 1911. I. 1343.) In den von der Schweizer Gesellschaft für Physik veröffentlichten Gesammelten Werken von W. RITZ findet sich eine Abhandlung über magnetische Atomfelder und Serienspektren, in der u. a. eine bisher kaum bekannt gewordene Theorie des Zeemaneffektes gegeben wird. Der Vf. diskutiert diese Theorie und wendet sie mit einigen Modifikationen auf die magnetischen Veränderungen der Natriumlinien an. Die von RITZ aufgestellten Hypothesen (im wesentlichen handelt es sich um Rotationsbewegungen des Atoms, bzw. eines Teiles des Atoms im magnetischen Felde) lassen sich kurz nicht im Referat wiedergeben. (Le Radium 8. 363—73. Oktober. [12/8.] 1911. École Norm. Sup. Lab. de Phys.) BUGGE.

J. Meunier, *Über die Bedingungen zur Erzielung des Swanschen Spektrums und über die Schlußfolgerungen hieraus hinsichtlich der Kometen, welche dieses Spektrum besitzen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1760; C. 1911. II. 342.) Das SWANSCHES Spektrum ist in der Hauptsache ein Spektrum der Oxydation und der explosiven Verbrennung. Beobachtet man den inneren grünlichblauen Kegel einer Bunsenflamme bei stark geöffneter Luftzufuhr, so sieht man, wie die Spitze des Kegels in das Innere des Brenners herabzusinken sucht und durch den nach oben gerichteten Gasstrom wieder heraufgeschnellt wird. Die Spitze scheint also in einer Höhe von einigen mm zu tanzen. Durch Aufsetzen eines gläsernen Kamins und Verkleinerung der Gasausströmöffnung bei gleichbleibendem Luftzutritt läßt sich diese oszillierende Bewegung nach Wunsch verlängern. Im Inneren des Brenners bilden sich demnach Gemische mit weniger als 30% Gasgehalt, welche explosiv sind und sich unter Detonation entzünden, deren Flamme aber nicht mehr

in den Brenner herabsinkt. Mit der Abnahme des Gasgehaltes steigt, wie Vf. bereits l. c. erwähnt hat, die Entflammungsgeschwindigkeit.

Diese grünlichblaue Explosionsflamme gibt in ihrer ganzen Länge das SWANsche Spektrum, während die äußere blaue Flamme des Bunsenbrenners kein einziges Band, sondern ein kontinuierliches bläuliches Spektrum liefert. — Schmilzt man an den gläsernen Kamin eine zweite, kleinere Röhre schräg oder im rechten Winkel an u. bringt eine kleine Flamme an eine der beiden Öffnungen, so erfolgt eine Explosion; eine blaßblaue Flamme tritt aus der anderen Öffnung heraus und zeigt dort eine ganze Reihe von Anschwellungen u. Zusammenziehungen, wie man sie an den Mündungen der Feuerwaffen beobachtet. Auch diese Flamme zeigt, wenn auch blasser als die oben erwähnte, das SWANsche Spektrum.

Das Auftreten des SWANschen Spektrums bei den Kometen läßt also auf die Ggw. von O in diesen Sternen schließen. Dieses Spektrum entsteht auch hier infolge der B. explosiver Gasgemische. — Am Grunde der Schmetterlingsbrenner beobachtet man häufig Linien, welche dadurch zustande kommen, daß die Luft beim Eindringen in die Flamme kleine Teilchen und Schichten der umgebenden Atmosphäre mitreißt, welche die Linien des Na, ebenso, wenn auch weniger deutlich, diejenigen des Ca u. K hervorruft. Auf analoge Erscheinungen sind diese Linien bei den Kometen zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 863—65. [6/11.* 1911.])

DÜSTERBEHN.

A. Eucken, *Wärme II. Kinetik*. Bericht über Veröffentlichungen bis August 1911. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 319—28. 1/11. 1911.)

BLOCH.

R. J. Strutt, *Die Flamme des in Stickstoff brennenden Bogens*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 219; C. 1911. II. 346.) Wird ein RUHMKORFFscher App. oder ein anderer Hochspannungstransformator mit Wechselstrom im Primärkreis betrieben, so erhält man zwischen den Sekundärpolen (die am besten aus Platin bestehen) in Luft einen Bogen, der von einer gelbgrünen Flamme umgeben ist; die bei gewöhnlichem Druck wenig sichtbare Flamme nimmt an Deutlichkeit und Ausdehnung zu, wenn man den Druck der Luft verringert. Je mehr der Druck abnimmt, desto mehr ähnelt diese Flammenercheinung dem bekannten, in GEISSLERSchen Röhren auftretenden „Nachglimmen“ (nicht zu verwechseln mit der früher beschriebenen, auf „aktiven Stickstoff“ zurückzuführenden Luminescenzerscheinung). Da nachgewiesen werden konnte, daß dies Nachleuchten durch die weitere Oxydation der Stickoxyde durch Ozon verursacht wird, darf man annehmen, daß die gleiche Ursache der gelbgrünen Flammenercheinung zugrunde liegt. Der Bogen produziert Ozon u. Stickoxyde, und beide Substanzen reagieren chemisch in der Umgebung des Bogens miteinander. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 533—36. 18/10. [12/7.] 1911. South Kensington. Imp. Coll. of Science.)

BUGGE.

W. P. Jorissen und N. H. Siewertsz van Reesema, *Über das Erlöschen von Flammen*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] A. 1911. 15—23. — C. 1910. II. 276.)

LEIMBACH.

W. P. Jorissen, *Einige Bemerkungen über die Hydratationswärme*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] A. 1911. 24—42. — C. 1910. II. 1187.)

LEIMBACH.

Albert Kreider, *Einige Vorlesungsversuche in elementarer Physik*. Es wird eine galvanische Demonstrationszelle beschrieben, die sich leicht herstellen und den wesentlichen Aufbau, die chemische Wrkg. u. Spannung verschiedener Typen von

Zellen, sowie die Methoden der Depolarisation darlegen läßt. Ferner wird eine Apparatur zur *Demonstration des Boyleschen Gesetzes* angegeben. Einzelheiten in der Herst. der beiden App. müssen im Original nachgesehen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 329—34. November [10. August] 1911. Sloane Physic. Lab. YALE Univ.) MEYER.

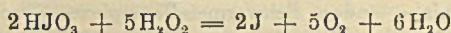
Anorganische Chemie.

Fritz Ephraim, *Chemische Komplexverbindungen*. Bericht über Fortschritte vom 1. Juli 1910 bis 1. Juli 1911 mit Vorbemerkung über den Begriff des Gebietes der komplexen Verbb. (Polymerisation, Nachweis von Komplexen, B. und Umsetzung, Metallammoniak, andere Schwermetallkomplexe, Nitro- und Nitroverbb., Halogenosalze, Polysäuren). (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 341—58. 1/11. 1911.) BLOCH.

A. Besson, *Über die Bildung von Wasserstoffsperoxyd unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen*. Vf. hat die Verss. von FRANZ FISCHER und O. RINGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 945; C. 1908. I. 1666) und KERNBAUM (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 319; C. 1910. II. 862) wiederholt, dabei aber Bedingungen gewählt, welche den natürlichen Verhältnissen möglichst nahe kamen. Insbesondere fanden die elektrischen Entladungen bei einer einige Grade unter 0 liegenden Temp. und unter vermindertem Druck statt, Verhältnisse, wie sie in großen Höhen herrschen. Die Resultate waren folgende. Mit Wasserdampf allein wurde unter Drucken, welche zwischen Atmosphärendruck u. 30 mm schwankten, niemals die B. von H_2O_2 beobachtet. Als Reagens diente CrO_3 in stark verd. Lsg. Man bringt die fragliche Fl. in ein Reagensglas und läßt mit Hilfe einer Pipette einige Tropfen der CrO_3 -Lsg. an der Glaswandung herablaufen; die blaue Färbung entwickelt sich an der Berührungsfläche der beiden Fl., verschwindet aber häufig bereits beim Schütteln wieder. Färbungen mit stärkehaltiger KJ-Lsg. treten in der Regel nach einer gewissen Zeit ein, sind aber auf die B. von etwas Ozon zurückzuführen. Eine B. von H_2O_2 war dagegen deutlich wahrnehmbar, wenn Wasserdampf in Ggw. von O unter Drucken von 770—385 mm den elektrischen Entladungen ausgesetzt wurde. Bei Verwendung von Luft an Stelle von O waren die positiven Resultate wegen der gleichzeitigen B. von gewissen Stickstoffsauerstoffverbb., welche das H_2O_2 zers., weniger konstant; immerhin konnte bei genügend großem Überschuß an Luft und genügend rascher Zirkulation die B. von H_2O_2 auch hier nachgewiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 877—79. [6/11.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

V. Anger, *Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf die Sauerstoffverbindungen des Jods*. (Vgl. TANATAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1013; C. 99. I. 1100, und PÉCHARD, C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1201; C. 99. I. 1234.) Bei einer Nachprüfung der Verss. von TANATAR & PÉCHARD unter abgeänderten Arbeitsbedingungen erhielt Vf. folgende Resultate. Die neutralen Alkaliperjodate werden in Übereinstimmung mit den Angaben von TANATAR u. PÉCHARD durch H_2O_2 zu den korrespondierenden Jodaten reduziert. — Das basische Natriumperjodat wird durch H_2O_2 sehr langsam, das Dikaliumperjodat etwas rascher reduziert; in beiden Fällen ist die O-Entw. infolge der katalytischen Einw. des NaOH, bzw. KOH eine größere als sich aus der Reduktionsgleichung ergibt. — Perjodsäure wird in 0,2%ig. Lsg. durch 3%ig. H_2O_2 augenblicklich unter Entw. der berechneten Menge O und Abscheidung einer Spur freien Jods reduziert. Arbeitet man dagegen in konz.

Lsg. in Ggw. eines großen Überschusses von 30%ig. H_2O_2 , so scheidet sich zunächst eine beträchtliche Menge freien Jods ab, welche aber im Laufe einiger Min. zu HJO_3 oxydiert wird. — Eine gesättigte Lsg. von Natriumjodat wird durch 3%ig. H_2O_2 anfänglich sehr langsam, nach und nach aber infolge der katalytischen Wrkg. des gebildeten NaJ rascher unter O-Entw. zers. — In der Siedehitze werden Lsgg. von Jodsäure jeder Konzentration in Ggw. von überschüssigem H_2O_2 unter Abscheidung von Jod, welches sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, völlig zers. In der Kälte werden Jodsäurelsgg., welche nicht mehr als 0,6% HJO_3 enthalten, durch H_2O_2 jeglicher Konzentration innerhalb kürzerer oder längerer Zeit völlig unter Abscheidung des Jods zers. Lsgg. von mehr als 0,8% HJO_3 zers. das H_2O_2 , je nach dessen Konzentration, mehr oder weniger rasch, wobei die Fl. farblos bleibt. Die HJO_3 wird nämlich langsam gemäß der Gleichung:



zers., während das gebildete Jod gleichzeitig durch eine umgekehrte, rascher verlaufende Rk.: $2\text{J} + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HJO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ oxydiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1005—7. [20/11.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

C. Porlezza, *Beitrag zur Kenntnis des zweiten Spektrums des Wasserstoffs II.* (Vgl. C. PORLEZZA u. G. NORZI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 819; C. 1911. II. 1203.) Die Resultate der früheren Arbeit werden durch genauere Messungen innerhalb des damals untersuchten Spektralgebietes u. durch Ausdehnung auf das Gebiet der Wellen länger als H_α u. kürzer als H_ϵ ergänzt. Im Rot jenseits H_α erscheinen nur schwache Linien, die ohne Abschirmung beobachtet werden mußten. Trotzdem hält Vf. Täuschungen durch Linien des ultravioletten Spektrums zweiter Ordnung, die sich bei dem benutzten Gitterspektrographen über das Rot überlagern könnten, für ausgeschlossen, da in dem in Betracht kommenden Ultraviolett nur eine Linie existiert. Die Resultate sind wieder in Tabellenform dargestellt.

In einem *Nachtrag* setzt sich Vf. mit einer während des Druckes erschienenen Arbeit von F. CROZE (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1574; C. 1911. II. 264) über das zweite Wasserstoffspektrum im äußersten Rot auseinander. Es bestehen zahlreiche Widersprüche zwischen den beiderseitigen Beobachtungen. Namentlich erscheinen PORLEZZA die Intensitäten der von F. CROZE gemessenen Linien auffällig groß. Als Grund für die Abweichungen kommen hauptsächlich Verunreinigungen, die er bei CROZE vermutet, in Betracht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 176—83. 20/8. 1911. Pisa. Lab. für allgemeine Chemie an der Univ.) БУК.

P. Walden, *Zur Geschichte der kolloiden Kieselsäure.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 6. 233; C. 1910. I. 2064.) TORBERN BERGMANN (1779) hat ebenfalls Vorgänger gehabt: J. C. F. MEYER (1775), A. BAUMÉ (1773) und JOH. HEINR. POTT (1746). Vf. teilt die Beobachtungen derselben im Auszug mit. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 145—46. Okt. [4/10.] 1911. Riga.) GROSCHUFF.

N. Pappadà, *Über die Koagulation und Gelatinierung der Kieselsäure.* (Vgl. PAPPADÀ u. SADOWSKI, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 6. 292, C. 1910. II. 281; ferner PAPPADÀ, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 136; C. 1911. II. 1785.) Vf. gibt zunächst eine zusammenfassende Darst. der bisherigen Ergebnisse und teilt dann weitere Verss. mit. Durch Lsgg. nicht dissoziierter, organ. Stoffe (Rohrzucker, Milchzucker, Glucose, A.) wird keine Gelatinierung hervorgerufen, u. zwar weder bei gleichförmiger Vermischung, noch bei langsamer Diffusion. Die Moleküle undissoziierter organ. Stoffe können nicht in die Capillaren der kolloiden Teilchen eintreten, weil sie keinerlei Neutralisation elektrischer Ladungen bewirken

können, u. können daher das Kolloid nicht in Gelatine überführen. Bei Salzlsgg. dagegen drängt der Unterschied zwischen den osmotischen Drucken, der sich um die kolloiden Membranen herum bildet, das W. in die SiO_2 hinein. Das W. kann aber nur eindringen, indem die elektrische Ladung des Kolloids vom diffundierenden Kation neutralisiert wird. Nach dem Eindringen des W. stellt sich infolge der Berührung der Oberfläche der Capillaren mit W. die elektrische Doppelschicht wieder her (mizellares W. nach VAN BEMMELEN); bei langsamer Diffusion erfolgt ungleichmäßige, beim Umschütteln dagegen gleichmäßige Gelatinierung. In Ggw. eines Elektrolyten beeinflusst auch ein organischer, nicht dissoziierter Stoff die Gelatinierung; wenn man die Kolloidlsg. mit Elektrolytlsg. mischt u. die Lsg. des organ. Stoffes diffundieren läßt, ist die Gelatinierung ungleichmäßig. Es folgt daraus, daß die Diffusion der organischen Moleküle (Rohrzucker) in die Kolloidlsg. einen großen Einfluß auf das Eindringen des W. in die Capillarräume ausübt, falls die elektrische Doppelschicht durch die Ggw. eines Elektrolyten neutralisiert wird; die „Gelatinierung“ rührt daher von den Differenzen der osmotischen Drucke her, die sich in der Umgebung der halbdurchlässigen kolloiden Teilchen ausbilden.

Kieselsäure und Eisenhydroxyd koagulieren einander, eine Gelatinierung findet niemals statt, da das Eisenhydroxyd zwar die Eigenschaft hat, die elektrische Doppelschicht zu neutralisieren, aber nicht, Wasseraufnahme in die Capillaren zu bewirken. Die elektrischen Ladungen der beiden Kolloide verhalten sich in gleichen Mengen äquimolekularer Lsgg. zueinander wie die entsprechenden Wertigkeiten des Si und Fe. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 164—75. Okt. [18/6.] 1911. Cremona. Chem. Lab. d. techn. Inst.)

GROSCHUFF.

Charles A. Peters, *Die Elektrolyse von Natriumchlorid mit der Quecksilberkathode*. Es wurden die elektrolytische Zersetzung einer Natriumchloridlsg. zwischen einer Silberanode, die das Chlor aufnehmen sollte, und einer Quecksilberkathode zur Aufnahme des Na eingehend untersucht. Der App. bestand nach HILDEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 451) aus einem Becherglas ohne Boden, das in einer weiteren Krystallisierschale stand. In diesen App. wurden ungefähr 2 kg Hg gegeben, so daß der untere Rand des Becherglases 6—8 mm tief eintauchte. Die Stromzuführung zum Hg erfolgte durch einen Nickeldraht, der sich im äußeren Raume über dem Hg befand u. mit diesem durch drei Drähte verbunden war. Die innere Zelle wurde mit 50 ccm einer 0,1-n. NaCl-Lsg., die äußere mit 70—80 ccm H_2O und 1 ccm gesättigter NaCl-Lsg. gefüllt. Als Anode diente ein versilbertes Platindrahtnetz oder ein Silberdrahtnetz in Scheibenform, das in schnelle Umdrehungen versetzt wurde. Am günstigsten war die Elektrolyse, wenn sich die Anode 6—10 mm über der Hg-Oberfläche befand und ursprünglich mit 1,2—1,5 Amp. Stromstärke gearbeitet wurde. Nach 18—20 Min. ist die Abscheidung des Cl und des Na beendet. Wenn die mit AgCl bedeckte Anode zur Wägung gebracht werden soll, müssen verschiedene Versuchsbedingungen genau eingehalten werden, da das Gewicht des entstandenen AgCl von der Zers. u. von der Aufnahme von Gasen während des Trocknens beeinflusst wird. Es wird empfohlen, die Anode bis dicht unter die Schmelztemp. des AgCl zu erhitzen, um nebenbei entstandenes Ag_2O zu zers., und dann die Temp. bis zum Schmelzen des AgCl zu steigern. Bemerkenswert ist, daß während der Elektrolyse Ag von der Anode zur Hg-Kathode übergeführt wird. Indessen können die übergeführten Ag-Mengen im allgemeinen vernachlässigt werden. Ferner reagiert die Fl. in der inneren Zelle schon kurz nach dem Beginn der Elektrolyse alkal. u. enthält NaOH. Um die chlorierte Silberanode wiederholt benutzen zu können, wird empfohlen, sie bei ungefähr 500° in einem Wasserstoffstrom 20 Min. lang zu erhitzen. (Amer.

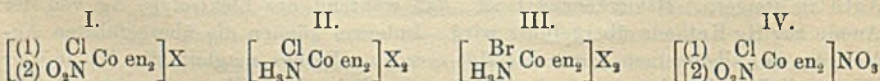
Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 365—85. November 1911. Kent. Chem. Lab. YALE Univ.) MEYER.

Charles A. Peters, *Die Reaktionen im System Nickel oder Platin, Quecksilber und Natriumchlorid.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Läßt man eine NaCl-Lsg. über Quecksilber längere Zeit so stehen, daß ein Ni-Draht mit beiden Fll. in Berührung ist, so bildet sich an dem Ni-Draht allmählich *Nickelhydroxyd* von scheinbar kristallinischem Charakter, mit Gasblasen vermischt. Zugleich tritt in der Lsg. NaOH auf. Nimmt man an Stelle des Ni-Drahtes einen Pt-Draht, so wird neben dem NaOH etwas *Kalomel* gebildet. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 386—87. November 1911. Kent. Chem. Lab. YALE Univ.) MEYER.

Ch. F. Burgess und J. Aston, *Einige physikalische Eigenschaften von Eisenlegierungen.* Vff. beschreiben die Schmiedbarkeit, Schweißbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit von Elektrolyteisen, sowie von Eisenlegierungen mit Aluminium, Antimon, Arsen, Wismut, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Molybdän, Nickel, Selen, Silicium, Silber, Zinn, Wolfram, Vanadium. (Elektrochem. Ztschr. 18. 189 bis 195. Oktober 1911. Chem.-techn. Lab. d. Univ. Wisconsin.) LÖB.

May Sybil Leslie, *Das Thorium und seine Zerfallsprodukte.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 328; C. 1911. II. 1207.) Wie eine analytische Unters. der *Radioaktivität* des *Thorits* ergab, enthält dieses Mineral von aktiven Substanzen nur *Thorium* und seine Zerfallsprodukte, sowie in geringer Menge *Uran* nebst dessen Abkömmlingen. Das *Mesothorium* wird bei der Thoritanalyse von den unl. Sulfaten (bei erstmaliger Behandlung unvollständig) zurückgehalten, da in anderen Fälle die Aktivität des Thoriums in der durch Waschen des Sulfatrückstandes mit W. erhaltenen und ein Jahr nach der Behandlung gemessenen Lsg. geringer gewesen wäre. Durch wiederholte Fällungen einer Thoriumsalzlg. mit Ammoniak wird wahrscheinlich alles Mesothorium in Lsg. erhalten. Es wird zum Teil mit den Carbonaten der Erdalkalien mitgefällt, desgleichen in saurer Lsg. mit den Oxalaten; von den Hydroxyden wirkt das des Eisens mitreißend. Die für die verschiedenen im Gleichgewicht befindlichen Zerfallsprodd. des Thoriums gefundenen relativen Aktivitäten stehen im Einklang mit der Annahme, daß die *Thoriumemanation* vier α -Teilchen aussendet. Es gelang, die bisher noch nicht direkt festgestellte eigene Radioaktivität des Thoriums einwandfrei nachzuweisen; bei dieser äußerst geringen Aktivität handelt es sich um α -Strahlen von sehr kleiner Reichweite (wahrscheinlich kleiner als 2 cm). Dem Radiothorium kommt eine Periode von nur wenigen Monaten und seinen α -Strahlen eine Reichweite von 2 cm zu. (Le Radium 8. 356—63. Oktober [1/8.] 1911. Paris. Fac. des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

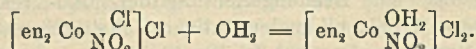
A. Werner, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. III.* (II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2445; C. 1911. II. 1311.) Vff. berichtet über die Spaltung der 1,2-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalze (I.) in die optisch-aktiven Komponenten; theoretisch liegt hier derselbe Fall vor wie in der 1,2-Chloroamin- und 1,2-Bromoamindiäthylendiaminkobaltreihe (II. u. III.). Die Spaltung mit Hilfe von d-campher-



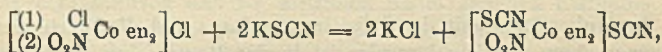
sulfosaurem, bzw. d-bromcamphersulfosaurem Ag ist mit großem Substanzverlust verbunden infolge B. von Aquosalz. Das d-camphersulfosaure 1-Chloronitrodiäthyl-

diaminkobalt ist wl., das d-camphersulfosaure d-Chloronitrodiäthylendiaminkobalt dagegen sl. Von den Salzen der d-Bromcamphersulfosäure ist das d-Salz wl., das l-Salz ll. — Weitere Verss. führten zu einer überraschend einfachen Spaltungsmethode, die selbst in Fällen zum Ziele führt, in denen infolge der großen Beweglichkeit des intraradikal gebundenen Halogens vom Umsatz mit Ag-Salzen kaum Erfolg zu erwarten ist. Diese Methode beruht auf der Fällung der wl. Camphersulfonate u. Bromcamphersulfonate mit Hilfe von camphersulfosaurem, resp. bromcamphersulfosaurem Ammonium. Bei richtig gewählten Mengen- u. Konzentrationsverhältnissen kann man schon durch einmalige Fällung die reinen aktiven Verb. erhalten.

Die aktiven Chloronitrodiäthylendiaminsalze zeigen die Erscheinung der *Mutarotation*. Unter Farbänderung von Rot nach Gelb nimmt die Anfangsdrehung sehr rasch zu, von $[\alpha]_D = 20^\circ$ bis zur konstanten Enddrehung 52° . Aus der wss. Lsg. kann man die Verbindungsreihe, welche die starke Enddrehung zeigt, in Form des Perjodids isolieren; es ist die *cis*-Nitroaquoreihe entstanden:



Bemerkenswert ist, daß die Chloronitrosalze ohne Verlust der optischen Aktivität in andere Verbindungsreihen übergeführt werden können; durch Einw. von Natriumnitrit gelangt man z. B. zur *1,2-Dinitroreihe* (vgl. l. c.). Dabei ist das aus dem l-Chloronitrochlorid dargestellte Dinitrosalz links-, das aus dem d-Chlorid gewonnene rechtsdrehend. Aus einem Vergleich der Drehungsvermögen der so dargestellten Dinitroperchlorate ($[\alpha]_D = +39$, bezw. -40°) mit denen der durch Spaltung der rac. Dinitroreihe gewonnenen Perchlorate ($[\alpha]_D = +39$, bezw. $-39,5^\circ$) geht hervor, daß die als Ausgangsmaterial verwendeten aktiven Chloronitrochloride rein waren, und ferner, daß der Umsatz mit Na-Nitrit ohne räumlichen Stellungswechsel erfolgt, denn es konnte auch kein 1,6-Dinitrosalz nachgewiesen werden. Durch Umsatz mit Rhodankalium entsteht die *aktive Nitroisorhodanatoreihe*:

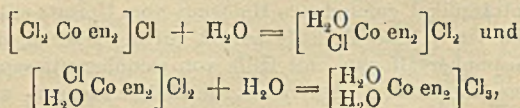


deren Salze ein viel größeres Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = -84^\circ$) besitzen als die der Chloronitro- und der Dinitroreihen.

Spaltung der *1,2-Chloronitrodiäthylendiaminreihe*. Vf. beschreibt die Arbeitsweise beim Umsatz mit camphersulfosaurem und bromcamphersulfosaurem Silber; durch letztere fällt aus der Lsg. des 1,2-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltjodids das schwerer l. d-Chloronitrodiäthylendiaminkobalt-d-bromcamphersulfonat, während das leichter l. l-Chloronitro-d-bromcamphersulfonat in Lsg. bleibt. Bei sämtlichen Operationen ist rasches Arbeiten erforderlich, da ziemlich schnell Nitroaquosalze gebildet werden. — Bei der Trennung durch Fällung mit den NH_4 -Salzen gibt man zur Lsg. von rac. Chloronitrodiäthylendiaminkobaltchlorid in k. W. camphersulfosaures NH_4 , filtriert und versetzt dann mit bromcamphersulfosaurem NH_4 . Beide gefällten Salze werden durch k., konz. HCl gelöst, und aus den Lsgg. mit A. die Chloride gefällt. Am besten bestimmt man die Drehung in halbkonz. HCl; reines Chlorid zeigt in dieser Lsg. $[\alpha]_D = \pm 25^\circ$. — l-Nitrat (IV.), aus dem Chlorid durch HNO_3 ; $[\alpha]_D = -36,5^\circ$. — Der Übergang von aktivem 1,2-Chloronitrodiäthylendiaminchlorid in *Nitroaquodiäthylendiaminchlorid* läßt sich durch Best. der steigenden Drehung genau verfolgen. Bei mehrtägigem Stehen erfolgt Autoracemisation; schließlich werden die Lsgg. vollkommen inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3272—78. 25/11. [2/11.] 1911. Zürich. Univ.-Lab.)

JOST.

A. Werner, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. IV.* (Vgl. vorst. Ref.). Die 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze (Äthylendiaminviolosalze) sind in Spiegelbildisomere spaltbar (*Molekülasymmetrie I*). Da sie in wss. Lsg. sehr leicht in Chloroquo- und Diaquosalze übergehen:



so eignet sich für die Spaltung die Methode des Umsatzes mit den Ag-Salzen nicht. Dagegen lassen sich die Salze spalten durch Versetzen der frisch bereiteten, gesättigten, wss. Lsg. eines rac. Salzes mit d- oder l-bromcamphersulfosaurem NH_4 . Das d-bromcamphersulfosaure l-Dichlorodiäthylendiaminkobalt u. das l-bromcamphersulfosaure d-Dichlorodiäthylendiaminkobalt sind in W. zwl., besonders in Ggw. eines Überschusses von d-, resp. l-bromcamphersulfosaurem NH_4 ; sie scheiden sich in reinem Zustande aus. Die Drehungsrichtung der mit l-, resp. d-Bromcamphersulfosaure das schwerer l. Salz bildenden aktiven Kobaltkomponenten ist derjenigen der Chloroammin-, Bromoammin- und Dinitrosalze entgegengesetzt. Es läßt sich jedoch der Nachweis erbringen, daß sich die durch die gleiche aktive S. als schwerer l. Salze ausgefällten aktiven Komponenten, trotz der verschiedenen Drehungsrichtung, konfiguratativ entsprechen. Das Drehungsvermögen der aktiven Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze ist viel größer als dasjenige der bis jetzt beschriebenen optisch-aktiven Kobaltiakreihen:

	Chloride		Bromide		Nitrate		Sulfate		Dithionate	
	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$1/2[M]$	$[\alpha]$	$1/2[M]$
l-Salz . .	-200	-607	-176	-581	-164	-511	-182	-540,5	-164	-556
d-Salz . .	+184	+558	+168	+554	+164	+511	+180	+536	+160	+542

Wegen der Unbeständigkeit der Salze in wss. Lsg. sind die Werte nicht genau; das Drehungsvermögen der Dichlorosalze ist in der Regel schon nach 3 Stdn. vollkommen verschwunden. Im trockenen Zustande behalten die Salze ihre Aktivität beim Aufbewahren. Wahrscheinlich kommt die Autoracemisierung dadurch zustande, daß sich durch Aufnahme von W. Chloroquosalz bildet. In gewissen Fällen kann man die beiden intraradikalen Cl-Atome ohne Verlust der optischen Aktivität durch andere Säurereste ersetzen. So entsteht durch Einw. von K_2CO_3 Carbonatodiäthylendiaminsalz (inaktives und aktives von entgegengesetzter Drehrichtung): $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2] \text{Cl} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{X}$. In manchen Fällen verschwindet die Aktivität beim Ersatz der Cl-Atome; beim Behandeln von aktivem Chlorid mit NaOH , dann mit NH_4Br , erhält man inaktives 1,2-Hydroxoquodiäthylendiaminkobaltibromid. Mit Natriumnitrit entsteht inaktives 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalz.

Rac. 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid, in bequemer Weise durch Erhitzen von Carbonatodiäthylendiaminkobaltichlorid mit einer absol. alkoh. Lsg. von HCl . — *l-Dichlorovioleo-d-bromcamphersulfonat*, $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2] \text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}$, violetter, krystallinischer Nd.; $[\alpha] = -74^\circ$. — *d-Dichlorovioleo-l-bromcamphersulfonat*, $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2] \cdot \text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}$; $[\alpha] = +68^\circ$. — Chloride, $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2] \text{Cl} + 1 \text{H}_2\text{O}$. — l-Chlorid, violette Krystallblättchen aus der salzsauren Lsg. des d-Bromcamphersulfonats durch A. — d-Chlorid wird analog gewonnen. — Bromide, $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2] \text{Br}$. — l-Bromid, viel bläulichiger als das Chlorid, nahezu indigoblau. — d-Bromid, aus

der HBr-Lsg. durch A. — Nitrate, $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2] \text{NO}_3$. l-Nitrat, violette Kryställchen. — d-Nitrat, analog. — Sulfate, $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2]_2 \text{SO}_4$. l-Sulfat, aus Chlorid durch $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$; dunkelviolette Krystallblättchen. — d-Sulfat, ebenso. — Dithionate, $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2]_2 \text{S}_2 \text{O}_6 + 1 \text{H}_2 \text{O}$. — l-Dithionat, aus Chlorid und $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_6$; hellviolette, blätterige Kryställchen. — d-Dithionat entspricht in Darst. und Eigenschaften dem l-Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3279—84. 25/11. [2/11.] 1911. Zürich. Univ.-Lab.) Jost.

Elena Valla, *Über die Absorptionsspektren anorganischer Komplexsalze*. Zu Studien über die Absorptionsspektren der anorganischen Komplexverb. eignen sich die *Kobalti-Ammoniaksalze*. Doch ist die Aufgabe wegen des komplizierten Gleichgewichts in Lsg. nicht so einfach, da indissoziiertes Salz, Komplexion und dessen Dissoziationsprodd. in einfaches Ion und Neutralsalz vorhanden sind. Die Unters. bezogen sich auf die folgenden Salze: $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3\} \text{Cl}$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2\} \text{Cl}_3$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)\} \text{Cl}_3$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2\}$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{NO}_2, \text{Cl}\} \text{Cl}$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}\} \text{Cl}_2$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2\}(\text{NO}_3)_2$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2\} \text{K}$. Die Angaben der Tabellen sind Absorptions- und Extinktionskoeffizienten für 20° zwischen den Linien α und δ des Sr-Spektrums, d. h. zwischen den Wellenlängen $606 \mu\mu$ und $460,7 \mu\mu$. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des dreiwertigen Kobaltions konnte nicht angestellt werden, da dieses in Lsg. unbeständig ist. Der Absorptionskoeffizient wechselt von Salz zu Salz und mit der Konzentration. Die Lage des Maximums verändert sich nicht mit der Konzentration. Das Salz $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2\} \text{K}$ nimmt eine Ausnahmestellung ein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 406—11. 15/10. 1911. Pisa. Inst. für allgemeine Chemie an der Univ.) Byk.

A. C. Vournasos, *Über Bismutide und intermetallische Verbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2272; C. 1910. II. 1123.) Von den *Legierungen des Wismuts mit Natrium* zeigt die Mischung 75 Bi + 25 Na einen F. 776° ; 90 Bi + 10 Na: 445° ; 95 Bi + 5 Na: 214° . Die Verb. $\text{Na}_3 \text{Bi}$ stellt hier also das Dystektikum dar; sie ist krystallinisch und im luftfreien Raum ziemlich beständig. Oberhalb 776° zers. sich die Verb. in überschüssigem Na in die Komponenten, und beim Abkühlen scheiden sich Mischkrystalle ab; eine einheitliche Verb. läßt sich nicht isolieren; Bi scheidet sich aus den verd. Lsgg. in den meisten Metallen rein aus. Arbeitet man jedoch unter einer Fl., welche das Überschreiten einer bestimmten Temp. verhindert und die Metalle vor Oxydation schützt, z. B. *Paraffin*, so ergibt sich ein anderes Resultat. Werden nämlich die geschmolzenen Metalle unter Paraffin gemischt, so entsteht häufig ein krystallinischer Nd. von einheitlicher Zus.; bei Anwendung von Na scheidet sich $\text{Na}_3 \text{Bi}$ ab, das bei der Temp. des sd. Paraffins in überschüssigem Na unl. ist und erst weit über dieser Temp. schm. Ist umgekehrt ein Überschuß von Bi vorhanden, so löst sich die Verb. und ruft Schmelzpunktserniedrigung hervor; Maximum: $\text{Na}_3 \text{Bi} + 5 \text{Bi}$. Durch Hinzufügen von Na erhält man wieder $\text{Na}_3 \text{Bi}$.

Von den Bi-K-Verb. $\text{K}_3 \text{Bi}_2$ (F. 422°), $\text{K}_2 \text{Bi}$ (F. 554°) und $\text{K}_3 \text{Bi}$ (F. 671°) ergibt des Vfs. Verf. die letztere, von den Na-Pb-Verb. $\text{Na}_1 \text{Pb}$ (F. 386°), $\text{Na}_2 \text{Pb}$ (F. 405°), $\text{Na}_3 \text{Pb}$ (F. 367°) und $\text{Na}_4 \text{Pb}_6$ (F. 319°) die Verb. $\text{Na}_1 \text{Pb}$. Für Na-Sn zeigt die thermische Analyse die Verb. $\text{Na}_4 \text{Sn}$, $\text{Na}_3 \text{Sn}$, $\text{Na}_2 \text{Sn}_3$, NaSn und NaSn_2 an; es entsteht unter Paraffin $\text{Na}_2 \text{Sn}$. — Man kann bei dem neuen Verf. natürlich nur die Elemente benutzen, deren F. niedriger ist als der Kp. des Paraffins. Letzterer ist ca. 375° und kann auf 400° erhöht werden, wenn man im Vakuum bei 10 mm Druck ein Drittel abdestilliert. *Paraffin* wird von den Metallen in keiner Weise angegriffen. — Vf. beschreibt ausführlich die Gewinnung des *Natriumbismutids*, $\text{Na}_3 \text{Bi}$. Beim Zuführen des Bi zu dem unter Paraffin geschmolzenen Na ist die

Reaktionswärme so groß, daß das Paraffin ins Sieden gerät. Das verwendete Bi muß rein sein; es wurde durch Reduktion von Bi-Oxalat gewonnen. Na_3Bi bildet schwarzgraue, krystallinische Blättchen; F. 776° . — *Kaliumbismutid*, K_3Bi ; die Rk. ist mit starker Wärmeentw. und mit Lichterscheinungen verbunden; kleine, glänzende Krystalle. — Die Bismutide der Alkalimetalle sind an der Luft leicht oxydabel; sie verwandeln sich dabei schnell in ein schwarzes Pulver, das aus Alkali und Wismutsuboxyd besteht. Feuchtigkeit wirkt in analoger Weise zers. In reinem, trockenem Zustande feuchter Luft ausgesetzt, entflammen sie, wobei dunkelgelbes, wismutsaures Alkali gebildet wird. Kaltes W. wirkt langsam, w. schneller unter Aufkochen ein. Durch Einw. von SS., die lebhafter angreifen, erhält man Alkalisalze und freien H_2 . Auch Metallsalzsgg. werden zers.; aus Cu-Lsgg. scheidet sich rotes Cu-Bismutür ab. — Erhitzt man das Kaliumbismutid im H_2 -Strom auf $380\text{--}400^\circ$, so wird die Substanz unter H_2 -Aufnahme pyrophor; bei 700° verdampft das K, während Bi mit H verbunden zurückbleibt. Dieses *Wismuthydrür* von der annähernden Zus. BiH_3 ist in der Wärme pyrophor. Nach dem Erkalten bildet es ein graues, amorphes Pulver, das im O_2 -Strom zu W. und Wismutoxyd verbrennt. Metallkaliumverbb. können demnach bei Einw. von H_2 Metallhydrüre liefern, wofern deren Bildungstemp. in der Nähe des Punktes liegt, bei dem sich Kalium verflüchtigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3266—71. 25/11. [2/10.] 1911. Athen. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Nils Pihlblad, *Zur Kenntnis der Lichtabsorption in Silberhydrosolen*. (Vgl. SVEDBERG und PIHLBERG, Ztschr. f. physik. Ch. 74. 513; C. 1910. II. 1730.) Vf. untersuchte spektrometrisch einige von SVEN ODÉN hergestellte Silberhydrosole (0,002—0,00016% Ag). Das BEERsche Gesetz zeigte sich innerhalb der Fehlergrenzen gültig. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 156—58. Okt. [22/9.] 1911. Upsala, Schweden. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

A. Gutbier, *Über kolloides Gold*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 31. 448; C. 1902. II. 502.) Vf. teilt in Form von Tabellen die Ergebnisse zahlreicher systematischer Verss. über die B. von kolloidem Gold bei der *Einwirkung von Hydratzinkhydrat auf wässrige Goldchloridlösungen* mit. Bei gewöhnlicher Temp. erhält man stets blaue, bei Siedetemp. violettstichige rote Goldsole. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 175—89. Okt. [28/9.] 1911. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

E. Chablay, *Über die Verwendung von flüssigem Ammoniak bei den chemischen Reaktionen. Untersuchungen über die Alkoholate*. (Vgl. PERKIN u. PRATT, Journ. Chem. Soc. London 95. 159; C. 1909. I. 1312.) Die Darst. der *Erdalkalialkoholate* gelingt nach dem BERTHOLLETSchen Gesetz der größten Arbeit im Sinne der Rk.: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{NaNO}_3 + \text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wenn man fl. NH_3 als Lösungsmittel für das Alkalisalz benutzt. — Ein zweiter Weg zur Darst. der Erdalkali-alkoholate besteht in einer Erweiterung des vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1343; C. 1905. II. 113) zur Darst. der Alkali-alkoholate benutzten Verf. Ein in fl. NH_3 gel. Alkohol entfärbt augenblicklich die blaue Lsg. des Erdalkaliammoniums: $2\text{ROH} + \text{Ca}(\text{NH}_3)_4 = \text{Ca}(\text{OR})_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 819—21. [30/10.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

E. Chablay, *Untersuchungen über die Metallalkoholate*. Nach den beiden im vorstehenden Ref. angegebenen Verff. konnte Vf. folgende Alkoholate darstellen.

Calciummethylat, -äthylat, -isobutylat u. -amylat, Bariummethylat u. -äthylat. Strontiummethylat u. -äthylat. Durch doppelte Umsetzung von PbJ_2 oder Bleinitrat mit den betreffenden Na-Alkoholaten ließen sich *Bleimethylat, -äthylat, -isobutylat und -amylat* gewinnen. Alle Alkoholate sind weiße, gegen Hitze und Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 953—55. [13/11.* 1911.] DÜSTERBEHN.

Henri Pariselle, *Untersuchungen über ein Glycerin mit C₄. Übergang in die Reihe des Furans und zu den Erythriten.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, siehe C. 1909. I. 1744; II. 1315; 1910. II. 15. 190; vgl. auch LESPIEAU und PARISELLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1035; C. 1908. II. 32.) Nachzutragen ist folgendes: I. Buten-1-ol-4 u. Derivate. *Buten-1-ol-4 (Allylcarbinol)*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2OH$, die Schleimbäute reizende Fl., Kp. 113—114°, D.¹⁷ 0,848, $n_D^{17} = 1,421$, Mol.-Refr. 21,53, ber. 21,60, l. in W., aber nicht in jedem Verhältnis. — *Brom-4-buten-1,2*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, Fl., Kp. 97—99°, D.^o 1,355, D.¹⁷ 1,33, $n_D^{17} = 1,465$, Mol.-Refr. 28,06, ber. 27,99; bei seiner Darst. aus Buten-1-ol-4 und HBr oder PBr₅ entstehen als Nebenprod. stets große Mengen von *2,4-Dibrombutan*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. Das Brom-4-buten-1,2 fixiert Brom unter B. von *Tribrombutan*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. Kp.₁₂ 112°, desgleichen HBr unter B. des eben erwähnten 2,4-Dibrombutans, und bildet beim Kochen mit der äquimolekularen Menge KOH gasförmiges *Butadien-1,3 (Erythren)*, $CH_2:CH:CH:CH_2$, welches sich mit Brom in Ggw. von CCl_4 zu *Tetrabrombutan*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, weiße Blättchen, F. 117—118°, vereinigt. — Acetat, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCOCH_3$, aus Allylcarbinol und Essigsäureanhydrid, Fl., Kp. 125°, D.^o 0,93, D.¹⁵ 0,918, $n_D^{15} = 1,411$, Mol.-Refr. 30,84, ber. 31,01. Addiert Brom unter B. der Verb. $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCOCH_3$, Fl., Kp.₁₆ 135°, D.¹⁸ 1,73, $n_D^{18} = 1,508$, Mol.-Refr. 47,21, ber. 47,25. — Das *Monobromacetin*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCOCH_3$ (vgl. LESPIEAU und PARISELLE, l. c.), entsteht auch bei der Einw. von Kaliumacetat auf Tribrombutan neben dem Triacetin des Butantriols (s. u.).

Buten-1-ol-4-formal, $CH_2(OCH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$, Kp. 175—177°, D.^o 0,897, D.¹⁴ 0,88, $n_D^{14} = 1,4333$, Mol.-Refr. 46,1, ber. 46,3. — *Buten-1-ol-4-methyläther*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2OCH_3$, Fl., Kp. 68—69°, D.^o 0,817, D.²⁰ 0,8, $n_D^{20} = 1,398$, Mol.-Refr. 25,95, ber. 26,3, aus Chlormethyläther und Allylmagnesiumbromid. Ausbeute 60% neben 30% Diallyl. Beide Verbb. werden zunächst in Form ihrer Bromverbb. isoliert und dann aus diesen durch Zinkstaub in Ggw. von Alkohol regeneriert. — *Dibromid*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, Fl., Kp.₁₂ 98°, D.^o 1,662, D.²⁰ 1,614, $n_D^{20} = 1,498$, Mol.-Refr. 47,22, ber. 47,1. — Aus *Buten-1-ol-4-äthyläther*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, und HBr bei 100—120° entsteht das bereits oben erwähnte *2,4-Dibrombutan*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, Kp.₁₈ 64°, D.²⁰ 1,80, $n_D^{20} = 1,507$, Mol.-Refr. 35,5, ber. 35,2.

Zieht man eine Parallele zwischen dem Allylalkohol u. seinem nächsthöheren Homologen, dem Buten-1-ol-4, so ergibt sich folgendes: Beide Alkohole liefern bei der Einw. von Essigsäureanhydrid ein Acetin in guter Ausbeute. Bei der Einw. von HBr-Gas auf Allylalkohol bei 0° entstehen neben Allylbromid beträchtliche Mengen von Trimethylenbromid, $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, u. Propylenbromid, $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, während beim Buten-1-ol-4 Brombuten nur in geringer Menge gebildet wird, und als Hauptprod. 2,4-Dibrombutan entsteht. Die Additionsrkk. vollziehen sich also beim Buten-1-ol-4 bedeutend leichter; das Brom lagert sich bei den Körpern mit 4 C-Atomen nur an das sekundäre C-Atom an. Bei der Einw. von HOCl wandert das Cl bei den Verbb. mit 4 C-Atomen vorzugsweise an das primäre C-Atom, während es nach HENRY bei den Verbb. mit 3 C-Atomen in erster Linie von dem sekundären C-Atom fixiert wird. Phenylisocyanat bildet mit Allylalkohol

im Rohr bei 100° ein krystallinisches Urethan, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 70°, mit Buten-1-ol-4 unter den gleichen Bedingungen ein sirupöses Prod. — Vergleicht man die physikalischen Konstanten der korrespondierenden Propyl-, Allyl-, Butyl-, Croton- und Buten-1-ol-4-verb. miteinander, so beobachtet man folgendes: Der Allylkohol und seine Derivate besitzen, mit Ausnahme des Methyläthers, nahezu denselben Kp. wie die Propylverb. Das Gleiche gilt ohne Ausnahme für den Butylalkohol u. das Buten-1-ol-4. Für die beiden Äthylenalkohole mit 4 C-Atomen und ihre Ester beträgt der Unterschied im Kp. konstant 4°. Die Kpp. der Methyläther des Croton- u. Allylkohols scheinen anormal zu sein. Die Verb. der Allylreihe besitzen eine um ca. 0,03 höhere D., als diejenigen der Propylreihe, ausgenommen die Bromwasserstoffester. Für die Buten-1-ol-4- u. Butylverb. beträgt dieser Unterschied ohne Ausnahme 0,04. Das Butenol-1-ol-4 und seine Derivate besitzen dieselbe D. wie ihre Isomeren. Beim Übergang von der Allylreihe zu den nächsthöheren Homologen steigt bei den Estern das n_D^{25} um 0,001. Das n_D des Buten-1-ol-4 ist um 0,011 höher als dasjenige des Acetins.

II. Butantriol-1,2,4 und Derivate. *Tribrombutan*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Kp.₁₂ 112°, D.^o 2,276, D.¹³ 2,234, $n_D^{18} = 1,574$, Mol.-Refr. 43,6, ber. 44,1. Liefert bei der Einw. von sd. W. bei 110° Oxyhydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Kp. 180°, desgleichen, wenn auch in weniger guter Ausbeute, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd bei 120°. Geht bei der Einw. von Kaliumacetat in Ggw. von Essigsäureanhydrid bei 125° in ein Gemisch aus dem oben erwähnten Monobromacetin, $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3$, und dem Triacetin des Butantriols, $\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3$, farblose Fl., Kp.₁₁ 150°, Kp.₁₇ 158°, D.^o 1,152, D.¹⁹ 1,13, $n_D^{19} = 1,436$, Mol.-Refr. 53,89, ber. 53,72 über.

Butantriol, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus dem Triacetin und $\text{Ba}(\text{OH})_2$, farblose, sirupöse Fl. von süßem Geschmack, ruft auf der Zunge ein Wärmegefühl hervor, Kp.₁₃ 179°, D.^o 1,21, D.²⁰ 1,18, $n_D^{20} = 1,47$, Mol.-Refr. 25,07, ber. 25,07. Triurethan, weiße Nadeln aus h. Bzl., F. 149—152°. Bei der Oxydation des Buten-1-ol-4 mittels verd. Bariumpermanganatlg. bei -5° nach WAGNER erhielt Vf. an Stelle des Butantriols das Oxyhydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. — *Butantriolmonoäthylin*, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp.₁₄ 130°, D.^o 1,08, $n_D^{15} = 1,45$, Mol.-Refr. 34, ber. 34,42. — *Dibrom-1,4-butanol-2*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, D.²⁰ 1,96. — *α-Chlorbromhydrin*, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, Kp.₁₃ 103—105°, D.^o 1,69, $n_D^{17} = 1,52$, Mol.-Refr. 34,4, ber. 34,8. — *Dibrom-1,2-butanol-4*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Kp.₁₁ 114°, D.^o 2,02, D.¹⁵ 1,98, $n_D^{15} = 1,548$, Mol.-Refr. 37,2, ber. 37,7. Urethan, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCONHC}_6\text{H}_5$, Krystalle, F. 70—71°. Acetat, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3$, aus dem Buten-1-ol-4-acetat u. Brom, Kp.₁₆ 135°, D.¹³ 1,73, $n_D^{13} = 1,508$, Mol.-Refr. 47,21, ber. 47,15. — Diacetin des Butantriols, $\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3$, aus Kaliumacetat u. dem Epibromhydrin, $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, neben Oxy-1,2-butanol-4-acetat (s. u.), Kp.₁₃ 161—163°, D.^o 1,17, D.¹⁶ 1,15, $n_D^{16} = 1,446$, Mol.-Refr. 44,06, ber. 44,14. — Diacetin des *Butantriol-α-monobromhydrins*, $\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, aus dem Epibromhydrin, $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, und Essigsäureanhydrid in Ggw. von ZnCl_2 Fl., Kp.₁₃₋₁₄ 140—141°, riecht schwach nach Äthylacetat. D.²⁰ 1,44, $n_D^{20} = 1,473$, Mol.-Refr. 49,3, ber. 50,17, liefert bei der Verseifung mittels $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in alkoh. Lsg. das Oxyhydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

III. Innere Anhydride des Butantriols und seiner Derivate. Das *Oxyhydrofuran*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$, D.¹³ 1,07, reagiert mit Brom in Ggw. von Chlf. erst bei Wasserbadtemp. unter B. des Dibromhydrins-1,4 des Butantriols, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Gegen sd. W. ist das Oxyhydrofuran be-

ständig, durch Behandeln mit HBr-Gas wird es ebenfalls in das Dibromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, Kp.₁₂ 114°, verwandelt. — *Bromtetrahydrofuran*,

$\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}$, Kp. 150–151°, D.⁰ 1,61, D.¹² 1,59, $n_D^{12} = 1,496$, Mol.-Refr. 27,75, ber. 27,96. — *Dihydrofuran*, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}$, farblose Fl. von äth., sehr charakteristischem Geruch, Kp. 67–69°, erstarrt in einem Kältegemisch, D. 0,945, $n_D^{15} = 1,44$, Mol.-Refr. 19,80, ber. 19,72. — *Tetrabromhydrin des Erythrits*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, weiße Nadeln aus A., F. 114–115°.

Das *Epibromhydrin*, $\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, entsteht auch bei der Einw. von KOH auf das Chlorbromhydrin des Butantriols, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. — Das eben erwähnte Epibromhydrin reagiert mit der Na-Verb. des Benzoylessigesters nicht, bildet dagegen mit der Na-Verb. des Malonesters neben Oxybuten an-

scheinend ein normales Kondensationsprod., $\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, Kp.₁₄ 160°, in sehr geringer Menge. — Das bei der Einw. von Kaliumacetat auf das Epibromhydrin neben dem Butantrioldiacetin entstehende *Oxy-1,2-butanol-4-*

acetat, $\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCOCH}_3$, ist eine farblose, nach Äthylacetat riechende Fl., Kp. 189–192°, D.¹⁸ 1,12, $n_D^{18} = 1,446$, Mol.-Refr. 30,95, ber. 31,11, die von Eg. unter Bildung von Butantrioldiacetin angegriffen wird. — *Butantrirolepiäthylin*,

$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 146–147°, D.⁰ 0,957, D.¹⁸ 0,934, $n_D^{18} = 1,415$, Mol.-Refr. 31,10, ber. 30,98.

Ein Vergleich des Glycerins mit dem Butantriol-1,2,4 und dem von LIEBEN u. ZEISEL dargestellten Butantriol-1,2,3 ergibt folgendes: In chemischer Beziehung ist das Butantriol-1,2,3 dem Glycerin sehr ähnlich und daher dessen wirkliches Homologes, während sich das Butantriol-1,2,4 von den beiden wesentlich unterscheidet, und zwar durch die Leichtigkeit, mit der es γ -Ringe bildet und durch die größere Beständigkeit der α -Äthylenoxyde. — Zum Zweck eines Vergleiches der physikalischen Konstanten des Glycerins und Butantriols-1,2,4 stellte Vf. die verschiedenen Glycerinbromhydrine von neuem u. die Urethane der beiden Glycerinbromhydrine dar und ermittelte deren Konstanten. F. des Phenylurethans des *Glycerins* 160–180°, des α -*Glycerindibromhydrins* 80–81°, des β -*Glycerindibromhydrins* 83–84°. Die FF. der Urethane der Butantriol-1,2,4-derivate sind niedriger als diejenigen der Glycerinderivate. Kp.₁₂ des α -*Glycerindibromhydrins* 99°, des β -*Glycerindibromhydrins* 101°, des *Glycerintribromhydrins* 97°. Die 3 Bromhydrine des Glycerins u. Butantriols-1,2,4 besitzen nahezu die gleichen Kpp. Jedes Bromhydrin sd. 4° niedriger als sein nächst höheres Homologes. Der von WAGNER für das Butantriol-1,2,4- β -dibromhydrin angegebene Kp. ist anormal. Die Kpp. des Butantriol-1,2,3 und seiner Derivate liegen merklich tiefer als diejenigen der 1,2,4-Isomeren. D.⁰ des Glycerins 1,27, des α -*Dibromhydrins* 2,11, des β -*Dibromhydrins* 2,148, des *Tribromhydrins* 2,43; n_D^{18} des α -*Dibromhydrins* 1,543, des β -*Dibromhydrins* 1,537, des *Tribromhydrins* 1,584.

IV. Übergang des Butantriols zum Erythrit. *Oxy-1,2-buten-3,4*,

$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2$, addiert Brom in Chloroformlsg. unter B. von *Oxy-1,2-dibrombutan-3,4*, $\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, Kp.₁₃₋₁₄ 99°, D.⁰ 2,028, $n_D^{22} = 1,542$, Mol.-Refr. 36,32, ber. 35,85. Fällt eine verd.-alkoh. MgCl_2 -Lsg. — *Erythritdibromhydrin*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, aus Erythrol und Brom in CCl_4 -Lsg., Krystalle aus A., F. 88–89,5°. — *Erythrittribromhydrin*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, aus Oxydibrombutan und HBr im Rohr bei 100°, Kp.₁₄ 148–150°, ist wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Stereoisomeren. Wird durch PBr₅ bei 150° in *Erythrittetra-*

bromhydrin, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, weiße Nadeln aus A., F. 117—119°, verwandelt. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 315—410. November 1911.) DÜSTERBEHN.

P. L. Viguier, *Versuche zur direkten Darstellung des Tetrolaldehyds*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1490; C. 1911. II. 130.) Vf. hat ohne Erfolg nach einer bequemeren Darstellungsweise des Tetrolaldehyds gesucht, wobei er folgendes beobachtete. — Die Einw. von Allylenmagnesiumbromid auf Diäthylformamid führte im Sinne der Gleichung:

$$2\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{MgBr} + \text{HCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = (\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C})_2\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{MgO} + \text{MgBr}_2$$

zum *Diäthylamino-4-heptadiin-2,3,5,6*, farblose, ölige, unangenehm riechende Fl., Kp_{14-16} 99—99,5°, D_{18} 0,871, $n_D^{18} = 1,477$, unl. in W., l. in verd. SS. Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 169°. $(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, orangefgelbe Krystalle, die im Vakuum wasserfrei werden und sich bei 120° zers. Jodäthylat, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, farblose Nadeln, zers. sich bei 148—150°, unl. in Ä. — Bei der Einw. von überschüssigem Äthylformiat auf Allylenmagnesiumbromid bei —20° in Ggw. von Ä. entstand in der Hauptsache der sekundäre Alkohol $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$, das *Heptadiin-2,3,5,6-ol-4*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_3$, farblose, borsäureähnliche Blättchen aus CCl_4 , F. 105—106°. — Die Einw. von Allylnatrium auf Äthylformiat endlich lieferte nur braune, zähflüssige Prodd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 955—57. [13/11.* 1911.] DÜSTERBEHN.

Lespiau, *Über einige Eigenschaften des Monobromacroleins*. Bei der Darst. des Monobromacroleins nach PILOTY u. STOCK durch Einw. von Kaliumacetat auf Dibromacrolein findet man in der letzten Fraktion *2,3,3-Tribrompropanal*, wenn das Dibromacrolein durch Einw. von überschüssigem Brom auf Acrolein gewonnen worden war, im anderen Falle in der Hauptsache der Rk. entgangenes Dibromacrolein. — *Monobromacrolein*, ziemlich bewegliche Fl., Kp_{18} 86—87°, Mol.-Gew. 230, ber. 216. — Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Monobromacrolein entsteht ein Gemisch von *Pyrazol*, F. 70°, und *Monobrompyrazol*, F. 97°. Dasselbe Pyrazol erhält man auch direkt aus Dibromacrolein und Hydrazinhydrat. — Monobromacrolein reagiert mit HCN weder in der Kälte, noch im Rohr bei 100°, wohl aber in Ggw. einer Spur KCN, wenn man die HCN in das Gemisch von Monobromacrolein und KCN eintropfen läßt. Es bildet sich hierbei ein Oxynitril, welches durch wss. HCl zur *Säure*, $\text{CH}_2:\text{CBr}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$, Krystalle aus sd. Bzl., F. 119—120°; Äthylester, Kp_{760} 216—217°, verseift wird. Durch Anlagerung von Brom an die obige S. entsteht die *Säure* $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$, Krystalle aus Bzl. oder W., F. 140—141°, zers. sich beim Titrieren mit KOH unter Abspaltung von KBr.

Behandelt man die das *2,3,3-Tribrompropanal* enthaltende Fraktion des Monobromacroleins (s. o.) mit HCN in Ggw. von etwas KCN und verseift das resultierende Nitril, so gelangt man u. a. zur isomeren *Säure*, $\text{CHBr}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$, Krystalle aus Bzl. oder PAe., F. 104—105°, verhält sich bei der Tritration mit KOH wie die isomere S., $\text{CHBr}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 951—53. [13/11.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

Roger Douris, *Hydrierung des Crotonaldehyds in Gegenwart von Nickel*. Crotonaldehyd liefert bei der Hydrierung mit H in Ggw. von Ni bei 170—175° u. 125—130° ein Gemisch von *n.-Butyraldehyd* u. *n.-Butylalkohol*, in welchem ersterer vorherrscht. Bei 170° wurden mit 15 g Crotonaldehyd pro Stde. 38% Butyraldehyd u. 36% Butylalkohol, bei 125° mit 22 g Crotonaldehyd pro Stde. 48% Butyraldehyd und 20% Butylalkohol erhalten. — *n.-Butylaldirethan*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$, aus 1 Mol. *n.-Butyraldehyd* und 2 Mol. Urethan in Ggw. von HCl,

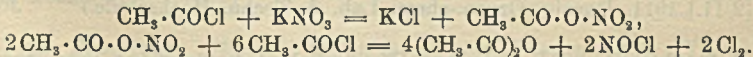
weiße Nadeln, F. 130°, l. in A. und h. W. — *n.-Butylphenylsulfocarbat*, $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5NH \cdot CS \cdot OC_4H_9$, aus *n.-Butylalkohol* und *Phenylsenfö*l in Ggw. von 1 Mol. pulverisiertem NaOH, farblose Nadeln aus Ä. + PAe., F. 53°, l. in Ä., l. in A., wl. in PAe. — Als Nebenprod. bei der Hydrierung des Crotonaldehyds entstand eine geringe Menge einer etwas dicklichen Fl. von schwachem Geruch, Kp_{18} 115–119°, in welcher vielleicht ein Octylalkohol vorliegt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 922–25. 20/10. bis 5/11. 1911. Paris. Ecole sup. de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

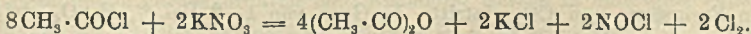
E. Boismenu, *Über die Hypojodamide*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 678; C. 1911. II. 1517.) Zur Darst. von *Jodacetamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NHJ$, trägt man in eine Lsg. von 1,475 g Acetamid in 100 ccm Essigester 7 g Jod in Portionen von 0,15–0,2 g ein, nach jedem Zusatz das Gemisch mit etwas trockenem Silberhydroxyd bis zur Entfärbung schüttelnd, filtriert, verdunstet das Filtrat in einem trockenen Luftstrom, verreibt den Rückstand mit 2–3 ccm Chlf. und gießt letzteres ab. Weißes Pulver, F. 143° unter Zers., l. in A., Essigester, Aceton, wl. in Ä., fast unl. in Bzl., PAe. und Chlf. — In analoger Weise wurden dargestellt: *Jodpropionamid*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHJ$, weiße Krystalle, F. 128° unter Zers., ll. in A. und Aceton, l. in Ä. und Essigester, wl. in Eg., swl. in Bzl. und PAe., und *Jodformamid*, $H \cdot CO \cdot NHJ$, F. 95° unter Zers., beginnt sich sofort nach seiner Darst. zu zers., ll. in A., Ä., Eg., l. in Essigester, swl. in PAe., Bzl. und Chlf. Die Darst. von reinem Jodbenzamid gelang nicht. — Alle untersuchten Jodamide geben in Acetonlsg. mit NH_3 einen grauen Nd., der in trockenem Zustande auf Schlag und beim Erhitzen heftig explodiert. — Die obigen Verb. sind Hypojodamide; sie werden durch W. zers., entfärben Indigo und machen aus KJ doppelt so viel Jod frei, als sie selbst enthalten. Ihre Unbeständigkeit wächst mit der Abnahme des Mol.-Gew. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 948–51. [13/11.* 1911.]

DÜSTERBEHN.

Otto Diels und Harukichi Okada, *Über die Einwirkung einiger Säurechloride auf Kaliumnitrat und die Bildung von Säureanhydriden*. (Vgl. LACHOWICZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1281; FRANCIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3798; C. 1907. I. 104.) Die Entstehung von Säureanhydriden bei der Umsetzung von Säurechloriden mit Nitraten ist bereits früher bisweilen beobachtet worden. Indes scheint der Reaktionsverlauf bisher nicht richtig gedeutet zu sein. Bringt man Acetylchlorid bei Zimmertemp. mit Salpeter zusammen, so tritt eine allmählich lebhafter werdende Rk. unter Entw. gefärbter Gase ein. Die entweichenden Gase bestehen aus großen Mengen Cl u. Stickoxyden, und werden ferner Nitrosylchlorid und vielleicht auch Nitrylchlorid enthalten. Werden die Mengen der reagierenden Stoffe richtig gewählt, so erhält man ein Reaktionsgemisch, das ausschließlich aus KCl u. Acetanhydrid besteht. Der Reaktionsverlauf vollzieht sich nach den beiden Gleichungen:



Die durch die zweite Gleichung wiedergegebene Rk. läßt sich experimentell verwirklichen. Durch Zusammenziehung der beiden Gleichungen erhält man den Ausdruck:



Wendet man die dieser Gleichung entsprechenden Mengen an Komponenten an, so werden die Ausbeuten an Säureanhydrid fast quantitativ.

Das *Acetanhydrid* erhält man in 85% Ausbeute, wenn man 120 g Acetylchlorid und 20 g geschmolzenen Salpeter zunächst bei Zimmertemp. digeriert, nach $\frac{3}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. zum gelinden Sieden er-

hitzt. In analoger Weise entsteht *Chloressigsäureanhydrid* (F. 46—47°) aus 50 g Chloracetylchlorid und 8 g KNO_3 in 81% Ausbeute und *Benzoesäureanhydrid* aus 50 g Benzoylchlorid und 8 g KNO_3 in ca. 20 g Ausbeute. — Bringt man 22 g Acetylchlorid und 30 g Acetylnitrat (PICTET, KHOTINSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1163; C. 1907. I. 1246) unter Eiskühlung zusammen, läßt dann die Temp. allmählich steigen und erwärmt schließlich auf dem Wasserbade, so erhält man fast reines *Acetanhydrid* (Ausbeute 93%). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3333—36. 25/11. [13/11.] 1911. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

B. Mylo, *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf den Diäthoxyessigsäureäthylester*. Aus Diäthoxyessigester entsteht durch Einw. von Phosphorpentachlorid Äthoxychloroessigester, $\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$. — Bei der Umwandlung der Acetale in die Aldehydäthylechloride, $\text{R}\cdot\text{CHCl}(\text{OR})$, mit Hilfe von PCl_5 läßt sich letzteres ersetzen durch Thionylchlorid, sowie durch Acetylbromid und -chlorid. So liefert der Diäthoxyessigester mit Acetylbromid in glatter Rk. neben Essigester Äthoxybromessigester, $\text{CHBr}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. In gleicher Weise reagieren Methylal, Acetal, Mono- und Dichloracetal, sowie die Methyl- und Äthylacetale des Dichloracetons und vermutlich auch alle anderen Acetale. Während die Umsetzung von Acetylbromid und Acetal in der Regel ohne Katalysator vonstatten geht, muß die Rk. von Acetylchlorid durch eine Spur Kupferbronze katalysiert werden. — Präparativ empfiehlt sich die Methode nur dann, wenn der Kp. des Aldehydalkylhalogenids genügend von dem des Essigesters differiert, so daß sich eine bequeme Trennung durchführen läßt. Mit Rücksicht hierauf versuchte man, die Acetylhalogenide durch Benzoylchlorid zu ersetzen; es traten jedoch sekundär weitgehende Zerss. des Aldehydalkylchlorids durch das als Katalysator verwendete ZnCl_2 ein.

Äthoxychloroessigsäureäthylester, $\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus PCl_5 und Diäthoxyessigester unter Entweichen von Äthylchlorid; bei Verarbeitung größerer Mengen ist die Erwärmung bei Mischen der Agenzien beträchtlich; die Ausbeute steigert sich bis 94,5%; Kp.₁₂ 79°. — Erhitzt man den Äthoxychloroessigester mit Kupferpulver auf ca. 80°, so bildet sich in ziemlich lebhafter Rk. *Diäthoxybernsteinsäureäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$; fast geruchloses Öl; Kp._{12,5} 140—143° [Journ. Chem. Soc. London 75. 159; Kp.₁₅ 149—151°]. Liefert bei längerem Stehen mit KOH in verd. A. die S. als farbloses Öl. — $\text{Ag}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, krystallinisch; läßt sich nicht umkrystallisieren. — Beim Mischen von Diäthoxyessigester mit frisch destilliertem Acetylbromid erhitzt sich die Fl. zum Sieden, und es entsteht *Äthoxybromessigsäureäthylester*, $\text{CHBr}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; Kp.₁₁ 90—91,5°; Ausbeute 81% der Theorie. Geht beim Erwärmen mit fein verteiltem Cu, ebenso wie die entsprechende Chlorverb., glatt in den Diäthoxybernsteinsäureester über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3211—15. 25/11. [2/11.] 1911. Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

J. B. Senderens und **J. Aboulenc**, *Katalytische Esterifizierung der zweibasischen Säuren auf nassem Wege*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1071. 1857; C. 1911. II. 440. 674.) Malonsäure wird durch einstündiges Kochen mit 2 Mol. A. zu 32% esterifiziert, wobei gleichzeitig eine geringe, 1% Äthylacetat entsprechende Zers. in Essigsäure und CO_2 eintritt. In Ggw. von 1—2 Vol.-% H_2SO_4 steigt die Esterifizierung der Malonsäure auf 67,5%, während die B. von Äthylacetat auf $\frac{1}{1000}$ fällt. Bei Verdoppelung der Alkoholmenge erreicht die Esterifizierung 82,4%. Ein Zusatz von 10 Vol.-% H_2SO_4 erhöht die Ausbeute an Ester nicht weiter. Ersetzt man die H_2SO_4 durch 5% wasserfreies *Aluminiumsulfat* oder *Kaliumdisulfat*, so gelangt man zu denselben Resultaten. Bei der Isolierung des gebildeten Malonsäureäthylesters geht indessen durch das Waschen mit W. und Alkalicarbonatlg.

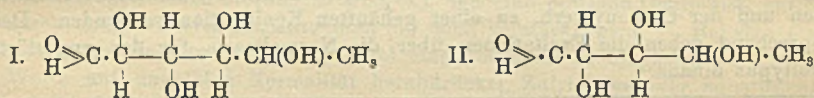
infolge der Löslichkeit dieses Esters etwa die Hälfte der Ausbeute verloren. Das Gleiche ist der Fall beim Methyl ester. Mit steigendem Mol.-Gew. des Alkohols nimmt die Löslichkeit des Esters ab u. damit die faßbare Ausbeute zu. So erhält man aus 2 Mol. Alkohol u. $\frac{1}{2}$ Mol. S. 28,5% *Malonsäuremethyl ester*, 32,6% *Äthyl ester*, 62,4% *Propylester*, 75,4% *Isobutylester*, 85,6% *Isoamylester*, desgleichen 30% *Bernsteinsäureäthylester*, 75,5% *Propylester*, 96,2% *Isoamylester*, desgleichen 28% *Oxalsäureäthylester*, 78% *Isobutylester*, 97% *Isoamylester*. — *o-Phthalsäure* läßt sich durch Katalyse nicht esterifizieren. Hierzu bedarf es eines Zusatzes von 15 Vol.-% H_2SO_4 . — Das katalytische Verf. ist gleichfalls anwendbar bei ungesättigten SS. und cyclischen Alkoholen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 881—84. [6/11.*] 1911.)

DÜSTERBEHN.

J. Bongault und C. Charaux, *Über die Lactarinsäure*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 572; C. 1911. II. 1463.) Weitere Unterss. haben ergeben, daß in der Lactarinsäure die *6-Ketostearinsäure*, $CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$, vorliegt. Unterwirft man das Oxim der BECKMANNschen Umlagerung u. hydrolysiert das Umlagerungsprod. durch konz. HCl bei 170—180°, so erhält man in Übereinstimmung mit der obigen Formel ein Gemisch von Adipinsäure, der Säure $C_{12}H_{22}COOH$, dem Amin $C_{12}H_{27}NH_2$ und der Aminosäure, $NH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$. Die ein- und zweibasische S. wurde mit Sicherheit identifiziert u. das Amin genügend charakterisiert, während die Aminosäure wegen Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 880—81. [6/11.*] 1911.)

DÜSTERBEHN.

Emil Votoček und Cyrill Krauz, *Abbau der Isorhodeose*. Die von VOTOČEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 819; C. 1911. I. 1410) aufgestellte Konfigurationsformel der *Isorhodeose* (I.) wird durch Überführung des Zuckers in die entsprechende Methyltetrose (II.) und durch Oxydation der letzteren zu l-Weinsäure bestätigt.



Bei der Oxydation des Isorhodeosesirups in W. mittels Br erhält man die *Isorhodeonsäure*, die amorphe Salze liefert. Behandelt man das sirupöse Ca-Salz dieser S. in wss. Lsg. mit 30%ig. H_2O_2 unter Zusatz von Ferriacetat, so entsteht die *Methyltetrose* (II.), welche mit Benzylphenylhydrazin ein öliges Hydrazon gibt. Bei der Oxydation der Methyltetrose mit HNO_3 (D. 1,2) wird l-Weinsäure erhalten. — *Saures K-Salz der l-Weinsäure*. $[\alpha]_D = -22,9^\circ$ (0,1315 g in 25 ccm Wasser). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3287—90. 25/11. [8/11.] 1911. Prag. Organ. Lab. d. Böhm. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Fritz Eisenlohr, *Über die Spektrochemie von Nebervalenzen*. (Vgl. AUWERS, EISENLOHR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 810; C. 1910. I. 1607.) Vf. berichtet über optische Anomalien in Verbindungen mit N und verwandten Elementen, bei denen das Auftreten der *Exaltationen* nicht oder nicht allein auf ein konjugiertes System von Doppelbindungen zurückzuführen ist. Elemente, welche in mehreren Valenzstufen in Verb. treten, rufen in konjugierter Stellung zu Doppelbindungen unter Umständen optische Exaltationen hervor, als deren Träger offenbar die Nebervalenzen des nicht völlig abgesättigten Elements anzusehen sind. Je nach dem Grade, in welchem die Elemente abgesättigt sind, ist eine Abstufung in der Wrkg. bemerkbar. Bisher wurden in dieser Hinsicht untersucht der einfach gebundene Sauerstoff, die Halogene, der Stickstoff, der Phosphor und der Schwefel. N, P und S weisen in kon-

jugierter Stellung zu einer Doppelbindung beträchtliche Exaltationen auf, die Halogene nur teilweise; O scheint eine Zwischenstellung einzunehmen. Die Abstufung der Stärke der wirksamen Nebenvalezen ist im Original aus einer Tabelle ersichtlich (Anilin, Thiophenol, Anisol, Phenol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Toluol).

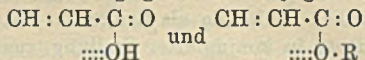
Am ungesättigtsten wirkt das *Anilin* mit Exaltationen für die Refraktionen von ca. 0,9 Einheiten, für die Dispersion von ca. 35%, Werte, die nahe an die Exaltationen des Styroltyps heranreichen. Ähnliche Exaltationen sind bei P-haltigen Körpern zu erwarten. — Die Daten des *Thiophenols* (Refr. +0,35, Disp. +20%) betonen deutlich eine vorhandene konjugierte Stellung. Ähnlich hohe Überschüsse liefern Äther, deren O-Atom konjugiert zu einer Doppelbindung steht; die Werte sind höher als für entsprechende Verb. mit Hydroxylsauerstoff. Für Phenol erhält man Werte, die sich annähernd mit denen des Toluols decken. Den Säurechloriden, $R(O):C:Cl:::$, kommt gegenüber den Chloriden ein um 0,4 Einheiten für die Refr. und 0,03 Einheiten für die Dispersion höheres Äquivalent für Chlor zu. — Bei zwei Körpern des Typs $C:C:Hal:::$, dem *Vinylbromid*, $CH_2:CH:Br:::$, und dem nächsthöheren Homologen, $CH_3:CH:CH:Br:::$, ergeben sich Minderbeträge gegenüber den berechneten Werten. — Monobrompseudobutylen u. Bromwasserstoffdimethylacetylen liefern für Refr. u. Disp. n. Werte. Auch hier treten also infolge Störung der Konjugation keine Exaltationen auf. — In Fällen gehäufter Konjugation, beim β -Aminocrotonester, $:::H_2N \cdot C(CH_3):C \cdot C(OC_6H_5):O$, treten ganz außerordentlich hohe Exaltationen auf. Für den entsprechenden Körper mit Hydroxylsauerstoff statt N, den β -Oxyerotonester, $:::OH \cdot C(CH_3):CH \cdot C(OR):O$, ergibt sich eine noch sehr bedeutende Exaltation (1,4), und auch die entsprechende Cl-Verb., der β -Chlorcrotonsäureester, zeigt noch eine gewisse Steigerung der Exaltation. — Beim [*Phenylvinyl*]-acetat, $C_6H_5 \cdot CH:CH:O \cdot C(CH_3):O$, ist die styrol-

::
artige Konjugation durch Vermittlung der Nebenvalezen des Äthersauerstoffs mit diesen und der Carbonylverb. zu einer gehäuften Konjugation verbunden. Dementsprechend gehen die Exaltationen über die Normalwerte für den ungestörten Styroltypus hinaus.

	EM_α	EM_D	$EM_\gamma - M_\alpha$
1. $\begin{array}{c} :::NH_2 \cdot C:O \\ \\ H \end{array} \dots\dots$	+0,37	+0,36	+0,06
2. $\begin{array}{c} :::NH \cdot C:O \\ \quad \\ R \quad H \end{array} \dots\dots$	+0,24	+0,24	+0,04
3. $\begin{array}{c} :::NH_2 \cdot C:O \\ \\ R \end{array} \dots\dots$	+0,21	—	+0,02
4. $\begin{array}{c} :::N \text{---} C:O \\ / \quad \\ R \quad R \quad H \end{array} \dots\dots$	-0,16	-0,18	-0,01
5. $\begin{array}{c} :::N \text{---} C:N \\ / \quad \\ R \quad R \quad R \end{array} \dots\dots$	-0,36	-0,37	-0,01
6. $\begin{array}{c} :::NH_2 \cdot C:O \\ \\ :::OR \end{array} \dots\dots$	—	-0,03	—
7. $\begin{array}{c} :::NH_2 \text{---} C:O \\ \quad \\ R \quad :::OR \end{array} \dots\dots$	-0,21	-0,22	-0,04
8. $\begin{array}{c} :::N \text{---} C:O \\ / \quad \\ R \quad R \quad OR \end{array} \dots\dots$	-0,36	-0,39	-0,11

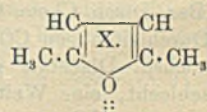
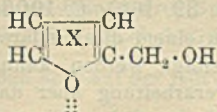
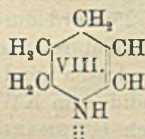
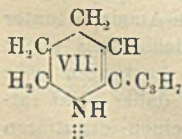
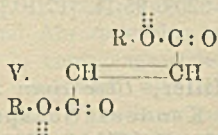
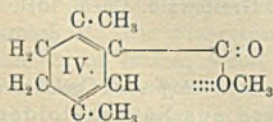
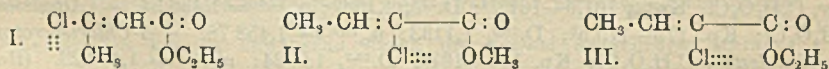
Besonders deutlich werden diese Verhältnisse beim Vergleich eines Körperpaares, bei welchem einmal das ungesättigte Element in fortlaufender Konjugation zu zwei schon konjugierten Doppelbindungen, das andere Mal zu ihnen in gekreuzter Konjugation steht. Hier, bei den α - und β -Chlorcrotonsäureestern (I., II. und III.) ergibt sich eine recht beträchtliche Schwächung der Exaltation (Refr. um ca. 75%, Disp. um 50%) (s. Tabelle).

Daß wirklich beim α -Chlorcrotonester die Nebenvalenzen des Chloratoms als Bestandteil einer gekreuzten Konjugation und nicht etwa einfach als störender Substituent von der Wrkg. einer Seitenkette in Aktion tritt, ergibt die Nebeneinanderstellung der Zahlen entsprechender Systeme. — In jeder konjugierten S. und in deren Ester liegt ebenfalls ein derartig gekreuzt konjugiertes System in der Carboxyl-, bzw. Alkoxygruppe,



nach wären im α -Chlorcrotonsäureester zwei solche getrennten Konjugationen mit beteiligten Nebenvalenzen vorhanden, durch deren vereinigte Wrkg. im System $\text{CH} : \text{C}(\text{Cl} \vdots \vdots) - (\vdots \vdots \text{OR}) \text{C} : \text{O}$ die Schwächung der Exaltation erzielt wird. — Auf derartige Wrkgg. der Alkoxygruppe dürfte auch die äußerst geringe Exaltation des 1,4-Dimethylcyclohexadien-1,3-carbonsäuremethylesters-2 (IV.) und der Ester der Fumar- und Maleinreihe (V. und VI.) zurückzuführen sein.

Störungen von Konjugationen aus Doppelbindungen und Nebenvalenzen üben im allgemeinen denselben Einfluß aus wie gewöhnliche Konjugationen aus Doppelbindungen. Mehrfache Störung einer Konjugation aus Doppelbindungen u. Nebenvalenzen kann bis zur absoluten Depression führen. Diese Verhältnisse sind aus vorstehender Tabelle deutlich ersichtlich. Während der Stammkörper, das Formamid (1.) eine deutliche Exaltation aufweist, die, wenn auch verringert, bei einer Störung im System (2. und 3.) noch fortbesteht, geht der Einfluß einer zweiten hinzugetretenen Störung so weit (4.), daß eine optische Depression auftritt, die durch einen weiteren Substituenten (5.) noch verstärkt wird. — Bei den Carbonsäureestern liegt in Stammkörper (6.) eine gekreuzte Konjugation vor, welche die Werte auf ungefähre Normalität herabdrückt; Zutritt weiterer Substituenten (7. und 8.) führt zu beträchtlichen Minderbeträgen. Demnach ist die optische Depression nicht allein auf heterocyclische Systeme beschränkt, sondern tritt gesetzmäßig auch in anderen Reihen auf. In cyclischen Systemen kann ein Substituent durch eine Ringbindung vertreten sein; diese bewirkt, zusammen mit einem zweiten störenden Substituenten, für ein konjugiertes System aus Doppelbindung u. Nebenvalenzen ebenfalls Depression, z. B. beim γ -Conicein (VII.) ($EM_\alpha = -0,79$; $EM_D = 0,83$; $EM_7 - M_\alpha = -0,14$).



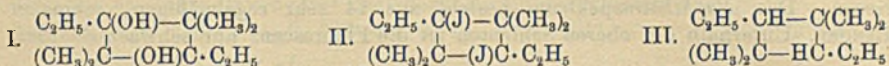
Was die Konjugation von Nebenvalenzen gegen Nebenvalenzen betrifft, so ist eine solche aus Nebenvalenzen eines u. desselben Elements (Polychloride u. -bromide, Hydrazine, aliphatische Disulfide) nicht instande, exaltierende, optische Daten zu liefern. — Stehen aber die Nebenvalenzen zweier verschiedener Elemente zueinander in konjugierter Stellung, wie beim *Isopropyldichloramin*, $C_3H_7 \cdot N \begin{matrix} \text{Cl} \text{ : : : } \\ \text{Cl} \text{ : : : } \end{matrix}$, etc., so ergeben sich durch die Konjugation der Chloratome gegen den Aminostickstoff erhöhte Werte. — Hierher gehört auch die Konjugation der Nebenvalenzen von S und Cl. Während sich für S in unkonjugierter Form 7,87 berechnet, ergibt sich aus den Beobachtungen an *Schwefeldichlorid*, $S \begin{matrix} \text{Cl} \text{ : : : } \\ \text{Cl} \text{ : : : } \end{matrix}$ 8,51, wonach 0,85 Einheiten als Exaltation anzusehen ist. Bestimmte, derart ungesättigte Elemente in konjugierter Stellung zueinander verhalten sich jedoch nicht in gleicher Weise. Nach BRÜHL kommen dem Hydroxylamin, $HO \cdot NH_2$, sowie dessen aliphatischen Substitutionsprodd. optisch n. Werte zu.

BRÜHL definierte die *optische Depression* als Eigentümlichkeit heterocyclener Systeme, d. h. ungesättigter heterocyclischer Verbb. Nach des Vf. Unterss. muß der Begriff der optischen Depression unter Umständen auch auf acyclische Körper ausgedehnt werden; andererseits deprimieren nicht alle Heterocyclene an und für sich. Das von BRÜHL angeführte γ -Conicein deprimiert aus einem anderen Grunde. Beim Stammkörper, dem *Piperidein* (VIII.), dürfte im Gegenteil eine Exaltation zu erwarten sein; eine Unters. war nicht möglich, da das Piperidein flüssig nur im dimolekularen Zustand erhältlich ist. — Anders liegt der Fall bei den heterocyclischen Körpern von aromatischem Charakter, wie *Furan*, *Pyrrrol*, *Thiophen* und deren Derivaten. Ihnen ist die optische Depression eigentümlich, und nur exocyclische Konjugation vermag die Depression aufzuheben. Diese optische Depression ist nicht wie sonst durch Störungen einer Konjugation aus Äthylenbindung und Nebenvalenzen veranlaßt; bisher gelang es nicht, diese Eigentümlichkeit aufzuklären. — Daß eine ganz besondere Beziehung zwischen den Äthylenbindungen und den Nebenvalenzen besteht, ist daraus ersichtlich, daß in derartige Systeme eintretende störende Substituenten, z. B. im Falle des *Furfuralkohols* (IX.) oder des *1,4-Dimethylfurans* (X.), die Depression vermindern. — Zum Schluß gibt Vf. die Daten der von ihm untersuchten Substanzen. *Phenol*, Kp.₃₅ 91,4°; D.^{40,6}₄ 1,0596; n_D^{40,6} = 1,542 47. — *Thiophenol*, C₆H₆S; Kp.₃₀ 77°; D.^{23,2}₄ 1,0739; n_D^{23,2} = 1,586 13. — β -*Aminocrotonsäureäthylester*, C₆H₁₁O₂N; Kp._{14,5} 105,4 bis 107,0°; D.^{18,8}₄ 1,0219; n_D^{18,8} = 1,500 67. — α -*Äthyl- β -aminocrotonsäureäthylester*, C₈H₁₅O₂N; F. 59—60°; D.^{65,2}₄ 0,9526; n_D^{65,2} = 1,475 57. — α -*Chlorcrotonsäuremethylester*, C₆H₇O₂Cl; Kp._{7,82} 161,5—161,7°; D.^{22,6}₄ 1,1587; n_D^{22,6} = 1,456 34. — *Äthylester*, C₆H₉O₂Cl; Kp. 175—175,5°; D.^{19,8}₄ 1,1133; n_D^{19,8} = 1,453 78. — β -*Chlorisocrotonsäureäthylester*, C₆H₉O₂Cl; Kp. 159—161°; D.^{18,7}₄ 1,0924; n_D^{18,7} = 1,454 23. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3188—3208. 25/11. [17/10.] 1911. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

E. Wedekind und M. Miller, *Über einen Kohlenwasserstoff der Cyclobutanreihe*. (8. Mitteilung über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden.) (7. Mitt.: LIEBIGS Ann. 378. 261; C. 1911. I. 662.) Das *Diketotetramethylcyclobutan* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1632; C. 1906. II. 25) wird durch Na-Amalgam unter Durchleiten von CO₂ zu einem diskundären Alkohol reduziert, der mittels seines hochsd. Diacetats gereinigt werden kann. Indessen sind die Ausbeuten sehr schlecht, eine Weiterverarbeitung über das Jodid zum KW-stoff daher nicht ratsam. — Führt man dagegen das Diketon nach GRIGNARD in einen ditertiären

Alkohol über u. diesen in das Jodid, so kann man durch Reduktion 2,2,4,4-Tetra-



methyl-1,3-diäthylcyclobutan (III.) gewinnen. — 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-diäthylcyclobutan-1,3-diol (I.), aus Diketotetramethylcyclobutan und Äthylmagnesiumbromid in Ä.; Öl von angenehmem, aromatischem Geruch, Kp.₈₀ 128—130°. Liefert, mit HJ vom Kp. 127° behandelt, ein braunes, öliges Dijodid (II.), welches im reinen Zustande nicht zu isolieren war, da es sich bei der Vakuumdest. lebhaft zers. Bei der Reduktion mit Eg. u. Zinkstaub liefert dieses Dijodid das 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-diäthylcyclobutan (III.); farblose, leichtbewegliche Fl. von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch; Kp. 124—125°; beständig gegen KMnO₄ und k., konz. H₂SO₄; addiert kein Brom. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3285—87. 25/11. [31/10.] 1911. Straßburg. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Ernest Dickson, *Über die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols und einiger seiner Derivate*. Vf. gibt die Literatur über die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols an. Er verwendet die Untersuchungsmethode von STARK (Physikal. Ztschr. 8. 81; C. 1907. I. 1238). Lichtquelle war der Funke zwischen Zinkpolen, der zwischen 2000 und 2100 ANGSTRÖM-Einheiten sechs Linien von großer Intensität besitzt. Das Licht wurde mit einer Quarzlinse von 4 cm Brennweite auf der Oberfläche der Fl. konz. Die Fl. befand sich in einem aus einem Glasrohr bestehenden Gefäß, dessen hinteres Ende, der bequemen Reinigung halber, nicht ganz geschmolzen, sondern bogenförmig nach oben ausgezogen war; das vordere, das eine kleine, eingeschmolzene Öffnung enthielt, war eben geschliffen und durch eine Quarzplatte verschlossen. Sämtliche untersuchten Substanzen wurden in absol. A. und Ä. gel. Als Spektrograph diente ein solcher von STEINHEIL. Um Gesetzmäßigkeiten in der Lage der Bandenkanten nachzuweisen und, wenn möglich, die Beziehung zwischen Fluoreszenz und Absorption näher kennen zu lernen, wurden Kurven mit der Schwingungszahl der Banden als Ordinaten u. den Nummern der Banden, von Violett aus gezählt, als Abszissen gezeichnet. Die Angaben über Absorptionsspektren wurden verschiedenen Vff. entnommen. Es wurden auch zur Orientierung ganz rohe Absorptionsspektren mit dem Zinkfunken gemacht, wobei dieselben Lsgg. benutzt wurden, die auf Fluoreszenz untersucht worden waren. Die Tiefe, bis zu der die Fluoreszenz in der Fl. verfolgt werden kann, ist ein Maß einerseits der Absorption, andererseits der Fluoreszenz.

Benzol. Das Fluoreszenzspektrum in Lsg. besteht aus sechs ziemlich scharfen Banden. Unverdünnter Benzoldampf zeigt zwei sehr verschwommene Banden. Die sechs Banden können annähernd durch die Formel ausgedrückt werden: $\frac{1}{\lambda} = 3915 - 75.92 n^2$ (Typus von DESLANDRES), wobei für n der Reihe nach 3—8 zu setzen ist. Die Fluoreszenz- und Absorptionsbanden scheinen zum größten Teil ähnlich zu laufen, wenn auch in entgegengesetzter Richtung. *Toluol* zeigte ein ähnliches Fluoreszenzspektrum; nur treten die tiefgehenden Banden mehr verschwommen hervor. *o-Xylol* hat neun Fluoreszenzbanden, von denen die letzte unsicher ist. *m-Xylol* liefert drei, *p-Xylol* vier Fluoreszenzbanden. Beim Vergleich der Fluoreszenzspektren der drei Xylole erscheinen drei Banden als identisch, die bei *o-Xylol* die Werte haben: $\lambda = 2680, 2713, 2798$ ANGSTRÖM-Einheiten. *Mesitylen* hat vier Fluoreszenzbanden, *Diphenyl* acht auf der Kurve $\frac{1}{\lambda} = 3492 - 74.91 n^2$ für n gleich 1—8. *Diphenylmethan* u. *Triphenylmethan* liefert je zwei verschiedene

Fluoreszenzspektralgebiete, die sich nicht auf einer einzigen Kurve vereinigen lassen. Das *Naphthalinspektrum* besteht aus 14 sehr regelmäßigen, schmalen Banden. Unterhalb der oberen Schichten ist die Fluoreszenz nur schwach sichtbar.

Die Fluoreszenzbanden entsprechen der geraden Linie $\frac{1}{\lambda} = 3326 - 47 \cdot 12 n$. Vier von den vom Vf. beobachteten Absorptionsbanden würden annähernd mit Fluoreszenzbanden übereinstimmen. Das *Phenanthrenspektrum* besteht aus 17 Banden und sieht ziemlich kompliziert aus. Das Fluoreszenzspektrum von *Anthracen* besteht aus 5 außerordentlich kräftigen Banden, das von *Anthranol* aus 14. Außerdem wurde noch die Fluoreszenz der folgenden Substanzen untersucht: *Anilin*, *Chininsulfat*, *Chinolin*, *Diphenylamin*, *Hydrochinon*, *Phenol*, α -*Naphthol*, β -*Naphthol*, α -*Naphthylamin*, β -*Naphthylamin*. Außer bei den Naphtholen bestehen die Spektren aus einer einzelnen Fluoreszenzbande. Er erscheint zweifelhaft, ob die Behauptung von STARK und STEUBING, daß die Fluoreszenzbanden zu einem kontinuierlichen, breiten Fluoreszenzstreifen zusammenfließen, wenn bei Benzol für Wasserstoff ein anderes Element oder eine Atomgruppe substituiert wird, für die Alkylgruppe gilt. Bezüglich des Verhältnisses zwischen Absorption u. Fluoreszenz zeigt p-Xylol, daß die Fluoreszenzbanden die direkte Fortsetzung einer bestimmten Serie von Absorptionsbanden bilden können. In mehreren Fällen scheint eine Überlagerung der letzten Absorptionsbanden mit den ersten Fluoreszenzbanden einzutreten. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 166—99. Okt./Nov. 1911. Bonu. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. Tiffeneau, *Über das Monomethyl- und Dimethyl-3,4-dioxybenzylamin*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 819. 825; C. 1911. II. 1324. 1325.) Diese beiden Basen wirken qualitativ wie das Adrenalin, aber etwa 100-mal schwächer als dieses. — Dargestellt wurden die Basen durch Entmethylierung des Einwirkungsprod. von Mono- und Dimethylamin auf Veratrylchlorid, bezw. durch Einw. von PCl_5 auf die Methylenäther der betreffenden Aminodiphenole. — *Veratrylalkohol*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Veratrumaldehyd, dickliche Fl., Kp.₁₄ 169°, D.¹⁶ 1,180; Acetat, dickliche Fl., Kp.₁₃ 170—175°; Benzoat, F. 36—37°, Kp.₁₂ 233—236°, D.⁰ 1,203; Phenylurethan, F. 118°. — *Veratrylchlorid*, durch Einleiten von HCl-Gas in die auf 0° abgekühlte äth. Lsg. des Veratrylalkohols oder dessen Acetats. Krystalle aus A. oder PAe., F. 48°, ll. in Bzl., CCl_4 , Ä. etc. — *Dimethoxy-3,4-benzylmonomethylamin* (*Monomethyldimethoxy-3,4-benzylamin*), $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_3$, aus Veratrylchlorid und Monomethylamin in alkoh. Lsg. im Rohr, Kp.₁₂ 135—140°; Jodhydrat, F. 170—171°. — *Dioxy-3,4-benzylmonomethylamin* (*Monomethyldioxy-3,4-benzylamin*), $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_3$, durch Erhitzen der vorübergehenden Verb. mit 3—4 Mol. konz. HJ auf 140—150°; Jodhydrat, F. 179°; Chlorhydrat, F. 182°.

Dimethoxybenzyl dimethylamin (*Dimethyldimethoxy-3,4-benzylamin*), $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus Veratrylchlorid und Dimethylamin in Ggw. von Bzl., farblose Fl., Kp.₁₂ 132—137°, D.⁰ 1,0578, Kp.₇₆₀ 236—239°; Jodhydrat, F. 174°; Jodmethylat, F. 179°. Wird durch Säureanhydride und -chloride in Acyldimethylamin und den entsprechenden Veratrylester gespalten. — *Dioxybenzyl dimethylamin* (*Dimethyldioxy-3,4-benzylamin*), $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$; Chlorhydrat, F. 183°; das Jodhydrat kristallisiert nicht. — *Methylenedioxybenzyl dimethylamin* (*Dimethylmethylenedioxybenzylamin*), $\text{CH}_2 \langle \text{O} \rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus Piperonylchlorid und Dimethylamin, Kp.₁₃ 125°, D.⁰ 1,101; Chlorhydrat, F. 223°; Jodhydrat, F. 135°; Jodmethylat, F. 233°. — *Piperonylchlorid*, aus dem Piperonylalkohol oder dessen Acetat und HCl-Gas, Krystalle aus A., F. 23°, Kp.₁₃ 130—131°. — Durch Erhitzen des Chlorhydrats des Methylenedioxybenzyl dimethylamins mit PCl_5 auf dem Wasserbade, Abdestillieren

des gebildeten Trichlorids und Kochen des Rückstandes mit etwas W. erhält man das oben erwähnte Chlorhydrat des Dioxybenzylidimethylamins vom F. 183°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 928—32. 20/10.—5/11. 1911.) DÜSTERBEHN.

René Donetteau, *Über die Dioxy-2,3- und -3,4-benzylamine*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. dieser beiden Verbb. methyliert man die korrespondierenden Vanilline, reduziert deren Oxime und entmethyliert die resultierenden Prodd. — Der *Dimethoxy-2,3-benzaldehyd* (*o-Veratrumaldehyd*), $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$, erhalten nach NOELTING (Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 476; C. 1910. I. 1881) mit der Abänderung, daß man ein Gemisch von 50 g *o*-Vanillin und 48 g Methylsulfat allmählich unter Kühlen mit einer Lsg. von 27 g KOH in 100 cem W. versetzt, nach einer halben Stunde weitere 100 cem W. zugibt u. mit Ä erschöpft; F. 52°. Das Oxim, F. 97°, wurde in schwach essigsaurer Lsg. durch Na-Amalgam bei 40—50° zum *Dimethoxy-2,3-benzylamin*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, farbloses Öl, Kp_{11} 137°, zieht begierig CO_2 an, D.° 1,1243, reduziert; Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$, F. 159°; Pikrat, goldgelbe Nadeln, F. 205°; Jodmethylat, F. 174°. — *Dimethoxy-2,3-benzylacetamid*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NHCOCH}_3$, Krystalle aus Bzl., F. 94°, Kp_{10} 210—211°, zl. in sd. W., bildet mit Na und Jodmethyl in Xylollsg. das *Methylderivat*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, sehr dickliche, schwach ambrafarbene Fl., Kp_{13} 202—205°, D.° 1,1506, welches gegen Essigsäureanhydrid bei 150° beständig ist. — *Dioxy-2,3-benzylamin*, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, aus der Dimethoxyverb. und HJ bei 130—140°; Jodhydrat, F. 149°, ll. in W. und A., wird durch FeCl_3 grün gefärbt; Chlorhydrat, F. 186°, gleicht im übrigen dem Jodhydrat.

Dimethoxy-3,4-benzylamin, durch Reduktion des Oxims des Veratrumaldehyds mittels Na-Amalgam, farbloses Öl, Kp_{12} 154—158°, D.° 1,1430; Chlorhydrat, F. 257°; Jodmethylat, F. 228°; Pikrat, F. 169°. — *Dioxy-3,4-benzylamin*, erhalten wie die isomere 2,3-Verb.; Jodhydrat, F. 205°, ll. in A., gibt mit FeCl_3 eine grüne Färbung; Chlorhydrat, F. 172°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 932—38. 20/10.—5/11. 1911. Paris. Hospital Boucicaut. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

Br. Pawlewski, *Zur Isomerie der Schiff'schen Basen*. Bei der Kondensation des Benzoin mit Benzylamin erhielt Vf. fünf verschiedene Körper, deren einer mit dem F. 88—90° sich als *Benzylidenbenzylamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, erwies. Da bereits MASON und WINDER (Journ. Chem. Soc. London 65. 191; C. 94. I. 767) ein fl. Benzylidenbenzylamin mit dem Kp_{10-20} 200—202° beschrieben haben, so stellt der Körper des Vfs. die stereoisomere Transform dieser SCHIFF'schen Base dar. (Chemik Polski 11. 121—22. 15/3. 1911. Lemberg. Polytechnikum.) v. ZAWIDZKI.

J. B. Senderens, *Katalytische Darstellung der aromatischen Ketone*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 948—52. 20/10.—5/11. 1911. — C. 1911. I. 728. 1051.) DÜSTERBEHN.

H. Duval, *Molekularrefraktion der Azokörper*. Die Resultate der vom Vf. ausgeführten Bestat. waren folgende. 1. Das Lösungsmittel scheint einen merklichen Einfluß auf den Wert der Mol.-Refr. zu besitzen. — 2. Die *o*- oder *m*-Stellung des Substituenten bewirkt einen zu geringen Unterschied, um auf eine verschiedene Konstitution der Verbb. schließen zu können. — 3. Die Temp. ruft eine geringe, fortschreitende Erhöhung der Mol.-Refr. hervor. Der Zustand der Überschmelzung ist ohne merklichen Einfluß. — 4. Bei Zugrundelegung des BRÜHL'schen Wertes für N ergibt die Berechnung niedrigere Werte für die Mol.-Refr. als das Experiment. Möglicherweise macht sich der Einfluß der Nähe des Absorptionsspektrums durch eine geringe Erhöhung der beobachteten Werte bemerkbar. — Mol.-Refr. der Azo-

benzollsgg. für die D-Linie: 63,88 (Bzl.), 63,41 (Äthylenbromid), 63,43 (Nitrobenzol), 65,33 (Eg.), 64,92 (Cyclohexan), 64,28 (Pyridin), ber. 60,32.

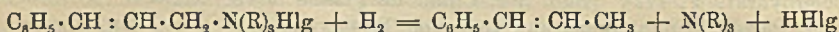
Mol.-Refr. der reinen, geschmolzenen Körper, beobachtet bei der Li-Linie ($\lambda = 670,5$):

	Temp.	Mol.-Refr.		
		gefunden $\lambda = 670,5$	berechnet	
			D.	H _a
Azobenzol	72°	62,28	60,32	59,84
o-Benzolazobenzoessäuremethylester	40°	73,19	71,39	70,76
„	50°	73,24	—	—
o-Benzolazobenzoessäureäthylester	20°	77,83	76,00	75,33
„	40°	78,09	—	—
o-Benzolazobenzoessäurepropylester	20°	82,58	80,60	79,90
„	40°	82,80	—	—
m-Benzolazobenzoessäuremethylester	50°	73,88	71,39	70,76
m-Benzolazobenzoessäureäthylester	20°	78,24	76,00	75,33
„	30°	78,44	—	—
„	45°	78,48	—	—
m-Benzolazobenzoessäurepropylester	20°	83,24	80,60	79,90
„	30°	83,26	—	—
„	45°	83,43	—	—

(C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 874—75. [6/11.* 1911.]

DÜSTERBEHN.

Hermann Emde, *Über Propenylbenzol aus Cinnamylammoniumsalzen*. Bei der Darst. des Propenylbenzols, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2593; C. 1909. II. 514) durch Behandeln mit Natriumamalgam:



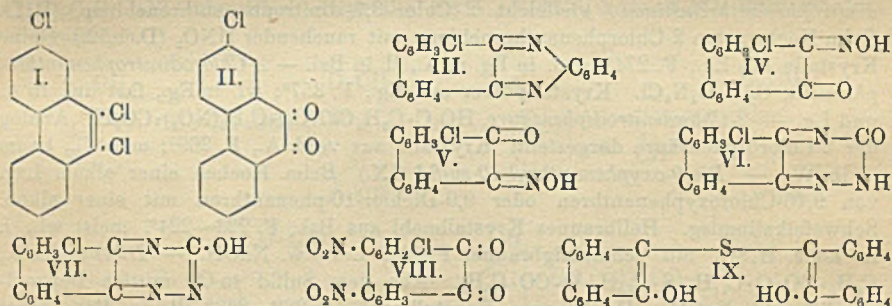
konnte möglicherweise als verunreinigende Beimengung Propylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, bzw. Allylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, entstanden sein. Zur Prüfung dieser Frage zerlegte man eine Probe des Propenylbenzols in 4 Fraktionen, die sämtlich ungesättigten Charakter besaßen, und prüfte die Konstitution mittels der *Ozonidspaltung* nach HARRIES. Hierbei muß Propenylbenzol Benzaldehyd und Acetaldehyd liefern; Allylbenzol dagegen zerfällt in Phenylacetaldehyd und Formaldehyd, während Propylbenzol unangegriffen bleibt. Der Vers. zeigte nun, daß bei der Ozonidspaltung nur Benzaldehyd, bzw. Benzoessäure, jedoch kein Phenylacetaldehyd und keine Phenylelessigsäure entsteht. Daraus ist zu schließen, daß die genannten Verunreinigungen nicht vorliegen. — Aus dem Fehlen des Allylbenzols darf vorerst nicht der Schluß gezogen werden, daß der H bei der Spaltung der quaternären Cinnamylammoniumverbb. durch Na-Amalgam nicht in 1,4-Stellung addiert wird; denn Allylbenzol und seine Abkömmlinge werden durch KOH leicht und quantitativ in die entsprechenden Propenylverbb. umgelagert. Es bleibt zu beweisen, ob in den Cinnamylaminen die Äthylenbindung die bisher angenommene α, β -Stellung zum Benzolkern einnimmt oder aber die β, γ -Stellung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3224—26. 25/11. [7/11.] 1911. Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

J. Maisit, *Über ein Pfefferminzöl aus dem Kaukasus*. Untersucht wurden je ein Rohöl aus einjährigen und zweijährigen Pflanzen von *Mentha pip.* Mitcham var. nigr., welche in 500 m Höhe im Kreise Sotschi des Schwarzmeer-Gouvernements kultiviert worden waren. Das Öl war aus trocknen Blättern und Blüten

destilliert u. eine Ausbeute von 1,6–1,7% erzielt worden. Beide Öle waren gelblich gefärbt von schwach saurer Rk. und angenehmem Geruch; sie waren II. in 97%ig., swl. in 70%ig. A. und schieden in einer Eis-Kochsalzmischung erst nach längerer Zeit Mentholkrystalle ab. — Öl aus einjährigen Pflanzen: D_{20}^{20} 0,912, $[\alpha]_D^{20} = -19,407^\circ$, SZ. 0,57, verestertes Menthol 6,575%, Gesamtmenthol 49,17%, beginnt bei 193° zu sd., destilliert bis 240° zu 83,22% über. Öl aus zweijährigen Pflanzen: D_{20}^{20} 0,913, $[\alpha]_D^{20} = -19,660^\circ$, SZ. 0,56, verestertes Menthol 8,745%, Gesamtmenthol 50,07%; bis 235° destillierten 82% des Öles über. (Arch. der Pharm. 249. 637–40. 8/11. 1911. Dorpat. Pharm. Inst.) DÜSTERBEHN.

Julius Schmidt und Eberhard Sauer, *Übergänge von der Phenanthrenchinon- zur Phenanthrenreihe.* (Studien in der Phenanthrenreihe. XXXII.) (31. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1488; C. 1911. II. 147.) Die Vff. haben versucht, für die Gewinnung von Substitutionsprodd. des Phenanthrens aus Phenanthrenchinonderivaten Methoden auszuarbeiten, die eine präparative Darst. der genannten Verb. in glatter Weise ermöglichen. — Wie J. SCHMIDT und seine Mitarbeiter gezeigt haben, werden in einigen Fällen Substitutionsprodd. des Phenanthrenchinons durch gelinde Reduktion in solche des Hydrophenanthrenchinons übergeführt. Es wurde versucht, eine vollständige Eliminierung des Sauerstoffes durch Erhitzen von Phenanthrenchinonderivaten mit HJ und rotem P im Rohr zu bewirken. Nach diesem Verf. wird das 3-Nitrophenanthrenchinon in das 3-Aminophenanthren übergeführt, während das 4-Nitrophenanthrenchinon unter gleichen Bedingungen vollkommen zerstört, beim Erhitzen mit HJ u. rotem P im offenen Gefäße nur bis zum Aminohydrophenanthrenchinon reduziert wird. Eine allgemein anwendbare Methode zur Darst. von Aminophenanthrenen liegt in diesem Reduktionverf. nicht vor.



Phenanthrenchinon wird beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° in das 2,9,10-Trichlorphenanthren (I.) übergeführt, welches, ebenso wie das im folgenden erwähnte 2-Chlorphenanthrenchinon, bereits von SCHMIDT und SCHALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3895; C. 1907. I. 166) in nicht reinem Zustande erhalten wurden. Die Konstitution der Trichlorverb. ist durch die Überführung in 2-Monochlorphenanthrenchinon (II.) und in *p*-Chlordiphensäure bewiesen. Die Darst. des 2,9,10-Trichlorphenanthrens bedeutet einen für präparative Zwecke brauchbaren Übergang von der Phenanthrenchinonreihe zur Phenanthrenreihe. Das Chlorierungsverf. scheint allgemein anwendbar zu sein. — Einen weiteren Übergang von der Phenanthrenchinonreihe zu einem Phenanthrenderivat stellt die B. des Bis-9-oxyphenanthryl-10-sulfids (IX.) aus Dichlorphenanthron (J. SCHMIDT, LUMPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4215; C. 1909. I. 181) und Schwefelkalium dar. Als Zwischenprod. entsteht bei dieser Rk. das 9,10-Chloroxyphenanthren, das mit Schwefelkalium das gleiche Sulfid gibt.

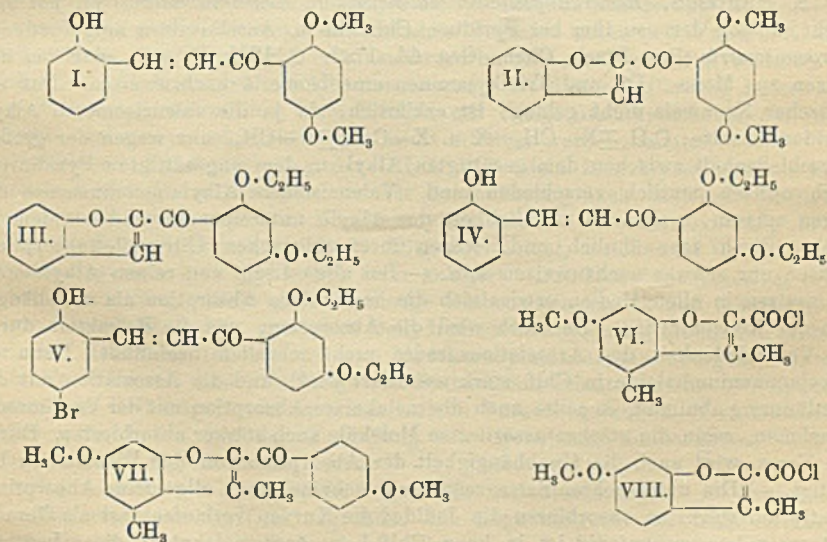
Beim Erhitzen des 3-Nitrophenanthrenchinons mit HJ (D. 2,0) und rotem P auf 140° entstehen zwei isomere 3-Aminophenanthrenhydrojodide, von welchen das eine

in rhomboederförmigen Krystallen vom F. 140°, das andere in feinen Nadeln vom F. 244—245° erhalten wird. Beide Salze geben mit NaOH dasselbe 3-Aminophenanthren (F. 87°). Es scheint, daß den zwei isomeren Hydrojodiden zwei isomere Aminophenanthrene entsprechen, von denen das eine so labil ist, das es aus dem Hydrojodid in Freiheit gesetzt, sogleich in das stabile 3-Aminophenanthren übergeht (vgl. WERNER, LIEBIGS Ann. 321. 313; C. 1902. II. 56; J. SCHMIDT, HEINLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1488; C. 1911. II. 147; J. SCHMIDT, STÜTZEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1243; C. 1908. I. 1896.) — *2,9,10-Trichlorphenanthren* (I.). Aus Phenanthrenchinon und PCl_3 im Rohr bei 200°. Nadeln aus Lg., F. 144 bis 145°; ll. in Bzl., Chlf., Ä., weniger l. in Eg. und Lg., noch weniger l. in A. — *2-Chlorphenanthrenchinon* (II.). Aus Trichlorphenanthren in h. Eg. mittels einer Lsg. von CrO_3 in 50% ig. Essigsäure. Gelbrote Nadeln aus Eg., F. 252—253°; zwl. in A. u. Eg., ll. in Bzl. — *2-Chlorphenanthro-3-oxytiazin* (III.). Aus Chlorphenanthrenchinon und salzsaurem o-Phenylendiamin in sd. A. Weißliche Blättchen aus CCl_4 , F. 238°; l. in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe. — *2-Chlorphenanthrenchinonmonoxim* (IV. oder V.). Aus Chlorphenanthrenchinon und salzsaurem Hydroxylamin in sd. A. Gelbgrün, F. 170—175°, l. in A. und Eg. — *2-Chlorphenanthrenchinonsemicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ (Formel entsprechend IV. oder V.). Aus Chlorphenanthrenchinon in sd. A. mittels einer wss. Lsg. von Semicarbazidchlorhydrat. Hellgelbe Nadeln, F. 220°. — *6-Chlorphenanthro-3-oxytiazin* (VI. oder VII.). Aus 2-Chlorphenanthrenchinonoxim und Semicarbazidchlorhydrat in sd. A. in Ggw. von konz. HCl. Krystalle aus A., F. 288° (Zers.). — *p-Chlordiphensäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (SCHMIDT, SCHALL, l. c.). Aus 2-Chlorphenanthrenchinon und K_2CrO_7 in verd. H_2SO_4 . F. 240°; ll. in Eg. und A., fast unl. in W.; besitzt einen bitteren Geschmack. — $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_8\text{Cl}$. Krystalle aus verd. A., F. 270° (Zers.). — *2-Chlordinitrophenanthrenchinon*, vielleicht 2-Chlor-3,7-dinitrophenanthrenchinon (VII.). Beim Kochen von 2-Chlorphenanthrenchinon mit rauchender HNO_3 (D. 1,52.) Gelbe Krystalle aus Eg., F. 274°, zwl. in Eg. u. A., ll. in Bzl. — *2-Chlorodinitrophenanthrophenazin*, $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$. Krystallpulver aus Eg., F. 357°; wl. in Eg., fast unl. in A. und Lg. — *2-Chlorodinitrodiphensäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Analog der 2-Chlordiphensäure dargestellt. Krystalle aus verd. A., F. 269°; meist ll., kaum l. in W. — *Bis-9-oxypheanthryl-10-sulfid* (IX.). Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von 9,10-Chloroxyphenanthren oder 9,9-Dichlor-10-phenanthron mit einer alkoh. Schwefelkaliumlg. Hellbraunes Krystallmehl aus Bzl., F. 223—224°, meist wl., l. in konz. H_2SO_4 mit schmutzigbrauner Farbe; l. in w. NaOH. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_8\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_8\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem Sulfid in Ä. mittels Benzoylchlorid und NaOH. Hellbraunes Krystallmehl, F. 262—263°, ll. in Bzl., sonst kaum l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3241—55. 25/11. [28/10.] 1911. Stuttgart. Lab. für reine u. pharmazeut. Chem. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

J. Tambor, *Studien in der Gruppe des Cumarons*. In Fortführung der Unterss. von v. KOSTANECKI und ZWAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1335; C. 1908. I. 1980) werden nach bereits bekannten Verff. (vgl. v. KOSTANECKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 237; C. 96. I. 590; v. KOSTANECKI, ZWAYER, l. c.; RAP, Gazz. chim. ital. 25. II. 285; C. 96. I. 40) Derivate des 1-Benzoylcumarons dargestellt, die sowohl im Cumaron- als auch im Benzolkern substituiert sind. — *2-Oxy-2',5'-dimethoxychalkon* (I.). Aus Chinacetophenondimethyläther u. Salicylaldehyd in A. in Ggw. von NaOH. Orangefarbene Prismen aus A., F. 119,5°; l. in konz. H_2SO_4 orangefarben. — *2',5'-Dimethoxy-1-benzoylcumaron* (II.). Beim Hinzufügen von konz. KOH (2:3) zu einer sd. alkoh. Lsg. des öligen 2-Acetoxy-2',5'-dimethoxychalkondibromids oder aus Cumarilsäurechlorid und Hydrochinondimethyläther in Ggw. von AlCl_3 oder aus dem K-Salz des Salicylaldehyds und α -Bromchinaceto-

phenondimethyläther (s. u.) in sd. alkoh. Lsg. Gelbe Blättchen aus A., F. 98°; färbt sich beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 dunkelrot und geht mit oranger Farbe in Lsg.

α -*Bromchinacetophenondimethyläther*, $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$. Aus Hydrochinondimethyläther, Bromacetylbromid u. $AlCl_3$ in CS_2 . Nadeln aus A., F. 91°. — *Phenylhydrazon des 2',5'-Dimethoxy-1-benzoylcumarons*, $C_{23}H_{20}O_3N_2$. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 161°. — *2',4'-Diäthoxy-1-benzoylcumaron* (III.). Aus Resorcindiäthyläther, Cumarilsäurechlorid u. $AlCl_3$. Fast farblose Prismen aus A., F. 87°. Konz. H_2SO_4 färbt orange, löst gelb. — *2-Oxy-2',4'-diäthoxychalkon* (IV.). Analog dem 2-Oxy-2',5'-dimethoxychalkon dargestellt. Grünlichgelbe Prismen aus verd. A. oder schwefelgelbe Nadeln aus konz. A., F. 164° unter Aufschäumen. Konz. H_2SO_4 färbt orange, löst gelb. — *2-Acetoxy-2',4'-diäthoxychalkon*, $C_{21}H_{22}O_5$. Nadeln aus verd. A., F. 69°. — *2-Oxybenzal-bis-2',4'-diäthoxyacetophenon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2]_2$. Aus Salicylaldehyd und Resacetophenondiäthyläther in starker NaOH neben 2-Oxy-2',4'-diäthoxychalkon. Grüngelbe Nadeln aus A., F. 73°, l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe. — *2-Acetoxy-2',4'-diäthoxy-5'-bromchalkondibromid*, $C_{21}H_{21}Br_5O_5$. Aus 2-Acetoxy-2',4'-diäthoxychalkon und 4 Atome Br in CS_2 . Prismen aus A., F. 143°. Konz. H_2SO_4 färbt und löst orangefarben. — *2',4'-Diäthoxy-5'-brom-1-benzoylcumaron* (V.). Aus dem eben beschriebenen Dibromid in h. alkoh. Lsg. mittels starker KOH oder aus 2',4'-Diäthoxy-1-benzoylcumaron in CS_2 mittels Br. Prismen aus A., F. 143°. — *2',4'-Diäthoxy-2-oxy-5-bromchalkon* (V.). Aus Resacetophenondiäthyläther u. 5-Bromsalicylaldehyd. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 175° (Zers.). — *Acetylverb.*, $C_{21}H_{21}O_5Br$. Hellgelbe Nadeln, F. 112°. — *2-Acetoxy-2',4'-diäthoxy-5-bromchalkondibromid*, $C_{21}H_{21}O_5Br_3$. Rhomboedrische Krystalle aus A., F. 147°. — *2',4'-Diäthoxy-5-brom-1-benzoylcumaron*, $C_{16}H_{17}O_4Br$. Rhomboedrische Krystalle aus A., F. 126°; konz. H_2SO_4 färbt rot, löst orangefarben.



5-Methoxy-2,3-dimethylcumarilsäurechlorid (VI.). Aus 5-Methoxy-2,3-dimethylcumarilsäure u. PCl_5 in CS_2 . Schwach grünlich gefärbte Nadeln aus Bzl., F. 137°. — *2,3-Dimethyl-5,4'-dimethoxy-1-benzoylcumaron* (VII.). Aus dem Säurechlorid, Anisol und $AlCl_3$. Nadeln aus A., F. 145°; konz. H_2SO_4 färbt und löst orange-

farben. — *2,3-Dimethyl-5,3',4'-trimethoxy-1-benzoylcumaron*, $C_{20}H_{20}O_5$. Aus dem Säurechlorid, Veratrol und $AlCl_3$. Nadeln aus A., F. 156°; konz. H_2SO_4 färbt und löst orangerot. — *2,3-Dimethyl-5,2',4'-trimethoxy-1-benzoylcumaron*, $C_{20}H_{20}O_5$. Aus dem Säurechlorid, Resorcin dimethyläther u. $AlCl_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 115°; konz. H_2SO_4 färbt und löst orangerot. — *2,3-Dimethyl-5,2',5'-trimethoxy-1-benzoylcumaron*, $C_{20}H_{20}O_5$. Aus dem Säurechlorid, Hydrochinondimethyläther und $AlCl_3$. Gelbe, würfelförmige Prismen aus A., F. 135°; konz. H_2SO_4 färbt rot und löst orangerot. — *2,3-Dimethyl-5,2',4',6'-tetramethoxy-1-benzoylcumaron*, $C_{21}H_{22}O_6$. Aus dem Säurechlorid, Phloroglucin trimethyläther u. $AlCl_3$. Schwach gelbe, prismatische Säulen aus A., F. 196—197°; konz. H_2SO_4 färbt orangerot und löst orange gelb. — *2,3-Dimethyl-5,2',3',4'-tetramethoxy-1-benzoylcumaron*, $C_{21}H_{22}O_6$. Aus dem Säurechlorid, Pyrogallol trimethyläther und $AlCl_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 158°; konz. H_2SO_4 färbt rot und löst orangerot.

5-Methoxy-2-methylcumarsäurechlorid (VIII). Aus 5-Methoxy-2-methylcumarsäure und PCl_5 in CS_2 . Grünliche Nadeln aus Bzl. oder Ä., F. 104—105°. — *5,4'-Dimethoxy-2-methyl-1-benzoylcumaron*, $C_{18}H_{16}O_4$. Aus dem eben beschriebenen Säurechlorid, Anisol und $AlCl_3$. Schwach gelbgefärbte Blättchen, F. 140°; konz. H_2SO_4 färbt rot u. löst orangefarben. — *5,3',4'-Trimethoxy-2-methyl-1-benzoylcumaron*, $C_{19}H_{18}O_5$. Mittels Veratrol dargestellt. Blättchen aus verd. A., F. 153—154°; konz. H_2SO_4 färbt rot u. löst orange. — *5,2',4',6'-Tetramethoxy-2-methyl-1-benzoylcumaron*, $C_{20}H_{20}O_6$. Mittels Phloroglucin trimethyläther dargestellt. Dunkelgelbe Blättchen aus verd. A., F. 178°; konz. H_2SO_4 färbt rot und löst orangefarben. — *5,2',3',4'-Tetramethoxy-2-methyl-1-benzoylcumaron*, $C_{20}H_{20}O_6$. Mittels Pyrogallol trimethyläther dargestellt. Hellgelbe Nadeln aus verd. A., F. 72—73°; konz. H_2SO_4 färbt rot u. löst orangefarben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3215—23. 25/11. [31/10.] 1911. Bern. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

A. Hantzsch, *Bemerkungen über valenzisomere Ammoniumsalze*. Vf. hat versucht, analog der von ihm bei Pyridin-, Chinolin- u. Acridinsalzen aufgefundenen *Chromoisomerie* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1783; C. 1911. II. 615) auch bei den Salzen aus Mono-, Di- und Trialkylaminen eine Isomerie nachzuweisen. Daß ein optischer Nachweis nicht gelang, ist erklärlich, da ja die valenzisomeren Alkylpyridoniumsalze, $C_2H_5 \equiv N - CH_2 - X$ u. $X - C_2H_5 \equiv N - CH_3$, nur wegen der großen Verschiedenheit zwischen dem gesättigten Alkyl- u. dem ungesättigten Pyridinring auch optisch deutlich verschieden sind. Valenzisomere Alkylammoniumsalze dagegen müssen, wegen der Ähnlichkeit der Alkyle untereinander und mit dem H, auch optisch sehr ähnlich und, wegen ihrer schwachen Ultraviolettabsorption, optisch nur schwer nachzuweisen sein. — Bei allen Lsgg. von reinen Alkylammoniumsalzen in allen Medien erwies sich die molekulare Absorption als unabhängig von der Konzentration. Demnach wird die Absorption, wie die Refraktion durch die Verschiedenheit des Assoziationsgrades nicht merklich beeinflußt. Denn da Alkylammoniumhaloide in Chlf. stark assoziiert sind, und die Assoziation mit der Verdünnung abnimmt, so sollte auch die molekulare Absorption mit der Verdünnung abnehmen, wenn die stärker assoziierten Moleküle auch stärker absorbierten. Durch die Vers. wird auch die Unabhängigkeit der Absorption von der Dissoziation bestätigt. — Die untersuchten Salze zeigen nur sehr schwach allgemeine Absorption; relativ am stärksten absorbieren die Jodide; die Kurven verlaufen fast als Gerade. *Tetrapropylammoniumjodid* ist in konz. Chlf.-Lsg. pentamolekular; diese Lsg. absorbiert zwar bedeutend stärker als die in A. und W., doch ist dies bedingt durch die nicht unbeträchtliche Eigenabsorption des Chlf. — *Tripropylmethylammoniumjodid*, aus Tripropylamin und Methyljodid in A. (durch Ä. gefällt); verhält sich in Chlf., A. und W. wie das vorige Salz, obwohl seine asymm. Struktur die Existenz

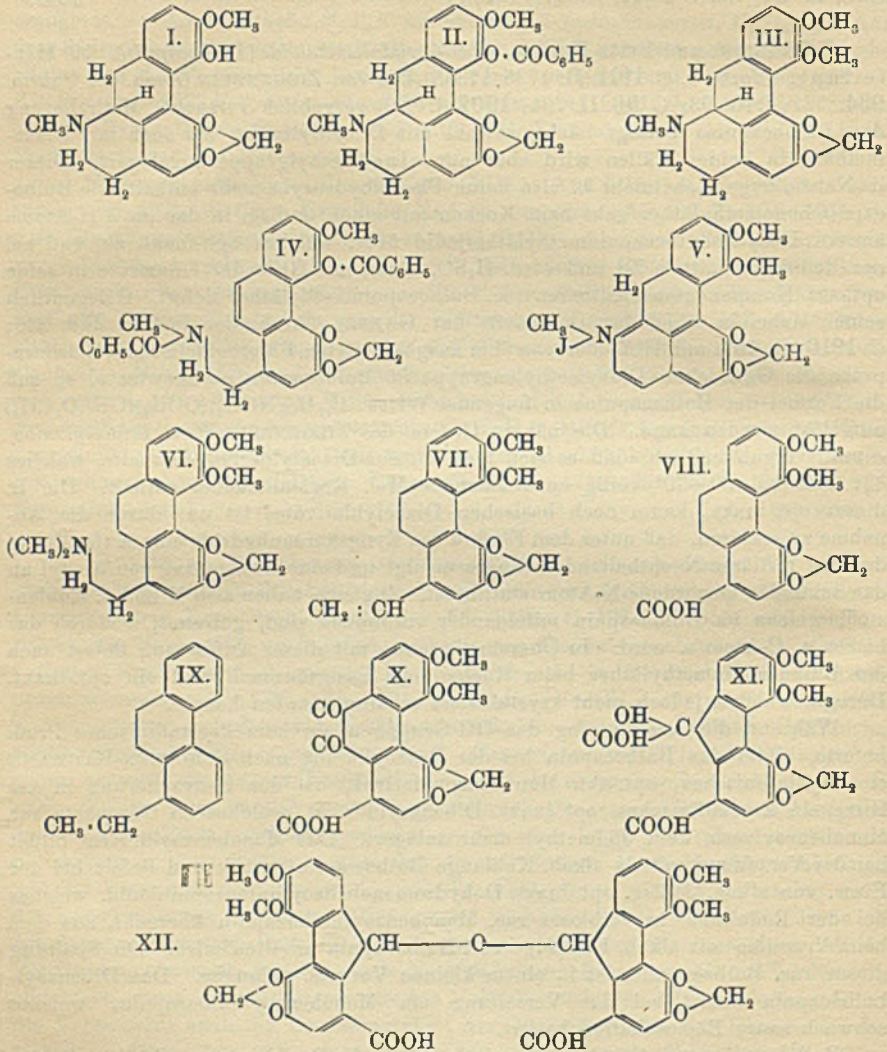
von Valenzisomeren zuläßt. Dasselbe gilt für *Dimethylpiperidoniumjodid*. — Alle aus *Tripropyl-, Triäthyl-, Diäthylamin* etc. des Handels hergestellten Salze zeigten in Lsg. starke Abweichungen von BEERS Gesetz, bisweilen sogar deutliche Selektivabsorption, doch ist dieses Verhalten auf Verunreinigungen zurückzuführen. Ein gereinigtes *Isoamylamin* ergab ein Hydrochlorid, das viel schwächer, nicht mehr selektiv und in allen Verdünnungen gleichartig absorbierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3290—93. 25/11. [13/11.] 1911.) Jost.

J. Gadamer und Fritz Kuntze, *Über Corydalisalkaloide (Bulbocapnin)*. 10. Mitteilung. (Forts. v. C. 1911. II. 1735. 1736.) Die von ZIEGENBEIN (Arch. der Pharm. 234. 524; 240. 93; C. 96. II. 794; 1902. I. 820) vergeblich versuchte Methylierung des Bulbocapnins gelingt leicht, sowohl mit Dimethylsulfat, als auch mit Diazomethan; in beiden Fällen wird aber nur eine Methylgruppe angelagert. Dieser in Natronlauge nicht mehr l., also keine Phenolhydroxyle mehr enthaltende Bulbocapninmonomethyläther geht beim Kochen mit alkoh. Jodlsg. in das um 4 H-Atome ärmere Dehydrobulbocapninmethylätherjodid über, welches opt.-inakt. ist und bei der Reduktion mittels Zn und verd. H_2SO_4 einen mit Hilfe der Ditartrate in seine opt.-akt. Komponenten spaltbaren rac. Bulbocapninmethyläther liefert. Gelegentlich seiner Arbeiten über das Corycavin hat GAEBEL (Arch. der Pharm. 248. 226; C. 1910. II. 167) mit Hilfe der von ihm ausgearbeiteten Phloroglucin-Schwefelsäureprobe die Ggw. einer Dioxymethylengruppe im Bulbocapnin nachgewiesen, so daß die Formel des Bulbocapnins in folgender Weise: $C_{10}H_{10}(NCH_3)(OCH_3)(OH)(O_2CH_2)$ aufgelöst werden kann. Die nähere Unters. des ZIEGENBEINSCHEN *Triacetylbulbocapnins* ergab endlich, daß es sich hier um ein Diacetylderivat handelte, welches $^{1/2}$, erst bei 60—70° völlig entweichendes Mol. Krystallalkohol enthält. Die B. dieses opt.-inakt., kaum noch basischen Diacetylderivates ist nur durch die Annahme zu erklären, daß unter dem Einfluß des Essigsäureanhydrids eine Aufspaltung des den tertiären N enthaltenden Ringes erfolgt und eine Anlagerung von Acetyl an das sekundär gewordene N-Atom stattfindet. Zugleich haben sich N und a. Kohlenstoff, welche im Bulbocapnin miteinander verbunden sind, getrennt, wodurch das bisher a. C-Atom s. wird. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung liefert auch der Bulbocapninmethyläther beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein opt.-inakt. Derivat, welches jedoch nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Während die Acetylierung der OH-Gruppe allein kein krystallinisches Prod. lieferte, bildet das Bulbocapnin bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN ein krystallinisches, opt.-akt. Monobenzoylderivat, bei der Benzoylierung in der Hitze ein krystallinisches, opt.-inakt. Dibenzoylderivat, welches im Gegensatz zur Monobenzoylverb. kein Jodmethyl mehr anlagert. Das Monobenzoylderivat bildet bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge Bulbocapnin zurück und liefert bei der Einw. von alkoh. Jodlsg. opt.-inakt. Dehydromonobenzoylbulbocapninjodid, welches bei der Reduktion in farbloses rac. Monobenzoylbulbocapnin übergeht, aus dem beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge rac. Bulbocapnin erhalten wird. Die Spaltung dieses rac. Bulbocapnins ist in einem kleinen Vorvers. gelangen. Das Dibenzoylbulbocapnin liefert bei der Verseifung ein Monobenzoylbulbocapnin, welches schwach saure Eigenschaften besitzt.

Bulbocapnin und Apomorphin zeigen sehr nahe Beziehungen. So liegt beiden die Muttersubstanz $C_{17}H_{17}N$ zugrunde, die möglicherweise für beide Alkaloide identisch ist. Das freie Bulbocapnin nimmt am Licht und an der Luft eine schwach grüne Färbung an. Die Lsgg. der freien Base und ihrer Salze färben sich allmählich intensiv grün. $FeCl_3$ verursacht in den neutralen Lsgg. der Salze eine Rotfärbung. Die für Apomorphin typische PELLAGRISCHE Rk. wird, wenn auch in etwas abweichender Weise, ebenfalls vom Bulbocapnin gegeben. Bei der

Oxydation des Dibenzoylbulbocapnins mittels CrO_3 entsteht ein o-Chinon. Beim HOFMANN'schen Abbau erhielten Vff. eine nicht krystallisierende Methinbase, daraus durch weitere Methylierung und Kochen mit Natronlauge eine Vinylverb. und durch Oxydation der letzteren mit KMnO_4 in Acetonlsg. eine Monocarbonsäure. Die Reduktion der Vinylverb. durch Zinkstaubdest. führte zu dem gleichen Äthylphenanthren, welches PSCHORR auch aus dem Apomorphin erhalten hat.



III Experimenteller Teil. Bei der Isolierung der Alkaloide wurde die von GADAMER angegebene Arbeitsweise (Arch. der Pharm. 240. 21; C. 1902. I. 529) in der Weise abgeändert, daß bei der Alkalisierung der wss. Extraktlsg. ein größerer Überschuß an NH_3 sorgfältig vermieden wurde, wodurch auch das Corytuberin bequem zugänglich wurde. Aus der Alkaloidlsg., die durch Ausäthern der schwach alkal. Extraktlsg. erhalten wurde, schied sich neben *Bulbocapnin* (I.) etwas

Dehydrocorydalin ab. Um aus letzterer Base das bei 158—159° schm. *rac. Mesocorydalin* in größerer Menge zu gewinnen, ist es nötig, die Reduktion bei niedriger Temp. in alkoh. Lsg. mittels Zinkstaub und verd. H_2SO_4 vorzunehmen. — *Bulbocapninmethyläther*, $C_{20}H_{21}O_4N$ (III.), aus Bulbocapnin und Dimethylsulfat in Ggw. von Na-Methylat in einer Ausbeute von 25—30%, neben unverändertem Bulbocapnin und quartären Basen, oder aus dem Alkaloid und Diazomethan in äth. Lsg. in quantitativer Ausbeute, oder aus dem Alkaloid und Nitrosomethylurethan in Ggw. von methylalkoh. Kalilauge in einer Ausbeute von 50% neben unverändertem Bulbocapnin. Stark lichtbrechende, tetragonal hemiedrische Krystalle (bestimmt von K. BLASZ), $a:c = 1:10554$, F. 130—131°, $[\alpha]_D^{20} = +247,2^{\circ}$ (0,7848 g gel. in Chlf. zu 49,86 ccm). $(C_{20}H_{21}O_4N)_2H_2SO_4 + 7H_2O$, große, farblose Krystalle aus W., swl. in k., ll. in h. W. — *Dehydrobulbocapninmethylätherjodid*, $C_{20}H_{18}O_4NJ$ (V.), aus Bulbocapninmethyläther und alkoh. Jodlsg. am Rückflußkühler, gelbe, opt.-inakt. Krystalle aus 50%ig. A., F. 228°, swl. in W. und k. A. $C_{20}H_{18}O_4N \cdot AuCl_4$, zimtbraune Nadelchen.

rac. Bulbocapninmethyläther, durch Reduktion des Dehydrobulbocapninmethylätherjodids mittels Zinkstaub und verd. H_2SO_4 , gelbliche, rhombische Krystalle (BLASZ), $a:b:c = 0,87288:1:0,61037$, F. 136°. Ließ sich mit Hilfe der Ditartrate in die optischen Antipoden zerlegen. *l-Bulbocapninmethyläther*, schwach bräunliche, tetragonale Pyramiden, F. 130—131°, $[\alpha]_D^{20} = -246,5^{\circ}$ (0,8636 g gel. in Chlf. zu 49,86 ccm). *d-Bulbocapninmethyläther*, F. 130—131°, $[\alpha]_D^{20} = +247,0^{\circ}$ (0,9930 g gel. in Chlf. zu 24,96 ccm). — *Diacetylbulbocapnin*, $C_{19}H_{17}O_4N(CH_3CO)_2$, aus Bulbocapnin und Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat, weiße Nadeln aus A., die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol enthalten. F. des bei 60—70° getrockneten Prod. 156°, l. in A. mit intensiv blauer Fluorescenz, opt.-inakt., besitzt kaum basischen Charakter. Spaltet bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge nur eine Acetylgruppe ab unter B. von *N-Acetylbulbocapninkalium*, $C_{19}H_{17}O_4N(CH_3CO)K$, gelber, krystallinischer, sich an der Luft rasch bräunender und feucht werdender Nd., l. in wenig W. zu einer klaren, gelbbraunen Fl., die durch viel W. getrübt wird. *N-Acetylbulbocapnin*, $C_{19}H_{18}O_4N(CH_3CO)$, aus der obigen K-Verb. und alkoh. H_2SO_4 , schwach rötlich gefärbte Nadeln, F. 163—165°, swl. in Ä., wl. in k. A., ll. in h. A. und Chlf. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin liefert Bulbocapnin eine bräunliche, glasige M., die ein $[\alpha]_D$ von etwa $+156^{\circ}$ (in Chlf.) zeigte. Andererseits entstand beim Erhitzen von Bulbocapninmethyläther mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ein sirupöses Prod., welches opt.-inakt. war.

Monobenzoylbulbocapnin, $C_{19}H_{18}O_4N(COC_6H_5)$ (II.), erhalten nach SCHOTTEK-BAUMANN, rhombische Krystalle (BLASZ), F. 202—203°, $[\alpha]_D^{20} = +92,7^{\circ}$ (0,9930 g gel. in Chlf. zu 24,96 ccm), $a:b:c = 0,89437:1:0,63116$, swl. in Ä. und k. A., ll. in h. A. und Chlf. Regeneriert bei der Verseifung Bulbocapnin, bildet beim Erhitzen mit CH_3J in methylalkoh. Lsg. auf 100° *Monobenzoylbulbocapninmethyljodid*, $C_{19}H_{19}O_4N(COC_6H_5)(CH_3J)$, farblose Blättchen aus verd. Holzgeist, F. 228 bis 230°, $[\alpha]_D^{20} = +28,1^{\circ}$ (0,3993 g gel. in Chlf. zu 24,96 ccm), ll. in Chlf., Holzgeist u. h. W., swl. in k. W. — *Dehydromonobenzoylbulbocapninjodid*, $C_{19}H_{15}O_4N(COC_6H_5)_2J$, aus Benzoylbulbocapnin und alkoh. Jodlsg., grünlichgelbe, opt.-inakt. Krystalle aus 50%ig. A., F. 219° unter Schwärzung. — *rac. Monobenzoylbulbocapnin*, erhalten durch Reduktion des Dehydromonobenzoylbulbocapnins mittels Zn und verd. H_2SO_4 , farblose Krystallkrusten aus Ä., F. 201—202°, liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natriummethylatlg. *rac. Bulbocapnin*, farblose Krystalle, F. 209—210°, die mit Hilfe der Ditartrate in ihre optischen Antipoden zerlegt werden können. — *Dibenzoylbulbocapnin*, $C_{19}H_{17}O_4N(COC_6H_5)_2$ (IV.), aus Bulbocapnin oder Monobenzoylbulbocapnin und sd. Benzoylchlorid, gelbliche, opt.-inakt. Nadeln aus Essigester, F. 156—157°, ll. in h. A., swl. in k. A. und Essigester, bildet mit Jodmethyl kein

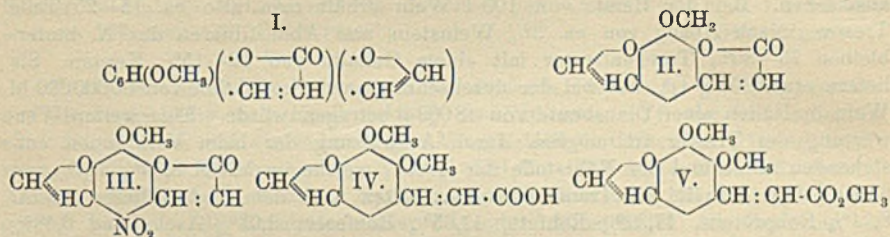
Additionsprod., liefert bei der Verseifung mit methylalkoh. Natronlauge *N-Benzoylbulbocapnin*, $C_{19}H_{18}O_4N(COC_6H_5)$, bräunliche Krystalle, F. 160°, swl. in k. A., ll. in alkoh. Natronlauge, bei der Oxydation mit CrO_3 anscheinend ein Chinon, welches aber nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnte.

Bulbocapninmethyljodid, $C_{19}H_{18}O_4N \cdot CH_3J$, Krystalle aus h. W., Zersetzungspunkt 257°, $[\alpha]_D^{20} = +173,8^\circ$ (0,3734 g gel. in A. zu 24,96 ccm). — *Bulbocapninmethyläthermethyljodid*, $C_{20}H_{21}O_4N \cdot CH_3J$, aus Bulbocapninmethyläther und Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. am Rückflußkühler, weiße Krystalle aus Holzgeist, F. 245—247°, $[\alpha]_D^{20} = +163,7^\circ$ (0,3698 g gel. in A. zu 24,96 ccm), swl. in W. und k. A., leichter in Chlf. — *Bulbocapninmethinmethyläther*, $C_{17}H_{13}O_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3$, (VI.), durch Kochen des Bulbocapninmethyläthermethyljodids mit Natronlauge, zähe, gelbliche, opt.-inakt. Fl., ll. in Ä., A., Chlf. — *Bulbocapninmethinmethyläthermethyljodid*, $C_{17}H_{13}O_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$, aus Bulbocapninmethinmethyläther und Jodmethyl in methylalkoh. Lsg.; ziemlich unbeständig. — *Bulbocapninmethinmethylätherdimethylsulfat*, $C_{17}H_{13}O_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot SO_4 \cdot CH_3 + H_2O$, aus der Methinbase und Dimethylsulfat in äth. Lsg., derbe, gelbliche Nadeln aus h. W., swl. in k., leichter in h. Wasser. — *3,4-Dimethoxy-5,6-dioxymethylen-8-vinylphenanthren*, $C_{17}H_{13}O_4 \cdot CH : CH_2$ (VII.), aus Bulbocapninmethyläthermethyljodid und sd. methylalkoh. Natronlauge, gelbliche Nadeln aus Ä., F. 101°, ll. in Ä., Chlf. und Aceton, addiert Brom. — *3,4-Dimethoxy-5,6-dioxymethylen-8-phenanthrencarbonsäure*, $C_{17}H_{13}O_4 \cdot COOH$ (VIII.), durch Oxydation der Vinylverb. mittels $KMnO_4$ in Acetonlsg., schwach rötliche Nadeln aus Eg. oder A., F. 228°, swl. in Ä., k. A. und Eg., ll. in Chlf., h. A. und h. Eg., spaltet beim Erhitzen im Vakuum über den F. CO_2 ab. — *Äthylphenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (IX.), durch Zinkstaubdest. der Vinylverb. (VII.). — *3,4-Dimethoxy-5,6-dioxymethylen-8-äthylphenanthren*, $C_{17}H_{13}O_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, durch Reduktion des Jodmethylats u. der Dimethylsulfatverb. der obigen Methinbase (VI.) mittels Na-Amalgam in möglichst neutraler Fl., zähflüssige, bräunliche M., die bei der Zinkstaubdest. 8-Äthylphenanthren, [gleichfalls eingebettet in einer öligen Beimengung, lieferte. — Bei der Oxydation der 3,4-Dimethoxy-5,6-dioxymethylen-8-phenanthrencarbonsäure mittels $KMnO_4$ in neutraler Lsg. bildeten sich neben einer gelben, zähen M. rötliche Krystalle, die sich beim Erhitzen schwärzten und bei 247° zers. Diese Krystalle, in der vermutlich eine *Dimethoxydioxymethylenphenanthrenchinoncarbonsäure* (X.) vorlag, lösten sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe, die rasch, vor allem beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge verschwand. Die farblose Lsg. gab an Ä. eine S., vermutlich die *Glykolsäure* (XI.), in farblosen Krystallen vom F. 256—257° ab; diese S. färbt sich an der Luft gelb, ist ll. in A. und wird durch konz. H_2SO_4 smaragdgrün, beim Erwärmen violett gefärbt, wobei sich wahrscheinlich der *Fluorcnäther* (XII.) bildet. Die S. vom F. 247° wird durch konz. H_2SO_4 schön violett, die Dimethoxydioxymethylenphenanthrencarbonsäure erst beim Erwärmen schmutzig violett gefärbt. (Arch. der Pharm. 249. 598—637. 8/11. 1911. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

H. Thoms, *Über die Konstitution des Xanthotoxins und seine Beziehungen zum Bergapten*. Die Früchte der Rutaceae *Fagara xanthoxyloides* Lam. liefern bei der Wasserdampfdestillation neben äth. Öl (vgl. PRIESZ, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 227; C. 1911. I. 94) einen in Prismen krystallisierenden Stoff $C_{12}H_8O_4$ vom F. 145—146°, welcher in der Hauptsache in den Fruchtschalen zurückbleibt und diesen durch A. entzogen werden kann. Diese optisch-inaktive Verb., *Xanthotoxin* genannt (weil ein starkes Fischgift), ist l. in A. (am besten umzukrystallisieren aus

80%ig. A.); wl. in W., Ä., PAe., leichter in Aceton und Eg.; mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. — Für eine erneute Unters. wurden 30 kg der zerquetschten Früchte verarbeitet; sie ergaben 110 g äth. Öl. Durch Auskochen der Destillationsrückstände mit 80%ig. A. ergab sich ein Krystallgemisch vom F. ca. 128°, aus welchem sich Xanthotoxin und *Bergapten*, F. 190—191°, isolieren ließ. Letzteres erwies sich als identisch mit dem aus Bergamottöl gewonnenen *Bergapten*; es liefert, wie dieses, ein Nitrobergapten, eine Nitrobergaptenensäure, eine Methylbergaptenensäure u. einen Methylbergaptenessäuremethylester. Aus dem Xanthotoxin lassen sich den Bergaptenderivaten isomere Verbb. gewinnen, die sich jedoch durch FF. und Löslichkeitsverhältnisse von jenen unterscheiden.



Nitroxanthotoxin, $C_{12}H_7(NO_2)_4$ (III.) durch Einw. von 65%ig. HNO_3 in Eg. auf Xanthotoxin bei 90°; Krystalle aus A. oder (besser) Nitrobenzol; F. 233°; wl. in A. Nitrobergapten wird bei 230° dunkler und ist bei 260° schwarz. — *Methylxanthotoxinsäure*, $C_{12}H_{11}O_3 \cdot COOH$ (IV.), entsteht gleichzeitig mit dem Methyl ester durch Behandeln von Xanthotoxin in methylalkoh. Alkalilsg. mit Methyljodid; Krystalle; F. 114—117°. — *Methylester*, $C_{12}H_{11}O_3 \cdot COOCH_3$ (V.), große Krystalltafeln; F. 44° (noch nicht völlig rein). Der isomere Methylbergaptenessäuremethylester schm. bei 52°. — Das chemische Verhalten der beiden isomeren Verbb. Xanthotoxin und Bergapten spricht dafür, daß die Verknüpfung der Atomgruppen im Molekül eine ähnliche ist; auch im Xanthotoxin dürfte ein Cumarin-Cumarinderivat (I.) vorliegen. — Bei der Kalischmelze liefert Bergapten (auch das aus den Fagarafrüchten gewonnene) Phloroglucin. Vollständig anders verhält sich das Xanthotoxin; bei gleicher Behandlung entsteht ein Prod., das mit W. eine tief dunkle Lsg. gibt, aber kein Phloroglucin enthält. Führt man jedoch die Kalischmelze bei 205—210° aus, so läßt sich eine in farblosen, seideglänzenden Prismen krystallisierende S. isolieren, die beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern sich unter CO_2 -Abspaltung zersetzt. Die wss. Lsg. der S. reduziert ammoniakalische Ag-Lsg., wird durch Barytwasser gefällt und durch $FeCl_3$ dunkelrotviolett gefärbt. Fügt man zu der Lsg. in konz. H_2SO_4 wenig HNO_3 , so färbt sich die Mischung rotviolett. Es liegt *Pyrogallolcarbonsäure*, $C_6H_2(OH)_3COOH$ -[1,2,3,4], vor, die mit $\frac{1}{3}$ Mol. W. krystallisiert (KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3205). Durch Erhitzen liefert die S. unter CO_2 -Abspaltung *Pyrogallol*.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Kalischmelze Atomumlagerungen des Xanthotoxins nicht eintreten, wird man aus den Verss. schließen müssen, daß in dem Xanthotoxin ein Pyrogallolderivat vorliegt; in diesem Falle kann aber für das Xanthotoxin als Konstitutionsformel nur Formel (II.) in Betracht kommen. — Bei der Ähnlichkeit des chemischen Aufbaues des Xanthotoxins und des Bergapten lag die Vermutung nahe, daß beide eine ähnliche physiologische Wrkg. zeigen würden, was durch die vergleichenden Verss. bis zu einem gewissen Grade bestätigt wurde (ROST); Xanthotoxin äußert als Fischgift eine stärkere Wrkg. als Bergapten. — Das gleichzeitige V. von Xanthotoxin und Bergapten in den Früchten von *Fagara xanthoxyloides* ist in pflanzenentwicklungsgeschichtlicher Beziehung be-

deutungsvoll; die Tatsache spricht für das Vorhandensein verwandtschaftlicher Zusammenhänge der Rutoideae u. Aurantioideae. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3325 bis 3332. 25/11. [13/11.] 1911. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) JOST.

G. Paris, *Über Traubenkerne*. I. Technischer Teil. Das Gewicht eines Liters lufttrockener Traubenkerne schwankt zwischen 480—600 g. An Rohnährstoffen ergab die Analyse: Rohfett 13,73—19,51%, verzuckerbare Kohlenhydrate 9,37—11,66%, Asche 2,51—3,72%, Rohprotein 9,83—11,26% bei einem W.-Gehalt von 8,99—11,95%. — Frische Weintrester bestehen aus 25—30% Kämmen, 50 bis 60% Schalen und Fasern und 15—20% Kernen, deren Summe 15—20% der Beere ausmachen. Bei der Herst. von 100 l Wein erhält man also ca. 15—25 Teile Trester. Nach Abzug von ca. 3% Weinstein und Abdestillieren des A. hinterbleiben 75—80% Trockentrester mit einem Gehalte von 12—15% Kernen. Sie liefern etwa 300 g Öl, was bei der durchschnittlichen Produktion von 60000000 hl Wein in Italien einer Ölausbeute von 18000 l betragen würde. Eine weitere Verwertung der Trester ist möglich durch Ausnutzung der beim Verbrennen entstehenden Hitze und der Nährstoffe der Asche, welche im Mittel 8,60% P₂O₅ und 33,00% K₂O enthält. — Traubenkerne enthalten nach dem Abdestillieren des A. 8,74% Rohprotein, 17,33% Rohfett, 47,65% Rohfaser, 3,03% Asche und 0,53% P₂O₅, nach dem Entölen 10,60% W., 9,12% Rohprotein, 4,25% Rohfett, 45,27% Rohfaser, 3,15% Asche, 27,61% N-freie Extraktstoffe, darunter 11,54% Kohlenhydrate u. 12,41% Pentosane. Die Verdaulichkeit beträgt beim Protein 70%, Fett 75%, N-freie Extraktstoffe 85% und 50% bei der Rohfaser. Die Asche enthält 14,33% P₂O₅ und 22,33% K₂O. Vf. bespricht dann die Herst. und Reinigung des Öles. — II. Chemischer Teil. *Traubenkernöl*. D.¹⁵ 0,9502, SZ. 16,8, VZ. 179,8, Jodzahl 96,0, AZ. 143,1. Bei der Analyse des Öles wurden nach angegebenem Verf. isoliert: 0,5713% *Phytosterin*, F. 132—133°, $[\alpha]_D^{15} = -32,8^\circ$, das Acetylprod. bildet glänzende Blättchen, F. 120—121°. Außerdem 8,90% Glycerin, 13,00% feste und 80,00% fl. Fettsäuren. Unter den Fettsäuren wurden identifiziert: Erucasäure, Linolsäure, Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure. — Die Reinasche setzt sich zusammen aus 0,77% SiO₂, 5,57% SO₃, 25,39% P₂O₅, 31,74% CaO, 6,74% MgO, 5,13% Na₂O, 23,83% K₂O. — Unter den N-freien Extraktstoffen wurden isoliert: 10,77% Cellulose, 25,63% inkrustierende Substanzen, Xylan 9,63%, Stärke 9,66%, Saccharose 1,66%, Glucose und Lävulose 1,50%.

Der isolierte Gerbstoff war eisengrünend. Die Proteinsubstanzen enthielten 11,63% Arginin, 1,18% Histidin und 0,26% Lysin. — Unter Zusammenfassung aller erhaltenen Resultate bestehen die bei 100° getrockneten Traubenkerne aus: Protein 12,00%, Fett 22,00%, Phytosterin 0,12%, Lecithin 0,12%, Phytin 0,72%, Tannin 4,95%, Zucker 3,16%, Stärke 9,66%, Hemicellulosen 9,63%, Lignin etc. 25,63%, Cellulose 10,77%, Asche 3,00%.¹ [(Staz. sperim. agrar. ital. 44. 669—727. [August 1911.] Avellino.) GRIMME.

Raoul Combes, *Untersuchungen über die Bildung der Anthocyanfarbstoffe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1532; C. 1910. II. 399.) Vf. hat auf mikrochemischem Wege nachgewiesen, daß der rote Anthocyanfarbstoff, welcher im Herbst in den Blättern von *Ampelopsis hederacea* auftritt, mit neutralem Bleiacetat eine grüne Verb. bildet, während die grünen Blätter im Sommer in denjenigen Zellen, in welchen sich später der rote Anthocyanfarbstoff ablagert, eine Substanz enthalten, die mit Bleiacetat eine gelbe Verb. erzeugt. Beide Verb. konnten in krystallinischer Form aus den roten, bezw. grünen Blättern isoliert werden. Es waren purpurrote, bezw. hellbraune, zu Rosetten vereinigte Nadeln, die mit neutralem Bleiacetat eine grüne, bezw. gelbe Verb. lieferten, in A. II., in

W. wl., in Ä., Bzl. und Toluol unl. waren. — Die B. der Anthocyane erklärt Vf. folgendermaßen. Unter gewissen biologischen Bedingungen schließt der chemische Vorgang in der Zelle mit der B. von farblosen oder schwach gefärbten Phenolen ab, welche also keinen Anteil an der Färbung des Gewebes, in welchem sie abgelagert sind, haben. Sobald aber in diesen Geweben sich l. zuckerartige Verbb. in beträchtlicher Menge anhäufen, werden die Oxydationserscheinungen lebhafter, und es entstehen Phenole, welche von den vorhergehenden etwas verschieden sind. Diese neuen Phenole zeigen unter anderem eine lebhaft rote, violette oder blaue Färbung und stellen die sog. Anthocyane vor. Die Anthocyanfarbstoffe dürften sich also, zum Teil wenigstens, nicht durch einfache Oxydation präexistierender Körper bilden. — Vgl. hierzu die Arbeiten von GRAFE. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 886—88. [6/11.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

Marin Molliard, *Einwirkung von verschiedenen Polyureiden und Hippursäure auf die Entwicklung und Knollenbildung der Radieschen*. Vf. hat Radieschen in einer 5% Glucose und die notwendigen Mineralstoffe enthaltenden Nährlsg. kultiviert, welcher als N-Nahrung 1‰ NaNO₃, NH₄Cl, Glykokoll, Harnstoff, Sarcin, Xanthin, Theobromin, Kaffein, Natriumurat, Allantoin oder Natriumhippurat zugesetzt wurde. Die Resultate waren folgende. Hinsichtlich der Zunahme an Trockengewicht erwies sich das Sarcin als schwach giftig, während das Xanthin eine geringe Erhöhung des Gewichtes bewirkte. Theobromin wurde als giftig, Kaffein als direkt tödlich für die Pflanze erkannt. Natriumurat und Allantoin bewirkten eine reichlichere Entw. der Pflanzen, als das NaNO₃ und NH₄Cl, während das Natriumhippurat wiederum giftig wirkte. Mit Ausnahme des Kaffeins bewirkten alle N-Substanzen eine Zunahme des Wassergehaltes, indessen bestand keine konstante Beziehung zwischen dem Gehalt an Trockengewicht und demjenigen an W. — In bezug auf Knollenbildung erwies sich von den 3 untersuchten N-Substanzen, NaNO₃, Harnstoff und Natriumurat, letzteres als die wirksamste. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 958—60. [13/11.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

Jean Friedel, *Über die Wirkung, welche eine vollkommene als die in den Laboratorien übliche Dunkelheit auf die Vegetation ausübt*. Vf. weist darauf hin, daß in den zu pflanzenphysiologischen Verss. benutzten Räumen nicht immer eine vollkommene Dunkelheit herrscht und daher die einzelnen Verss. nicht immer miteinander vergleichbar seien. Zur Erzielung einer absol. Dunkelheit benutzte Vf. einen Zinkkasten mit vierfachen Wandungen, in welchem stark lichtempfindliches photographisches Papier nicht verändert wird. — Es wurde u. a. festgestellt, daß Spuren von Licht, wie sie durch das photographische Papier sich zu erkennen geben, ohne Einfluß auf die Anthocyanbildung in keimenden roten Rüben, Ricinus, Melden u. in Achyranthesstecklingen sind. In der Dunkelheit wie im Licht nehmen diese Pflanzen bei ihrer Entw. eine deutlich rote Färbung an, die im Licht nachdunkelt. Dagegen äußert die absol. Dunkelheit einen deutlichen Einfluß auf die Morphologie der meisten Pflanzen. Läßt man z. B. *Zwiebeln* vergleichsweise in den erwähnten Zinkkästen und in dunklen Schubladen, in welchen keimende Linsen nicht ergrünen, photographisches Papier aber schwach belichtet wird, so sieht man, daß die Zwiebelblättchen in der absol. Dunkelheit frei von Chlorophyll bleiben, in der Schublade aber deutlich grün werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 825 bis 826. [30/10.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

O. Roth und E. Herzfeld, *Über das Vorkommen von Urobilin und Bilirubin im menschlichen Blutserum*. Bezüglich des Urobilins erstreckten sich die Unterss. auf über 80 Blutsera von Kranken mit verschiedenen Krankheiten zum Teil mit

hochgradiger Urobilinurie. Jedes Blutserum wurde auf Urobilin mittels Zinkacetat, absol. A., Filtrieren (Prüfung auf Fluorescenz, auch mittels des Spektroskopes) und auf Urobilinogen untersucht. Zum Nachweis des letzteren wurde das Gesamtblut mit 2 Tln. absol. A. versetzt, dann filtriert und das Filtrat mit dem EHRLICH'schen p-Diaminobenzaldehyd reagens nach PRÖSCHER'S Vorschrift geprüft. Es gelang nie, Urobilin oder Urobilinogen im Blute nachzuweisen. Zum Serum zugesetztes Urobilin läßt sich, wie Verss. zeigten, stets nachweisen, dagegen bringt die Ggw. von Blutkörperchen die Rk. zum Schwinden. Die Ursache des Verschwindens des Urobilins im Blute (wahrscheinlich auch des Urobilinogens) ist auf eine Oxydation zurückzuführen. — Jedes Serum enthält Körper, welche die für die Gallenfarbstoffe typischen Rkk. geben. (Dtsch. med. Wochenschr. 37. 2129—31. 16/11. 1911. Zürich. Med. Klin. d. Univ.)

PROSKAUER.

G. Quagliariello, V. Die Reaktion des Blutserums einiger Säugetiere, nach der elektrometrischen Methode untersucht. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 107; C. 1911. II. 1698.) Die Messungen wurden zum größten Teil nach der Methode der Zwischenschaltung von KCl angestellt, einige auch nach derjenigen von BUGARZSKY. Hierbei wurde die störende EMK. zwischen NaCl und der sauren Lsg. berechnet und zum Resultat addiert. Die Werte für Hundeblood stimmen gut mit denen anderer Beobachter; für Hühnerblut existieren keine anderen als die des Vfs. Die Werte für Menschenblut stimmen schlecht miteinander überein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 418—20. 15/10. 1911. Neapel. Inst. für experimentelle Physiologie an d. Univ.)

BYK.

G. Quagliariello, Physiko-chemische Untersuchungen über animalische Flüssigkeiten. VI. Über die chemische Reaktion der Lymphe. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Lymphe war mittels Fistel von Hunden entnommen. Vf. ließ sie koagulieren, und die Bestst. wurden an dem Serum ausgeführt. Die wahre Rk. wurde elektrometrisch bestimmt. Titriert wurde die Lymphe einerseits als Base, indem man mit HCl eine Acidität entsprechend $C_{OH} = 2 \times 10^{-4}$ erreichte, andererseits als Säure, indem mit NaOH auf eine Basizität entsprechend $C_{H} = 1 \times 10^{-6}$ titriert wurde. Als Musterlsgg. für die genannten H-Konzentrationen dienten Gemische von Phosphorsäure mit Phosphaten. Die Methode ist zwar willkürlich, aber durch die Koexistenz saurer und basischer Reste in allen Organflüssigkeiten gerechtfertigt. Vf. berechnet nach seinen Bestst. die Dissoziationskonstanten und den Dissoziationsgrad dieser hypothetischen Base und Säure. In Wahrheit handelt es sich nur um Mittelwerte für Gemische verschiedener Basen und SS. Die Lymphe ist stets alkal.; die geringsten Grade von Alkalinität zeigen sich bei fettreicher Ernährung der Versuchstiere. Die wahre elektrometrische und die titrimetrische Rk. der Lymphe gehen einander im allgemeinen parallel. Als Base wie als S. ist die Lymphe außerordentlich schwach. Ihre Dissoziationskonstante ist in ersterer Beziehung $0,3-2 \times 10^{-12}$, in letzterer $0,6-1,9 \times 10^{-14}$. Der Vergleich mit der Rk. des Blutes lehrt, daß hier die Basen schwächer, die SS. aber stärker sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 273—79. 17/9. 1911. Neapel. Inst. für experimentelle Physiologie an d. Univ.)

BYK.

C. Kschischkowski, Chemische Reizung des Zueihügels bei Tauben. Durch Reizung der Nerven Elemente der Oberflächenschichten der Zueihügel von Tauben mit Strychnin und Pikrotoxin ließ sich eine Reihe von Erregungserscheinungen der Bewegungsapparate erzeugen. Einzelheiten vgl. Original. Phenol ruft keine Reizwrkg., Stovain eine temporäre Unreizbarkeit hervor. (Zentralblatt f. Physiol. 25. 557—66. 14/10. [26/9.] 1911. Rom. Phys. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ch. Hd. Schmidt, Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Bacterium Coli und von Darmbakterien auf Kohlenhydrate. Die Verss. wurden angestellt mit 9 Colistämmen, deren Reinzucht aus den verschiedensten Fäkalien ausführlich beschrieben wird. Von Kohlenhydraten wurden ausprobiert Glucose und Lävulose, Lactose, Maltose und Saccharose, Stärke u. Dextrin, sowie Cellulose. — *Vergärung von Glucose mit Bact. Coli.* In wss. Lsg. oder in physiologischer NaCl-Lsg. findet keine Einw. statt, in USCHINSKYscher Lsg. (Glycerin 50,0%, NaCl 7,0%, Ammoniumlactat 10,0%, CaCl₂ 9,1%, MgSO₄ 0,2%, Na₂HPO₄ 1,0%, asparaginsäures K 5,0%, W. 1000,0%) wurde während 24 Stdn. geringe Gasentw. beobachtet, welche nach 48 Stdn. zum Stillstand kam. Quantitative Verss. wurden in Bouillon ausgeführt und nach bestimmten Zeiten der Zucker nach ALLIHN bestimmt. Nach 12 Stdn. waren ca. 25%, nach 24 Stdn. 27%, nach 48 Stdn. 30%, nach 72 Stdn. 31% vergoren. Wurde die sich bildende S. durch Zusatz von CaCO₃ abgesättigt, so wurden in den angegebenen Zeiten vergoren 58, 64, 84, 99%. In 4 Tagen war die Vergärung quantitativ. Sämtliche Verss. wurden mit 4,78%ig. Lsgg. angestellt, bei einem Gehalte von 8,95% betrug in Ggw. von CaCO₃ die Vergärung in 6 Tagen 100%, bei 20,25% kam sie nach 5 Tagen mit 35,43%, bei 29,88% nach 5 Tagen mit 17,40% Vergärung zum Stillstand. — *Vergärung von Glucose mit Darmbakterien.* In Bouillonlsg. hatten die vier verschiedenen Stämme große Wirksamkeit. Bei Ggw. von CaCO₃ wurden in 5,25%ig. Lsg. in 2 Tagen 100%, in 10,50%ig. Lsg. in 4 Tagen 100%, in 21,0%ig. Lsg. in 10 Tagen 45,86% Glucose vergoren.

Vergärung von Lactose durch Bact. coli. In wss. Lsg. keine Einw., ebenso in physiologischer NaCl-Lsg., in USCHINSKYscher Lsg. wirkten von 9 Stämmen 3, in Bouillonlsg. alle. Bei Ggw. von CaCO₃ in Bouillonlsg. wurde eine Lsg. von 5,665% in 6 Tagen quantitativ, eine solche von 18,885% in 10 Tagen zu 28,20%, u. eine von 28,327% in 10 Tagen zu 22,12% vergoren. — *Vergärung von Lactose durch Darmbakterien.* In Bouillonlsg. zu 4,705% in 2 Tagen 100%, zu 9,41% in 5 Tagen 100%, zu 18,82% in 10 Tagen 51,54% Vergärung.

Vergärung von Saccharose durch Bact. Coli und Darmbakterien. In W., physiologischer NaCl-Lsg. und USCHINSKYscher Lsg. keine Einw. in Bouillonlsg. wirkten von 9 Stämmen Bact. Coli 3, von Darmbakterien alle 4 Stämme, u. zwar letztere in 5,03%ig. Lsg. in 3 Tagen zu 100%. — *Vergärung von Stärke und Dextrin.* Colibakterien greifen Stärke in keiner Lsg. an, Dextrin nur in sehr starker Bouillon, und da auch waren von 9 Stämmen nur 3 wirksam. Ein Zusatz von Pepsin und Pankreatin zur Stärke war ohne Einfluß. Darmbakterien griffen Stärke in Bouillon rapide an, eine 0,934%ig. Lsg. war in 24 Stdn. quantitativ vergoren mit u. ohne Zusatz von CaCO₃. (Schweiz. Wechr. f. Chem. u. Pharm. 49. 577—82. 14/10. 596—603. 21/10. 609—15. 28/10. 626—31. 4/11. 645—48. 11/11. 1911. Lausanne. Lab. zur chem. u. bakteriell. Unters. von Lebensmitteln der Univ. [Direktor Prof. FRIEDR. SEILER.]) GRIMME.

A. Roussy, Über das Leben der Pilze in den Fettsäuren. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 482; C. 1909. II. 1681.) Wie Vf. l. c. gezeigt hat, vermögen einige Schimmelpilze sich auf Fettsubstanzen ebensogut zu entwickeln, wie auf Zucker, vorausgesetzt, daß sich das Fett in der Nährlsg. nicht in zu großer Menge befindet. Es fragte sich nun, ob die Pilze auch imstande seien, sich in den beiden Bestandteilen des Fettes, Fettsäure und Glycerin, ebensogut und rasch zu entwickeln, als im Fett selbst. Es ergab sich, daß die Fettsäuren, vor allem die Öl- und Palmitinsäure, für die Mehrzahl der Pilze gleich günstige Nährstoffe sind, wie

die Fette selbst. Das Optimum der Vegetation lag bald bei 8, bald bei 10% Fettsäuregehalt, während das Maximum an Fettsäure 25–30% betrug. Auf den glycerinhaltigen Nährlsgg. entwickelten sich die Pilze dagegen in der Regel nicht besser, als auf saccharosefreier RAULINScher Nährlsg. In den Füllen, wo, wie z. B. bei Rhizopus, Penicillium und Aspergillus, ein günstiger Einfluß des Glycerins zu bemerken war, blieb derselbe immer noch etwas hinter demjenigen der Fettsäuren zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 884–86. [6/11.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alexandre Hébert, Über das Karitéfett. Es handelt sich um das Fett der Samen des Karitébaumes, einer im französischen Sudan einheimischen Sapotacee, die gegenwärtig zur Gattung Butyrospermum gerechnet wird. Das von den Eingeborenen in primitiver Weise gewonnene Fett bildet eine butterartige, gelbliche M. von eigenartigem Geruch, die durch Pflanzenfasern etc. ziemlich verunreinigt ist; F. 32°, E. 19°, D.²⁰ 0,900, swl. in 90%ig. A., SZ. 7,7, VZ. 196, REICHERTSche Zahl 1,1, HEHNERsche Zahl 95,25, Jodzahl 69,6. Das Fett lieferte bei der Verseifung 96% Fettsäuren, F. 51°, die zu $\frac{1}{3}$ aus Ölsäure, zu $\frac{2}{3}$ aus einem Gemisch von Arachissäure, Stearinsäure und etwas Palmitinsäure bestand. — Da die Eingeborenen bei der Gewinnung des Fettes die die Samen enthaltenden Nüsse rösten, hat Vf., um den Einfluß des Röstens auf das Fett kennen zu lernen, folgende 4 Sorten von Karitéfett, welches aus den Samen durch Bzn. extrahiert worden war, untersucht. Fett I. stammt aus Samen frischer, in Formol konservierter Nüsse, Fett II. aus an der Sonne getrockneten, Fett III. aus gerösteten, Fett IV. aus nach einem noch nicht bekannten Verf. von A. MARTIN & Co. präparierten Samen.

	I.	II.	III.	IV.
Wassergehalt der Samen	58,0	13,5	14,0	21,1%
Fettgehalt der trocken Samen	23,8	26,6	29,5	28,0%
F.	28°	27°	29°	28°
D. beim F.	0,912	0,911	0,908	0,908
SZ.	9,1	5,6	5,6	5,1
Konstanten des Fettes	3,8	2,4	2,4	—
REICHERTSche Zahl	93,9	93,9	93,9	93,7
HEHNERsche Zahl	193,2	188,6	188,5	186,4
VZ.	65,0	62,2	64,2	62,7
Jodzahl	44°	53°	53°	52°
F. der Fettsäuren				

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 959–63. 20/10.—5/11. 1911.) DÜSTERBEHN.

Adolf Günther, Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1909/1910. (Vgl. C. 1910. II. 1552.) Teil I. *Weinstatistische Untersuchungen.* Das Jahr 1910 ist als Typus eines sehr schlechten Jahrganges anzusehen; die Ergebnisse der Moststatistik sind daher dieses Mal von ganz besonderem Interesse. Die Zahl der untersuchten Weine betrug 802, diejenigen der untersuchten Moste 3991. — Aus den *Beraten der Kommission für die amtliche Weinstatistik*, die am 29. und 30. September 1910 in Trier stattfand, sind folgende Mitteilungen von Interesse.

Kulisch berichtete über seine weiteren Verss. betreffend den *Säurerückgang im Wein* (vgl. auch Arb. Kais. Gesundh.-Amt 32. 319; 35. 10; C. 1909. II. 1365; 1910. I. 1552). Er prüfte die Fragen über den Einfluß der wärmeren Lagerung, des Aufführens der Hefe und der durch beide Maßnahmen herbeigeführten raschen

Säureabbaues auf die geringen Versuchsweine, und ferner über das Verhalten im Herbst gezuckerter Weine zu den aus gleichem Rohmaterial gewonnenen Weinen, welche, nachdem zuerst durch warme Lagerung die S. abgebaut wurde, noch in der gesetzlichen Zuckerungsfrist durch Umgärung, im übrigen aber in gleicher Weise gezuckert sind. In den Verss. mit Wein Lieser aus dem Maringertal zeigte sich beim Vergleich der 3 bei verschiedenen Temp. vergorenen Weinen, daß die warme Vergärung (17,5°) zwar die würzige, rassige Rieslingart trotz des Säurerückganges aufweise, daß die prickelnde Moselart aber nur bei dem Weine vorhanden war, in welchem bei niederer Temp. der Säureabbau sich ganz langsam abspielte. Dieser Vers. spricht dafür, daß die Eigenart der Moselweine, soweit sie in dem hohen CO₂-Gehalt und dem hierdurch bedingten Prickeln begründet ist, unabhängig von der Vergärung von Zuckerresten auf den durch langsame Säurezers. bewirkten Nachgärungen beruht. Die im Herbst gezuckerten, bei 17,5° gelagerten Weine zeigten einen sehr schnellen Säureabbau. Schon bei 20%ig. Zuckeringung des Rohmaterials war die S. stark herabgesetzt. Hervorgehoben wird noch die weitgehende Ausgleichung der durch Verdünnung herbeigeführten Herabsetzung der Extraktstoffe durch die aus zugesetztem Zucker gebildeten Extraktstoffe.

Krug schildert die *Verss. mit arsenhaltigen Mitteln zur Bekämpfung des Heu- und Sauerwurms*. Als bestes Mittel hat sich das *Everthsche Nicotin* (2%ig, mit 2%iger Schmierseifenlg.), das die As-haltigen Mittel noch wesentlich übertrifft. **Kulisch** bestätigt diese Betrachtungen, **Mayrhofer** konnte in einem Weine von Reben, die mit Nicotin behandelt waren, weder chemisch, noch durch den Geruch oder Geschmack Nicotin nachweisen, wogegen **Stang** in einem Weine, dessen Reben zwei Wochen vor der Lese mit Nikotin bespritzt worden waren, einen deutlichen Nicotingeschmack bemerkt hat.

Von der Heide hat *Gärverss. mit Ammoniumverb.* angestellt. Da zu vermuten war, daß das Ammonium auf die Hefe schädigend einwirken werde, so wurden zunächst Gärverss. unter Verwendung von NH₃ selbst ausgeführt, indem bis zu 90 g NH₃ auf das hl zugesetzt wurden. Natürlich wird hierdurch die S. des Weins ganz beträchtlich herabgesetzt, so daß gegebenenfalls eine schädigende Wirkg. der NH₃-Ionen durch die vorteilhafte Verminderung der H-Ionen aufgehoben werden könnte. Die Verss. berechtigen zu dem Schlusse, daß ein Ammoniumzusatz, selbst in hohen Gaben, den Gärverlauf nicht schädigt, ihm aber auch nicht nutzt.

Meissner stellte *Gärverss. mit Ammoniumdicarbonat* an. Mit steigenden Reinfeheszusätzen wird der Eintritt und Verlauf der Gärung beschleunigt, dagegen hat das zugesetzte Ammoniumdicarbonat, wenigstens bei den beiden Versuchsweinen, eine besonders gärungsfördernde Wirkg. nicht gehabt. — Die Kommission hielt ein Bedürfnis, die Gärsubstanzen bei der Weinbehandlung zuzulassen, gegenwärtig nicht als vorhanden.

Kulisch machte in seinem Vortrage über die *Durchführung der Zuckerbest. im Weine* folgende Mitteilung: Das Filtrieren und Glühen des Kupfernd. im GOOCHSchen Platintiegel gibt Resultate, die mit den im ALLIHNschen Rohr u. im Platintiegel erlangten Ergebnissen gut übereinstimmen. Auf dem Boden des Filtertiegels wird eine etwa 4 mm hohe Schicht des vorher in bekannter Weise mit S u. Lauge behandelten und in W. aufgeschwemmten Asbests mittels Wasserluftpumpe angesaugt und ausgewaschen; der Tiegel wird gegläht und gewogen. Das Abfiltrieren und Auswaschen des Cu-Niederschlags erfolgt mittels Saugpumpe in derselben Weise, wie im ALLIHNschen Rohr. Die Überführung in CuO wird durch Glühen mit einem Teclubrenner herbeigeführt, wobei der Tiegel sich nicht im Bereiche des reduzierenden Teiles der Flamme befinden darf. Nach Wägung des Nd. kann der Tiegel ohne weitere Vorbereitung zur nächsten Best. benutzt werden.

Windisch berichtet über die *Best. des Glycerins im Wein nach dem Jodidverf. von Zeisel und Fanto* unter Benutzung des App. von M. J. STRITAR (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 7. 111; Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 549. 579; C. 1902. I. 1424; 1903. II. 1148). Mit reinem Glycerin wurden sehr genau stimmende Resultate gewonnen, ebenso auch bei künstlichen weinähnlichen Gemischen und bei Weinen, denen gewogene Glycerinmengen zugesetzt wurden. Mehrfache Glycerinbest. in natürlichen Weinen zeigten gute Übereinstimmung (Unterschiede bis zu 0,02 g Glycerin in 100 ccm). Selbst hoher Zuckergehalt war fast einflußlos auf das Ergebnis, Mannit dagegen sehr schädlich, da er die Rk. mit der Jodwasserstoffsäure verzögerte u. das Ergebnis erhöhte. Der Vergleich der zurzeit üblichen Kalkmethode mit dem Jodidverf. ergab bei zuckerfreien und -armen Weinen meist eine recht gute Übereinstimmung (Unterschiede in der Regel nicht größer als 0,03 g in 100 ccm, bisweilen auch 0,08 g in 100 ccm), das Jodidverf. gab fast regelmäßig mehr Glycerin. Bei zuckerreichen Weinen war der Unterschied der Ergebnisse nach den beiden Verf. stets sehr hoch, das Kalkverf. gab viel zu wenig Glycerin. Das nach dem letzteren abgeschiedene und gewogene Rohglycerin bestand nur zu 73—79% aus wirklichem Glycerin. — In der Diskussion zu diesem Vortrage gibt von der Heide eine Übersicht über die Literatur des Verf. von ZEISEL u. FANTO und teilt seine eigenen Erfahrungen mit. Solange das Jodidverf. nicht in der Weise abgeändert ist, daß mindestens 20 oder 25 ccm Wein verarbeitet werden, wird man das CaO-Verf. beibehalten können. Die Apparatur von ZEISEL u. FANTO erscheint selbst in der Vereinfachung von STRITAR noch zu kompliziert.

Von der Heide, wies in dem Vortrage: „*Veränderungen der Weinbestandteile beim Trocknen des Extraktes*“, darauf hin, daß die Angaben von RÖTTGEN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 257; C. 1903. I. 1496) in Geisenheim nachgeprüft worden seien. Es ergab sich, daß der Gesamtsäuregehalt des Extraktes bedeutend niedriger ist, als der des Weines, da die flüchtige S. fast völlig verloren geht. Bezüglich der Milchsäure widersprachen sich die Ergebnisse, bald verschwand ein Teil derselben, bald trat kein Verlust ein. Die Annahme RÖTTGENS, daß ein Teil der Weinsäure verschwinde, trifft nicht zu; die Weinsäure geht vielmehr beim Trocknen in m-Weinsäure über, die nach dem amtlichen Verf. als Weinstein nicht gefällt werden kann. Der Zucker wird, wie RÖTTGEN angegeben hat, weitgehend verändert. Es empfiehlt sich daher, das Verf. der direkten Extraktbest. zu verlassen und ein indirektes Verf. an seine Stelle zu setzen.

Kulisch berichtete über die *Entsäuerung der Weine mit kohlensaurem Kalk*. Die Entsäuerung ist bisher in erster Linie bei essigstichigen Weinen angewendet worden; dabei blieb unter besonderen Umständen CaO in Lsg. u. veranlaßte einen ausgeprägten Erdgeschmack; vielfach trat gerade bei kranken Weinen nach der Entsäuerung das Schwarzwerden auf. Aber auch bei gesunden Weinen ist die Entsäuerung vielfach in sehr unzweckmäßiger Weise angewendet worden. Bei genügenden Mengen von Weinsäure wird durch CaCO₃ die Gesamtsäure fast genau entsprechend dem zugesetzten Carbonat herabgesetzt. Die Ausscheidung des Calciumtartrats erfolgt im allgemeinen sehr rasch. Erhöhungen des Aschengehaltes in erheblichem Grade traten nicht ein. Das Calcium schied sich nach kurzer Zeit zum weitaus größten Teile wieder aus, wenn der Zusatz so bemessen wurde, daß noch ein gewisser Überschuß von Weinsäure im Weine erhalten blieb. Ein störender Geschmacksfehler stellte sich an den entsäuerten Weinen nie ein. Der Zusatz an CaCO₃ soll so bemessen werden, daß noch etwa 0,1 g Weinsäure nach der Entsäuerung im Weine verbleibt. — Omeis bestätigt diese Beobachtungen. Verss. mit neutralem Kaliumtartrat fielen ungünstig aus.

Mißstände, die sich bei der Einfuhr stark geschwefelter Weine aus dem Auslande gezeigt hatten, gaben zu der Erörterung der Frage Anlaß, ob eine Grenz-

zahl für den Gehalt der Weine an SO_2 festgesetzt werden soll. Die Kommission beschloß, bis zur nächsten Versammlung eingehende Erhebungen darüber anzustellen, und die Frage zu prüfen, welche Mengen von SO_2 bei der Weinbereitung technisch unbedingt erforderlich seien.

Nach Meissner ist die Beseitigung des Petroleumgeschmackes im Weine durch Behandlung mit Milch nicht möglich, dagegen eigne sich nach SEIFFERT Sesamöl für diesen Zweck ganz besonders. Die Kommission war der Ansicht, daß es sich bei der Verwendung des Sesamöles um einen „Zusatz“ zum Weine handle, u. daß diese Behandlung unter § 4 des Weingesetzes falle, daher unzulässig sei. Ein Bedürfnis nach Erweiterung der erlaubten Zusätze durch Einreihung des Sesamöles oder anderer Stoffe liege zurzeit nicht vor. Es folgen die *Berichte der Untersuchungsanstalten, welche mit der Ausführung der weinstatistischen Unterss. betraut sind.* (Arbb. Kais. Gesund.-Amt 39. 1—169. September 1911.) PROSKAUER.

Adolf Günther, *Ergebnisse der amtlichen Weinstatistik. Berichtsjahr 1909/1910.* Teil II. *Moststatistische Untersuchungen.* Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserl. Gesundheitsamte. *Preußen:* von der Heide (Geisenheim), Rheingau, Rheintal unterhalb des Rheingaus, Gebiet der Nahe, Mosel, Saar, Ahr u. Lahn, sowie ostdeutsches Weinbaugebiet. — Stern (Kreuznach), Rheingau, Rheintal unterhalb des Rheingaus, Gebiet der Nahe, des Glans, der Lahn u. des Mains. — Petri (Coblenz), Gebiet der Mosel, des Rheins u. der Ahr. — A. Wellenstein (Trier), Gebiet der Saar, Obermosel, Sauer, Mittelmosel, Ruwer und Lieser. — *Bayern:* Th. Omeis (Würzburg), Franken. — Halenke und Krug (Speyer), Pfalz. — *Württemberg:* R. Meissner (Weinsberg). — *Baden:* F. Mach u. A. Stang (Augustenberg). — *Hessen:* Mayrhofer (Mainz), Rheinessen. — H. Weller (Darmstadt), Bergstraße und Odenwald. — P. Kulisch (Colmar i/Els.), Ober-Unterelsaß und Lothringen. — C. Amthor u. P. Kraus (Straßburg), Unterelsaß u. Lothringen.

In einem Anhang werden Mitteilungen der Weinmosternte (Vierteljahreshefte zur Statist. d. Dtsch. Reiches 1911) gemacht. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 39. 170 bis 433. Sept. 1911.) PROSKAUER.

Th. Omeis, *Versuche und Untersuchungen zur Erforschung des Säurerückganges im Weine.* Das Erwärmen des Garkellers bis ungefähr Mitte Dezember ($13-14^\circ$) ist auf den Eintritt und Verlauf des biologischen Säureabbaues von Einfluß; die säureverzehrenden Mikroben werden durch höhere Temp. in ihrer Lebenstätigkeit angeregt. In den in von Natur aus warmen Kellern lagernden Jungweinen wird daher der biologische Säureabbau in der Regel schneller u. vollkommener vor sich gehen, wie in kalten Kellern. Der biologische Säureabbau vollzieht sich gewöhnlich erst nach Vollendung der Hauptgärung. Die Heizung des Garkellers ist ein geeignetes Mittel, bei sauern Weinen einen ausgiebigen Säureabbau rasch herbeizuführen. Das wiederholte Aufrühren der Hefe wirkt befördernd auf den biologischen Säureabbau und ist bei solchen Weinen wichtig, die einen hohen Gehalt an A. (11,4 Vol.-%) besitzen, oder welche bei niederer Temp. lagern. Je reicher an A. die Weine sind, um so langsamer verläuft der biologische Säureabbau. Das Schwefeln der Fässer bei den Abstichen hemmt denselben je nach dem Grade der Schwefelung mehr oder weniger, da die beim Schwefeln entstehende SO_2 auf die im Weine vorhandenen säurefressenden Bakterien giftig einwirkt. Bei den zu den Verss. verwendeten stark sauren Frankenweinen (mit 1,4—1,5% S.) trat bei zweckentsprechender Behandlung ein ausgiebiger Säurerückgang, der 0,6—0,7% betrug, ein. Durch eine Zuckering dieser kleinen Weine auf 75° Öchsle wurden Prodd. erzielt, die durchweg reintönig, frei von Fehlern und ohne unangenehme S. waren, so daß dieselben eine recht brauchbare Handelsware darstellten. (Arbb. Kais.

Gesundh.-Amt 39. 434—49. September 1911. Würzburg. Landwirtschaftl. Kreisvers.-Stat.)
PROSKAUER.

Halenke und Krug, *Vergleichende Versuche über den Säurerückgang in ungezuckerten und gezuckerten Weinen des Jahrganges 1909 aus dem Weinbaugebiet der Pfalz*. Bei allen Weinen, mit Ausnahme der auf etwa 10 g A. eingestellten, hat ein starker Säureabbau stattgefunden, der bei den Naturweinen und den auf 7,5 g A. trockengezuckerten Weinen am größten ist. Die ursprüngliche S. ist zurückgegangen bei dem Weißwein von 17,6⁰/₁₀₀ auf 10,0⁰/₁₀₀, beim Portugieser Rotwein von 9,5⁰/₁₀₀ auf 4,5⁰/₁₀₀, mithin eine Säureverminderung von 7,6⁰/₁₀₀ auf 5,0⁰/₁₀₀. Diese Ergebnisse zeigen, daß selbst sehr geringe Gewächse bei einer Zuckering im Rahmen des Gesetzes so weit in ihrem Säuregehalt herabgesetzt werden können, daß der daraus entstandene Wein trinkbar u. verkaufsfähig wird. Alkoholgehalte von 10 g in 100 ccm Wein sind geeignet, die Säureabnahme dauernd zu beeinträchtigen und geradezu säureerhaltend zu wirken. Schon von diesem Gesichtspunkte aus ist es daher für die Technik der Weinbereitung durchaus verkehrt, sehr saure Gewächse übermäßig zu zuckern, da hierdurch nicht nur der erwünschte Säurerückgang völlig beeinträchtigt wird, sondern auch unharmonische und brandige Weine erzeugt werden. — Aus den Serienunterss. ergibt sich, daß die Milchsäuregehalte im Weine nicht konstant bleiben, sondern nach längerem Lagern des Weines, wahrscheinlich infolge von Zersetzungs Vorgängen durch Bakterien, zurückgehen können. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 39. 450—70. September 1911. Speyer. Landwirtschaftl. Kreisvers.-Stat. u. öffentl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.)
PROSKAUER.

E. Voisenet, *Neue Betrachtungen über die Krankheit des Bitterwerdens der Weine in ihren Beziehungen zur Acroleingärung des Glycerins*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 363; C. 1911. II. 1052.) Vf. führt aus, daß die Acroleingärung des Glycerins mindestens einer der Hauptvorgänge ist, welche sich in dem Wein abspielen, sobald derselbe von der genannten Krankheit befallen wird, u. daß die primären oder sekundären Prodd. dieser Gärung vollständig genügen, um alle Erscheinungen im Verlaufe der Krankheit zu erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 898—900. [6/11. 1911.])
DÜSTERBEHN.

B. Gaze, *Über den Nicotingehalt deutscher Tabake und die Verteilung des Nicotins in der Tabakpflanze*. Der Nicotingehalt wurde wie folgt bestimmt: Mahlen der lufttrockenen Blätter, Trocknen von 20 g Pulver im Wassertrockenschranke $\frac{1}{3}$ Stde., nach dem Erkalten 15 g mit 7,5 g 6⁰/₁₀ig. alkoh. KOH durcharbeiten und 18 Stdn. stehen lassen. Sodann 3 Stdn. mit Ä. extrahieren, Ä. vorsichtig abdestillieren, Rückstand in 10 ccm Ä. aufnehmen und, wie bei Hyoscyamin in Folia Belladonnae D. A.-B. V angegeben, weiter verarbeiten, mit der Änderung, daß zur Ausschüttlung 50, bezw. 60 ccm $\frac{1}{100}$ -n. HCl angewandt wird. Untersucht wurden 7 Tabaksorten, welche im Botanischen Garten zu Marburg aus deutschen Samen gezogen waren. Die Blätter der verschiedenen Sorten enthielten 0,0999 bis 0,5616% Nicotin, im Mittel 0,4069%, jedoch schwankte der Gehalt bei Blättern verschiedener Individuen derselben Sorte sehr untereinander. Die Hauptachsen enthielten 0,0702—0,1526%, im Mittel 0,1080% Nicotin. Weitere Unterss. ergaben, daß Basis und Mitte der Hauptachse gleichen Alkaloidgehalt hatten, während er an der Spitze sehr zurückgeht. Vf. faßt die Resultate in dem Satze zusammen: Der Alkaloidgehalt bei den Individuen derselben Rasse, sowohl in den Blättern, wie in der Achse, ist sehr verschieden, in der Spitze der Achse ist weniger Alkaloid vorhanden als in ihren übrigen Teilen. (Apoth.-Ztg. 26. 938—39. 11/11. 1911. Marburg.)
GRIMME.

Julius Tóth, *Über die Cyanverbindungen des Tabakrauches*. Die Frage, ob die beim Verbrennen des Tabaks gebildeten Cyanverbb., die nach dem Verf. des Vf. (Chem.-Ztg. 34. 298 u. 1357; C. 1910. I. 1445 u. 1911. I. 417) in KOH oder NaOH aufgefangen werden, mit FeSO_4 völlig oder nur zum Teil in Ferrocyanalz übergehen, kann Vf. auf Grund neuer Verss. dahin beantworten, daß dieser Übergang annähernd vollkommen vor sich geht, u. zugleich seine früheren Befunde (l. c.), daß im Tabakrauch mehr Cyanverbb. zugegen sind, als bisher angenommen wurde, bestätigen. (Chem.-Ztg. 35. 1262. 14/11. 1911.) RÜHLE.

Agrikulturehemie.

M. X. Sullivan und F. R. Reid, *Oxydation im Boden*. Die von den Vf. angewandte Methode der Prüfung war folgende: es wurden meist 20 g der Bodenprobe vier- oder fünfmal im Laufe einer Stunde mit 50 cem einer 0,125%ig. Aloinlösung geschüttelt, dann ließ man die Mischung absetzen und behandelte sie mit 50 cem 95%ig. A., um den Boden abzuscheiden und das oxydierte Aloin ausziehen; war die oxydierte Lsg. schön klar, dann wurde die Behandlung mit A. unterlassen. Die Lsg. wurde dann abgeschleudert, die überstehende Fl. vorsichtig abgossen u. die Farbennuance mittels Colorimeters bestimmt. Die Verss. nahmen vom Zusatze des Aloins zur Bodenprobe an gerechnet bis zur Vergleichung im Colorimeter meist 2—3 Std. Zeit in Anspruch.

Vf. fassen ihre Beobachtungen in folgende Schlußsätze zusammen: Böden vermögen Aloin zu oxydieren. Das Oxydationsvermögen wird erhöht durch Zugabe von W. bis zum Optimum der Feuchtigkeit, durch die gewöhnlich angewandten Düngemittel zugleich mit dem Pflanzenwachstum, durch Mangan-, Eisen-, Aluminium-, Calcium- u. Magnesiumsalze in Ggw. einfacher, organischer Oxyssäuren; an vorteilhaftesten wirkt ein Gehalt des Bodens an Mangan, wenn gleichzeitig Citronensäure zugegen ist. Die Oxydation im Boden ist vergleichbar mit derjenigen in Pflanzen u. Tieren. Sie scheint vornehmlich nicht auf Fermentwrkg. zu beruhen, sondern die Folge der Wechselwrkg. zwischen anorganischen Bestandteilen des Bodens und gewissen organischen Stoffen zu sein; sie mag dadurch zustande kommen, daß Sauerstoffüberträger, wie Mangan u. Eisen, auf die im Autoxydationszustande sich befindenden organischen Verbb. einwirken. Das Oxydationsvermögen ist größer an der Oberfläche und ebenso in gedüngtem als in ungedüngtem Boden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 25—30. Bureau of Soils. U. S. Dept. of Agriculture. Washington D. C.) HELLE.

Harrisson E. Patten, *Einfluß löslicher Salze auf die Absorption der Phosphate durch den Boden*. In früheren Unterss. (Literaturzusammenstellung siehe im Original) hat sich Vf. mit der Absorption nur eines Stoffes durch Böden beschäftigt. Er geht nun dazu über, den Einfluß eines zweiten gel. Stoffes auf einen bereits absorbierten zu untersuchen, und knüpft an die Erscheinung an, daß Kieselsäure, welche $\text{Ca}(\text{OH})_2$ absorbiert enthält, beim Behandeln mit KCl-Lsg. CaCl_2 in Lsg. gehen läßt u. schließlich nur KOH absorbiert enthält. Die Verss. wurden so ausgeführt, daß bestimmte Mengen eines Quarzpulvers, oder eines sandigen Podunklehmes oder Elktonbodens, mit Calciummonophosphatlsg. behandelt wurden. Nachdem das Absorptionsgleichgewicht erreicht war, wurden die phosphathaltigen Böden mit W. oder mit Lsgg. von NaNO_3 , KNO_3 , KCl, K_2SO_4 oder K_2CO_3 perkoliert u. dann auf ihren Phosphorsäuregehalt untersucht. Die Ergebnisse wurden in zahlreichen Tabellen u. Kurven niedergelegt. Es scheint, daß die untersuchten Böden bei der Behandlung mit den verd. Salzlsgg. einen höheren Phosphatgehalt behalten

als bei der Behandlung mit destilliertem W. allein. Diese Erscheinung ist nicht einfach eine Frage der Löslichkeit der Phosphate in W. oder in den Lsgg., die zum Perkolieren angewendet wurden, sondern beruht auf einer Verschiebung des Gleichgewichtes, das zwischen dem l. absorbierten Stoffe und der Lsg. besteht. (Journ. of Physical Chem. 15. 639—58. Oktober 1911.) MEYER.

Charles S. Cathcart, *Über die Brauchbarkeit von Natriumnitrat in Düngemitteln*. Da sich Zweifel erhoben haben, ob es angezeigt erscheint, NaNO_3 in Düngemitteln als Stickstoff-Lieferanten zu verwenden, so hat Vf. es sich angelegen sein lassen, die beiden Fragen zu beantworten, ob sich ein Stickstoffverlust feststellen läßt in Düngemittelmischungen, die als Bestandteil NaNO_3 enthalten, u. ob NaNO_3 ein Klumpigwerden der Mischungen verursacht, so daß sich Schwierigkeiten beim Ausstreuen ergeben. Er untersuchte daher eine Anzahl Düngemittel mit etwa 1—3% Stickstoff organischen Ursprungs, etwa ebensoviel Nitratstickstoff, 4, 6, 8 u. 10% Kali (als KCl oder K_2SO_4) u. 7% Phosphorsäure. Es ergab sich, daß ein nennenswerter Stickstoffverlust nicht nachzuweisen ist, wenn die Mischungen trocken aufbewahrt werden, daß dagegen ein bestimmbarer Verlust eintritt, sobald diese Feuchtigkeit aufnehmen können; ferner konnte festgestellt werden, daß Mischungen mit 2,5% Nitratstickstoff (von NaNO_3) und 10% Kali in guter mechanischer Beschaffenheit bleiben, wenn das Kali in Gestalt von K_2SO_4 vorhanden ist, da KCl Anlaß zum Zusammenbacken gibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 30—32. New Brunswick N. J. New Jersey Agricultural Exper. Stat.) HELLE.

Analytische Chemie.

J. Dumont, *Über eine neue Methode der physikalischen Analyse des Bodens*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1087; C. 1910. I. 469.) Die durch einfaches Schlämmen des Bodens abgesonderten Sandteilchen sind häufig mit einem aus Humus u. Ton bestehenden Überzug von komplexer Zus. versehen. Bei den kompakten Böden, wo kolloidale Elemente reichlich vorhanden sind, kann die Ggw. derartiger Überzüge die analytischen Resultate störend beeinflussen. Zur Erzielung genauerer und konstanterer Resultate muß man daher zuerst diese Überzüge durch verd. Oxalsäurelsg. abbeizen. Andererseits hat Vf. beobachtet, daß die Trennung des Schlammes und der Tonteilchen rascher und vollständiger mit Hilfe der Zentrifuge zu erreichen ist. Vf. schlägt daher neuerdings folgende Arbeitsweise bei der physikalischen Analyse der Ackererde ein. — 1. Best. des Kalkes und Abbeizen der feinen Erde durch Oxalsäure. — 2. Lösen der Humussubstanzen und Trennen der Sandteilchen durch Absetzenlassen. — 3. Trennung der Schlamnteilchen und Kolloidsubstanzen durch Zentrifugieren. — 4. Best. der mineralischen Kolloide und der Humussubstanzen. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 889—91. [6/11.* 1911.]) DÜSTERBEHN.

M. Dittrich und W. Eitel, *Über Verbesserungen der Ludwig-Sipöczschen Wasserbestimmungsmethode in Silicaten*. Das Porzellanverbrennungsrohr ist durch ein solches aus durchsichtigem Quarz ersetzt, Kautschukdichtungen sind vermieden und durch Schcliffe ersetzt, die Trocknung des Luftstromes geschieht nur durch H_2SO_4 . Als Schmelzgemisch dient Na_2CO_3 , welches $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. auf 270—300° erhitzt wurde. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen, welches auch ein schematisches Bild des ganzen App. enthält. Aus beigegebenen Tabellen ergibt sich, daß die Übereinstimmung der Analysen eine recht gute ist. (Sitzungs-

ber. Heidelberger Akad. d. Wissensch. 1911. 21. Abhandlung. 1—11. 9/11. [19/7.]
1911. Heidelberg. Sep. von den Vff.) GRIMME.

George L. Heath, *Die Bestimmung von Arsen und Antimon in Kupfer*. Vff. gibt eine Beschreibung der hauptsächlichsten, in amerikanischen Gießereien und Raffinerien angewendeten Trennungsmethoden — die Trennung des Arsens und Antimons vom Kupfer wird im Prinzip entweder durch Dest. oder gravimetrisch bewirkt —, sowie eines neuen Schnellverfahrens zur Best. von metallischem Arsen; da sich dieses zum Teil an die beschriebenen Verff. anlehnt und im kurzen Auszuge nicht wiederzugeben ist, so muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 78—82. [20/12. 1910.] Hubbell. Michigan. Calumet and Hecla Smelting Works.) HELLE.

J. H. Goodwin, *Bestimmung von Zinn und Antimon in Schnellot*. Man bringt zur Best. des Antimons 2 g des gefeilten Materials, das ein 30 Maschensieb passieren soll, in einen Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt, gibt 5 g festes KHSO_4 , sowie 10 ccm H_2SO_4 (D. 1,8) hinzu und erwärmt über freier Flamme, bis die Hauptmenge der freien S. abgedunstet, und weder an den Gefäßwänden, noch in der Fl. Schwefel zu bemerken ist. Nach genügender Abkühlung verd. man mit 25 ccm k. W. u. erwärmt mit 5 ccm HCl (D. 1,2) über freier Flamme $\frac{1}{2}$ Min. lang, dann läßt man abermals abkühlen, gibt 100 ccm k. W. hinzu u. titriert rasch mit $\frac{1}{20}$ -n. KMnO_4 -Lsg., deren Wirkungswert mittels Na-Oxalatlsg. (nach SÖRENSEN) kontrolliert wurde.

Zur Best. des Zinns bringt man genau 0,2 g des gefeilten Lotes in einen Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt und gibt 5 ccm einer 15%ig. Na_2CO_3 -Lsg., sowie 20 ccm h. W. hinzu; danach läßt man 25 ccm HCl (D. 1,2) u. einen Tropfen einer 5%ig. mit HCl stark sauer gemachten Lsg. von Antimonchlorid hinzufießen und verschließt das Gefäß mit einem Kautschukstopfen, der eine capillare U-Röhre von 1 mm Kaliber trägt (der kurze Schenkel des U-Rohres soll eben nur durch den Stopfen gehen, während der andere bis auf die Unterstützungsfläche des Gefäßes reicht). Erwärmt man nun bis zu schwachem Sieden, so löst sich das Lot in etwa 15 Min. unter Hinterlassung eines schwarzen Nd. von Antimon; sobald dies geschehen ist, läßt man unter Abkühlen durch das U-Rohr ein Reagensglas voll 15%ig. Na_2CO_3 -Lsg. einsaugen, fügt nach dem Abkühlen noch 5 ccm 15%ig. Na_2CO_3 -Lsg., sowie 5 ccm frisch bereiteter k. Stärkelslg. hinzu und titriert alsbald mit $\frac{1}{20}$ -n. Jodlsg., die auf höchst reines Zinn eingestellt ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 42.) HELLE.

Desgrez und Feuillié, *Über die Bestimmung des Harnstoffs*. Vff. haben das auf der Zers. des Harnstoffs durch das MILLONSche Reagens beruhende Verf. von BOUCHARD in folgender Weise abgeändert. Man füllt den unteren Teil des Ureometers mit Chlf., bringt dann nacheinander 1 ccm Harn, ca. 5 ccm Waschwasser und 8—10 ccm MILLONSches Reagens hinein, hängt ihn in einen mit Chlf. oder CCl_4 gefüllten Zylinder und erwärmt das Chlf. auf 30—35° (nicht höher). Durch zeitweiliges Schütteln des Ureometers wird der Harnstoff in 20—25 Minuten vollständig zers. Sobald das Gasvolumen nicht mehr zunimmt, bringt man das Ureometer in einen mit W. gefüllten Zylinder, wo man das Chlf. und Reagens durch W. verdrängt und das Gas wäscht. In einem zweiten mit W. gefüllten Zylinder entfernt man die letzten Spuren von CO_2 durch etwas Natronlauge, wäscht nochmals mit W. und rechnet das verbliebene N-Volumen auf Harnstoff um. — Ammoniumsalze, Harnsäure, Aminosäuren, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin, Xanthin, Tyrosin, Leucin und Guanin werden unter den obigen Versuchsbedingungen nicht

mitbestimmt. Lediglich das Allantoin beginnt sich bei der Versuchstemp. zu zers., jedoch enthält der menschliche Harn von 24 Stdn. nur etwa 0,014 g. — Die aus mehreren Litern Harn gewonnenen nichtdialysierbaren Extraktivstoffe riefen unter den obigen Bedingungen keine Gasentw. hervor. — Der App. ist im Original durch eine Figur erläutert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1007—10. [20/11*. 1911.]

DÜSTERBEHN.

Sleeter Bull, *Ein Vergleich zwischen der Refraktion und dem spezifischen Gewicht von Milchserum für den Nachweis eines Wasserzusatzes*. Vf. bestimmte in den mittels Essigsäure (2 ccm 25%ig. S. auf 100 ccm Milch u. 20 Min. langes Erwärmen auf 70°) bereiteten Seren aus der Milch von Kühen verschiedener Rasse die Refraktion bei 20° u. das spezifische Gewicht bei 15°; im ersten Falle ergaben sich Schwankungen von 39,2—47,3 (ZEISS'sches Eintauchrefraktometer) u. im anderen von 1,027—1,032. Ein Zusatz von 10% W. erniedrigte im Durchschnitt die Refraktion um 2,7, die D. um 0,0031. Nahm man nun als Grenzwerte für reine Milch die Refraktion 39,0 und die D. 1,027 an, so gelang der Nachweis eines Zusatzes von 5% W. zu 14 Seren durch die Refraktion 4-mal, durch die D. 8-mal, bei 10%ig. Wässerung 6-, bzw. 12-mal, und bei 15%ig. Wässerung 9-, bzw. 14-mal. Obwohl diese Ergebnisse dafür sprechen, daß sich durch Best. der D. (die übrigens mit 1,027 etwas zu niedrig angenommen zu sein scheint) eher eine stattgefundene Wässerung nachweisen läßt, so befürwortet Vf. dennoch die Ermittlung beider Werte, um so mehr, als sie ohne Schwierigkeit nacheinander ausgeführt werden kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 44—46. Columbus, Ohio State. Univ.)

HELLE.

Chas. V. Zoul, *Schnelle Verseifung von Fetten zur Wertbestimmung*. Die Verseifung verläuft außerordentlich schnell, längstens in 10—15 Min., wenn man an Stelle von wss. oder alkoh. Kalilauge eine Lsg. von KOH in Glycerin verwendet. Nach geschehener Verseifung entfernt man von der Flamme, gibt in kleinen Mengen etwas k. W. hinzu und scheidet dann die Fettsäuren wie gewöhnlich durch verd. Säure ab; die Fettsäuren scheiden sich milchig ab, es bedarf aber nur gelinden Erwärmens, um sie in einer Schicht zu vereinigen. Die Beobachtung von ZOUL wird bestätigt von R. H. Kerr, der zur Verseifung von 50 g (geschmolzenem) Fett eine Mischung von 50 ccm Glycerin (97%ig.) und 20 ccm konz. KOH-Lsg. (100 g KOH, 100 ccm W.) benutzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 479—80. Ivorydale, Ohio. The Procter and Gamble Lab.; Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 114—15. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Animal Industry. Lab. of the Biochemic. Division.)

HELLE.

Hildemar Mielck, *Über die Anwendbarkeit der Zoulschen Glycerinmethode bei der Fettverseifung zum Zwecke der Titerbestimmung*. Vf. hat die von ZOUL (vgl. vorst. Ref.) und CAMPBELL in Anwendung gebrachte Methode zur Fettverseifung für die sog. „Titer“-Best., beruhend auf Ersatz des sonst gebräuchlichen A. durch wasserfreies Glycerin, nachgeprüft. Es hat sich herausgestellt, daß die S.-Z. in A. und Glycerin annähernd gleich ist, wenn in A. mit KOH $\frac{3}{4}$ Stdn. erwärmt wird und in Glycerin mindestens $\frac{1}{4}$ Stde.; jedoch sind die EE. der aus den Ölen noch bei den Verff. erhaltenen Fettsäuren beträchtlich verschieden. Nur bei reinem Cocosfett und beim Knochenfett sind die gleichen EE. erhalten. Bei Waltran u. Knochenfett liegt der E. der Fettsäuren bei Anwendung des Glycerinverf. oberhalb desjenigen der Fettsäuren aus der Kali-A.-Verseifung. Beim Leinöl ist bei der Behandlung anscheinend eine starke Oxydation eingetreten. Die letzten Spuren W. aus dem Glycerin können leicht zur Bildung von Oxyssäuren Veranlassung geben. Die Verschiebung von Doppelbindungen kann die Verschiedenheit der EE. bei gleicher S.-Z. erklären. Eine geringe Oxydation beim Behandeln mit Kalium-

Glycerin wurde beim Knochenfett nachgewiesen. Die Jodzahlen, nach WIJS bestimmt, differieren ziemlich stark. Nach 12-stdg. Stehen der Fettsäuren in Tetrachlorkohlenstoff ergaben diejenigen aus dem Glycerinverf. einen schwarzbraunen Bodensatz, während die anderen klar gel. blieben. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die alkoh. Verseifung der Fette dem Verf. mit Glycerin vorzuziehen ist. (Chem.-Ztg. 35. 668. Aussig. Lab. von GEORG SCHICHT A.-G.) STEINHORST.

Augustus H. Gill und A. E. Shippee, *Über die Neigung von Wollölen, bei der Oxydation zähe zu werden.* Außer der Best. der Menge des Unverseifbaren, der freien Säure und des Flammpunktes von Wollölen, ist es wünschenswert zu wissen, ob sie, der Luft ausgesetzt, zähe werden; eine ausgezeichnete Gelegenheit, dies festzustellen, bietet sich, wenn die Öle auf Textilfasern bei deren Verarbeitung gebracht werden. Vf. maßen die Neigung der Öle zum Zähwerden durch die Zunahme der Viscosität, die die Öle erfuhren, wenn sie in flachen metallenen Behältern in dünner Schicht ausgebreitet und erwärmt einem Luftstrome ausgesetzt wurden. Es ergab sich dabei, daß die Zunahme der Viscosität am größten ist bei denjenigen Ölen mit größtem Gehalt an verseifbarer Substanz, jedoch ist die Zunahme nicht proportional dem Gehalt an verseifbarer Substanz. Öle mit hoher Jodzahl, die also reich sind an ungesättigten Bestandteilen, unterliegen in Übereinstimmung mit der Beobachtung leichter der Oxydation. Man hat es übrigens in der Hand, durch Verlängerung der Einwirkungsdauer oder Erhöhung der Temp. die Viscosität zu steigern, so daß nicht nur die ungesättigten Anteile des Öles oxydiert werden, sondern auch die unverseifbaren; dann muß man aber zu einer anderen Methode der Messung der Viscosität seine Zuflucht nehmen und die Ergebnisse sind dann ziemlich unbefriedigend. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 73—74. [23/12. 1910.]) HELLE.

J. J. Kessler und G. K. Mathiason, *Über die Interpolationsmethode in der Ölanalyse.* Vf. fassen die Ergebnisse ihrer Verss. in die folgenden Sätze zusammen: Bestimmte Proben, die gewöhnlich in der Ölanalyse angewendet werden — wie die Viscosität, Flammpunkt, Brennpunkt, die MAUMENÉsche Probe — folgen, wie sich herausgestellt hat, einem Mischungsgesetz, das kein additives ist, u. daher sind, wenn die aus solchen Proben erhaltenen Werte interpoliert werden, die Resultate, in manchen Fällen sogar in ziemlich beträchtlichem Maße, irrtümlich. Das weist darauf hin, daß möglicherweise auch noch manche anderen physikalischen Proben nicht additiv sind; es legt auch die Vermutung nahe, daß gewisse chemische Proben, bei denen sich nicht eine vollständige chemische Rk. abspielt, ebenfalls nicht additiv sind. Von der Verseifungszahl ist gezeigt worden, daß sie eine additive Beziehung ist, selbst bei kleinem Prozentgehalt eines Öles bei Ggw. eines anderen. Die MAUMENÉsche Probe, wie sie gegenwärtig ausgeführt wird, ist nicht dazu angetan, Ergebnisse zu liefern, die sich bei einer quantitativen Analyse nach der Interpolationsmethode verwerten lassen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 66—72. St. Louis, Mo. VANDEVENTER and DUNCAN Aves., Lab. of J. J. KESSLER.) HELLE.

Augustus H. Gill und A. E. Shippee, *Ein Vergleich der Methoden zur Bestimmung unverseifbarer Substanz in Wollölen.* Zur Best. des Unverseifbaren in Wollölen sind zwei Verf. im Gebrauch, das Extraktionsverf. mit Gasolin und die Differenzmethode; bei der letzteren bestimmt man die freie Säure u. dann die gebundene Säure (berechnet als Olein). Die Summe beider von 100 abgezogen, gibt die Menge der unverseifbaren Substanz. Da diese Methode schneller und weiter verbreitet ist, so lag es nahe, sie mit der anderen zu vergleichen. Nach den Verss.

der Vff. ist die durchschnittliche Differenz bei beiden Verff. geringer als (mit Ausnahme eines Falles) die Differenz zwischen zwei Bestst. nach der gleichen Methode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 72—73. [23/12. 1910.]) HELLE.

Ernst Richter, *Mikroskopischer Nachweis der Verfälschung von Rhabarberpulver mit Curcumapulver*. Man mischt 0,1 g Pulver mit 5 Tropfen Borsäurelsg. 1:30, die mit HCl angesäuert wurde, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, zerreibt den Rückstand und bringt etwas davon mit einem Tropfen fl. Paraffin auf den Objektträger. Im mkr. Bild heben sich die rotgefärbten Teilchen des Curcumapulvers deutlich von dem gelblichen Rhabarber ab. (Apoth.-Ztg. 26. 921. 4/11. 1911. Frankfurt a. M.) DÜSTERBEHN.

Horace North, *Untersuchung von Jalappenknollen*. Jalappenharz ist ziemlich ll. in A. und unl. in W. Hierauf basiert die Methode des Vfs. Durchfeuchten von 10,0 g fein gepulverter Jalappenknollen mit 3 ccm W. und im 300 ccm-Erlenmeyer 1 Stde. auf dem Wasserbade unter dem Rückflußkühler mit 51 ccm A. (95%) erhitzen. Abfiltrieren und noch so oft mit 10 ccm A. ausziehen, bis auf Zusatz von W. nur noch geringe Opalescenz eintritt. Konzentrieren der vereinigten alkoh. Auszüge auf 10 ccm und Ausfällen des Harzes durch tropfenweises Zugeben von W. unter beständigem Rühren. Unter W. bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches erwärmen, nach dem Erkalten dekantieren und noch einigemal mit W. waschen; Rückstand in A. lösen und nach dem Abdestillieren bei 100° trocknen. (Amer. Journ. Pharm. 83. 515—17. November 1911. New York. LEHN u. FINK.) GRIMME.

Edwin F. Hicks, *Neue Farbenreaktionen für einige Harze mit Halphens Kolophonreagens*. Das HALPHENSche Reagens besteht aus 2 Lsgg.: (A) 1 Vol. Phenol gel. in 2 Vol. CCl₄ und (B) 1 Vol. Brom ebenfalls gel. in 4 Vol. CCl₄. Die Prüfung wird in folgender Weise ausgeführt: Eine kleine Menge des gepulverten Harzes (oder des betr. Harzrückstandes) wird in 1—2 ccm der Lsg. A gel. und die Lsg. in eine Vertiefung einer für Farbenrkk. bestimmten Porzellanplatte gegeben; dann gibt man in eine unmittelbar benachbarte Vertiefung etwa 1 ccm der Lsg. B und läßt die Bromdämpfe auf die Oberfläche der in der anderen Vertiefung sich befindenden Harzlg. einwirken (manchmal ist es vorteilhaft, schwach zu blasen, um die Rk. zu beschleunigen). Auf diese Weise sind folgende Farbenrkk. zu beobachten: Kolophonium, erst grün, dann schnell blau und violett; letzteres geht nach längerer Zeit in Purpurn u. schließlich in tiefes Indigblau über. — Dammar, braun bis lilabraun, allmählich in ausgesprochen Rötlichbraun übergehend. — Elemi, indigblau, das sich allmählich noch vertieft, manchmal aber auch etwas purpurn wird. — Kauri, azurblau, schnell über Violett in Purpurn übergehend, später dunkelolivgrün. — Manilaharz (weingeistlöslich), bräunlichgrün, allmählich violett und schließlich purpurn werdend; an den entferntesten Stellen schokoladenbraun. — Mastix, rötlichbraun, das in nächster Nähe der Bromdämpfe in Carmin übergeht; nebensher tritt auch etwas Kaffeebraun auf. — Sandarak, ziemlich beständiges Lila, allmählich in Violett übergehend, das an den von den Bromdämpfen am weitesten entfernten Stellen violettbraun wird. — Schellack gibt keine Färbung. — Zansibar-kopal, allmählich lichtbraun, später bräunlichviolett und schließlich schokoladenbraun mit etwas Violett. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 86—87. [31/12. 1910.]) HELLE.

Technische Chemie.

J. C. Wm. Greth, *Zeit, Temperatur und Zusammensetzung als zu berücksichtigende Größen beim Weichmachen von Wasser*. Vf. weist darauf hin u. belegt seine Ausführungen teilweise durch Verss., daß das Weichmachen nicht lediglich in einer Zugabe von Kalk und Soda zu dem betreffenden Wasser bestehen darf, sondern daß die Zeit, die zur vollständigen Enthärtung und Klärung des W. nötig ist, wenn sich nicht nachträglich Ndd. bilden sollen, ferner die Temp., bei der die Enthärtung vorgenommen wird u. die zweckmäßig zwischen 32 u. 85° F. zu wählen ist, und schließlich die Zus. des W. berücksichtigt werden müssen, wenn man im Großen nicht zu anderen Ergebnissen kommen will, als beim Laboratoriumsvers. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 13—15.) HELLE.

Julius Donau, *Über die Herstellung kolloider Färbungen des Glases und anderer Stoffe durch elektrische Zerstäubung im 18. Jahrhundert*. Vf. teilt im Auszug Verss. von TIBERIUS CAVALLO (1797) mit, *Glas oder Seide durch elektrische Zerstäubung mit kolloiden Metallen (besonders Gold) zu färben*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 9. 146—47. Okt. [15/9.] 1911.) GROSCHUFF.

J. H. Kempster, *Portlandzement als Nebenprodukt*. Vf. führt aus, daß die Fabrikation von Portlandzement nicht an die besondere Form eines Gesteins gebunden ist, sondern daß dazu jedes andere Material verwendbar ist, das die gewünschten Bestandteile enthält; er schildert dann in kurzen Zügen die Darst. von Portlandzement aus Hochofenschlacke u. Kalkstein u. unterscheidet dabei zwischen diesem und Schlackenzement, der zwar aus denselben Materialien, aber ohne nachfolgendes Brennen nach dem Mischen gewonnen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 33—36. Buffington. Ind. Universal Portland Cement Co., Chem. Lab.) HELLE.

A. H. Sabin, *Leinöl*. WEGER u. LIPPERT haben bereits die Beobachtung gemacht, daß Leinöl beim Eintrocknen zunächst eine Gewichtszunahme bis zu einem Maximum, dann aber eine geringe Gewichtsabnahme zeigt. Vf. hat durch Verss. diese Beobachtung bestätigt. Rohes Leinöl nimmt rasch an Gewicht zu, um etwa 16—17% in weniger als einer Woche; die beträchtlichste Gewichtszunahme findet statt, ehe das Öl merklich gerinnt oder hart wird. Dann aber verliert es an Gewicht, jedoch nicht so rasch, wie es zugenommen hat, und in 10 Tagen oder zwei Wochen hat es ungefähr $\frac{1}{11}$ der Gewichtszunahme wieder eingebüßt; dann verliert es langsamer und langsamer an Gewicht, bis es in 4 Monaten $\frac{3}{4}$, in 8 Monaten etwa $\frac{9}{10}$ der ursprünglichen Gewichtszunahme verloren hat. Gekochtes Leinöl nimmt an Gewicht viel weniger zu als rohes Öl, erreicht das Maximum aber um ungefähr dieselbe Zeit, um dann langsam an Gewicht abzunehmen. Mit rohem Leinöl bereitete Ölfarben verhalten sich, wie zu erwarten war, etwa wie dieses, zeigen aber im einzelnen doch bemerkenswerte Eigentümlichkeiten, die, wie künftige Unterss. zeigen (werden, vielleicht von Wichtigkeit sind. Während der ganzen Zeit werden Zersetzungsprodd. abgegeben und besonders in der Zeit der Zunahme an Gewicht. Bemerkenswert ist noch, daß Häutehen aus rohem Öl, acht Monate alt, eine D. von 1,098 zeigen, also etwa 18% mehr als die D. für frisches Öl beträgt. Die Gewichtszunahme zu dieser Zeit beträgt nicht mehr als 2%, so daß das Anwachsen der D. auf alle Fälle auf Schrumpfung durch Volumverminderung zurückgeführt werden muß. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 84—86. [27/12. 1910.]) HELLE.

E. Grandmougin, *Farbenchemie*. Bericht über Fortschritte in den Jahren 1908—1910. (Chem.-Ztg. 35. 1126—27. 10/10. 1158—60. 17/10. 1175—77. 21/10. 1210—11. 31/10. 1230—32. 4/11. 1246—48. 9/11. 1264—65. 14/11. 1274—76. 16/11. 1911. Mülhausen.) HÖHN.

Ernst Stern, *Neuere wissenschaftliche Fortschritte und Aufgaben der Chemie und Industrie des Kautschuks*. Zusammenfassender Bericht. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 4. 329—40. 1/11. 1911.) BLOCH.

George B. Frankforter, *Holzabfall und dessen Verwertung*. Vf. schildert die Holzindustrie in den Vereinigten Staaten, die, da nur 40% vom Gesamtgewicht des verarbeiteten Holzes in Form von Bauholz (Balken), Latten u. Schindeln gewonnen werden, mit sehr erheblichen Mengen von Abfall rechnen muß. Diese zu verwerten, gibt es zurzeit zahlreiche Verff.; von ihnen sind die wichtigsten die Verwertung als Brennmaterial, wobei Wärme und Kraft gewonnen werden, ferner die trockene Dest., die Kohle und Destillate, wie Teer, Holzgeist und Holzessig neben gasförmigen Prodd. liefert, und schließlich die Extraktion, bei welcher Harz, Terpentinöl und Holzfaserbrei resultieren. Obwohl das in einem Jahre gewonnene Abfallholz bei Verwendung als Brennmaterial 90000000 Tonnen bituminöser Kohle gleichzusetzen ist, so ist die trockene Dest. in Anbetracht der dabei entstehenden wertvollen Destillationsprodd. doch als rationeller zu bezeichnen, als beste Verwertung ist aber die Extraktion anzusehen, bei der praktisch das ganze Holz in marktfähige Prodd. umgesetzt wird, von denen jedes, wenigstens im Norden des Landes, mehr wert ist, als alle Prodd. der trockenen Dest. Beim Extraktionsverf. wird zuerst durch Dest. mit überhitztem Dampf das Terpentinöl entfernt, dann durch Ausziehen mittels heißen Rohbenzols in App., die den Diffusionsbatterien in Rübenzuckerfabriken ähnlich sind, das Harz, und schließlich wird das nach vollkommener Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibende Holz durch Kochen mit Alkali in Holzfaserbrei verwandelt, der in der Papierfabrikation Verwendung findet. Über die Terpene des aus der roten Kiefer (Norway pine) u. der Douglas-tanne gewonnenen Terpentinöls (Amer. Chem. Journ. 28. 1467; C. 1906. II. 1844) ebenso wie über das Harz aus der roten Kiefer hat Vf. schon (Amer. Chem. Journ. 31. 561; C. 1909. II. 443) Mitteilung gemacht; das Harz der Douglas-tanne besteht nach neueren Unterss. hauptsächlich aus Abietinsäure u. einer S. noch unbekannter Zus., sowie geringen Mengen eines unverseifbaren Körpers. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 4—10. Univ. of Minnesota.) HELLE.

Taffanel und Dautriche, *Über die Art der Entzündung der Explosivstoffe*. Vff. haben zunächst die Wrkg. der direkten u. indirekten Zündung bei einer Reihe von Explosivstoffen studiert und gefunden, daß die direkte Zündung der indirekten weit überlegen ist. Dieser Unterschied verschwindet indessen, wenn man den Zünder, anstatt ihn an der Längsseite der Zündpatrone anzubringen, bis in die Mitte derselben bringt. Weitere Verss. haben ergeben, daß die Geschwindigkeit der Stoßwellen einer durch einen Zweigrammzünder entzündeten Carbitpatrone vor dieser weit größer ist als hinter derselben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 823 bis 825. [30/10.* 1911.]) DÜSTERBEH.

W. Hassenstein, *Die Hyperbeln der Rauchgasbestandteile*. Zu der Arbeit LASZLÓ (Chem.-Ztg. 35. 994; C. 1911. II. 1390) weist der Vf. darauf hin, daß bereits F. FISCHER in seinen „Jahresberichten der chemischen Technologie“ die rechnungsmäßigen Beziehungen zwischen den Ergebnissen der Elementaranalyse eines Stoffes und den Rauchgasanalysen bei vollkommener Verbrennung aufgeklärt

hat; dann erinnert er an die Arbeiten Burns und seine eigenen und an die von ihm abgeleiteten Formeln (Ztschr. f. Dampfkr. u. Maschinenbetr. 1908. 17. 89; 1910. 17. 90. 315; 1911. 48ff.). Bedeutet Hd den verfügbaren Wasserstoffgehalt des Brennstoffes in Gewichtsprozenten, C seinen Kohlenstoffgehalt, und setzt man weiter $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2 = 100$, so gilt $\frac{\text{Hd}}{\text{C}} = 0,425 \cdot \frac{20,9 - (\text{CO}_2 + \text{O}_2)}{\text{CO}_2 + \text{O}_2}$. Ferner

ist $\text{CO}_2 \text{ max.} = \frac{8,88}{0,425 + \frac{\text{Hd}}{\text{C}}}$, für die Luftüberschußzahl n aber gilt:

$$n = \frac{\text{CO}_2 \text{ max. N}_2}{(100 - \text{CO}_2 \text{ max.}) \cdot \text{CO}_2}$$

Im übrigen warnt Vf. vor der Überschätzung der automatischen Rauchgasprüfer. Die genaue Ermittlung der Luftüberschußzahl setzt vor allem vollständige Analysen der Rauchgase voraus, die sich nicht auf die Best. des CO_2 -Gehaltes beschränken, sondern auch die Best. des O_2 und nötigenfalls des CO , H_2 , CH_4 umfassen. In manchen Fällen ist ferner die Kenntnis der durchschnittlichen elementaren Zuss. des Brennstoffes und der Verbrennungsrückstände unerläßliche Bedingung. (Chem.-Ztg. 35. 1250. 9/11. [17/10.] 1911. Arnswalde.) LEIMBACH.

W. T. David, *Strahlung bei Explosionen von Kohlendampf und Luft*. (Vgl. HOPKINSON, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 84. 155; C. 1910. II. 1187.) Der Vf. ließ Gemische von *Kohlendampf* und *Luft* in verschiedenen Verhältnissen bei Atmosphärendruck in einem gußeisernen Gefäß mit innen geschwärzten Wänden explodieren. Der gesamte Wärmeverlust bis zum Eintritt des Maximaldruckes, der auf *Strahlung* an die Gefäßwand zurückzuführen ist, ist annähernd proportional dem Prod. aus der dritten Potenz der maximalen absol. Temp. und der „Explosionszeit“. Der gesamte Wärmeverlust durch *Strahlung* während der Explosion und während des Abkühlens beträgt ca. 25% der Verbrennungswärme des in dem Gefäß anwesenden Gases. Die *Strahlungsemission* während der ersten Stadien der Abkühlung nach der Explosion ist eine Funktion sowohl der Zeit, die nach der Entzündung verflissen ist, als auch der Temp. Das Maximum der *Strahlung* wird in schwachprozentigen Gemischen kurz vor dem Erreichen des Maximaldruckes emittiert. Gemische von größerer D. emittieren bei weitem mehr *Strahlung* als solche von geringerer D. Gasgemische, die in einem Gefäß mit reflektierenden Wänden explodieren, sind nach der Explosion sehr durchlässig für die *Strahlung*, die sie beim Maximaldruck und während des Abkühlens aussenden. Nach der Explosion in Gefäßen mit schwarzer Oberfläche sind die Gasgemische nur im Augenblick des Maximaldruckes und in den Anfangsstadien der Abkühlung durchlässig, bei weiterem Abkühlen nicht mehr. Weitere Einzelheiten, sowie Theoretisches siehe im Original! (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 85. 537—40, 18/10. [29/6.*] 1911. Cambridge. Trinity Coll.) BUGGE.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 240832 vom 14/2. 1911. [20/11. 1911].

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges., und R. May, Grünau, *Verfahren zur Darstellung einer in Wasser und in Alkalien unlöslichen Norgine*. Die wasserlösliche *Norgine* wird in eine in W. und verd. Alkalien unl. Modifikation umgewandelt, wenn man sie während kurzer Zeit der Einw. von

Formaldehyddämpfen aussetzt oder mit einer wss. Lsg. von *Formaldehyd* kocht, den Formaldehyd abdestilliert und das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad bis zur Trockene eindampft.

Kl. 8m. Nr. 240871 vom 16/11. 1910. [20/11. 1911].

Società Anonima Benigno Crespi, Mailand, *Verfahren, um vegetabilische Fasern vor dem Anfärben zu schützen*. Es werden die Fasern mit gekochtem Leinöl oder anderen trocknenden Ölen mit oder ohne Zusatz von Metallsalzen präpariert.

Kl. 12a. Nr. 241062 vom 19/1. 1911. [25/11. 1911].

Arnold Bost, Dresden, *Verfahren zum Abscheiden von flüchtigen, in Flüssigkeitsdämpfen suspendierten Stoffen bei der Destillation durch rasche Abkühlung*. Da man sich die Wasserdampfdest., z. B. von *Fettsäuren*, als einen Vorgang vorstellen muß, bei welchem der osmotische Druck der zu destillierenden Fl. herabgesetzt wird, befinden sich in dem gemeinsamen Dampfströme die Moleküle, z. B. die der *Fettsäuren*, getragen von dem Wasserdampfe, in einer physikalisch trennbaren Form. Da diese Stoffe größtenteils schlechte Wärmeleiter sind, muß die Länge des Kühlers verhältnismäßig groß sein, um eine vollständige Kühlung und Kondensation zu bewirken. Durch Ausbildung des Kühlers zu einer zentrifugal wirkenden Scheidevorrichtung, z. B. einer Cyclone, wie man sie in gleicher Weise zum mechanischen Trennen von Gasen und Staubteilchen anwendet, wird eine rasche Berührung der im Dampfströme schwebenden Moleküle mit einer Kühlfläche bewirkt und hierdurch der Kondensationsprozeß wesentlich verkürzt.

Kl. 12a. Nr. 241177 vom 26/1. 1911. [25/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 181841 vom 2/5. 1906; C. 1907. I. 1517.)

Graf Botho Schwerin, Frankfurt a/M., *Verfahren zur gleichzeitigen Trennung und Entwässerung pflanzlicher, tierischer oder mineralischer Stoffe mit Hilfe der Elektroosmose unter Zusatz von Elektrolyten nach den Patenten 181841 und 233281*. Den mehr oder minder elektrisch indifferenten Substanzen gibt man zunächst Gelegenheit, kolloidale Körper von ausgesprochen elektropositivem oder elektronegativen Charakter zu adsorbieren. Solche sind z. B. *Huminsäure*, *Kieselsäure*, *Aluminiumhydroxyd* usw. Die Substanzen geraten beim Zusatz von Elektrolyten in den Solzustand und sind dann für die Trennung und Entwässerung mit Hilfe der Elektroosmose geeigneter. Sie setzen sich in stark entwässertem Zustand fest an den Pol, bezw. an die vorgeschaltete Zwischenwand an.

Kl. 12i. Nr. 241113 vom 27/5. 1909. [29/11. 1911].

Maschinenfabrik Sürth, G. m. b. H., Sürth a/Rh. bei Köln, *Verfahren zur Gewinnung von Kohlensäure aus den Verbrennungsgasen eines Gasmotors*, dessen Arbeitsleistung selbst zur Herst. der zu verflüssigenden Kohlensäure ausgenutzt wird. Der zweckmäßig gewählte Kompressionsenddruck des kohlenensäurehaltigen Gasgemisches (und demnach auch der Partialdruck der im Gasgemisch enthaltenen Kohlensäure) wird mit der für die Kohlensäureverflüssigung zugehörigen Verflüssigungstemp. durch geeignete Regelung des Gasmotors in ein derartiges bestimmtes Verhältnis gebracht, daß die gesamte vom Gasmotor geleistete Arbeit ohne Hinzufügung einer anderen Kraft- oder Kältequelle demjenigen Arbeitsaufwand entspricht, welcher erforderlich ist, um gerade die Kohlensäuremenge auszuscheiden und zu verflüssigen, welche bei der augenblicklich vorhandenen Motorkraftleistung in den vom Motor ausgestoßenen Auspuffgasen vorhanden ist.

Kl. 12_m. Nr. 241043 vom 5/7. 1910. [24/11. 1911].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Bariumoxyd aus Bariumcarbonat. Als Elektrolyt wird das Bariumsalz der Chlorsäure oder Überchlorsäure verwendet. Das Verf. wird in einem Diaphragmenapp. durchgeführt. Im Anodenraum wird Bariumcarbonat suspendiert u. dadurch die anodisch frei werdende S. ständig neutralisiert, während sich im Kathodenraum die äquivalente Menge Bariumoxyd bildet. Dieses läßt man von Zeit zu Zeit auskrystallisieren und reichert nachher mit Hilfe der Anodenlsg. die Kathodenlsg. mit dem Bariumsalz an.

Kl. 12_o. Nr. 240827 vom 20/4. 1910. [18/11. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Aminobenzoylverbindungen aus Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäuren. Durch Einführung des Aminobenzoylrestes in die durch den Aminobenzoylrest bereits substituierten 2-Aminobenzoylamino-5-naphthol-7-sulfosäuren erhält man Kondensationsprodd., die schon in Substanz auf die Baumwolle ziehen, sich dann auf der Faser diazotieren und kuppeln lassen und so wertvolle Färbungen liefern, die sich durch gute Echtheitseigenschaften auszeichnen. Das Verf. besteht darin, daß man die 2-o-, m-, oder p-Aminobenzoylamino-5-naphthol-7-sulfosäuren mit o-, m- oder p-Nitrobenzoylhalogeniden, zweckmäßig unter Zusatz eines säurebindenden Mittels, wie Soda oder essigsäures Natrium, behandelt und die so erhältlichen Nitroverb. reduziert. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. der m-Aminobenzoylverb. von m-Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure. Das Natriumsalz der neuen S. scheidet sich in feinen, glänzenden Nadelchen ab. Säuert man an, so erhält man die freie S. Diese ist auch in h. W. fast unl. Mit Soda oder Natronlauge bis zur schwach alkal. Rk. versetzt, erhält man das in schönen flimmernden Nadeln krystallisierende Mononatriumsalz, wl. in k., leichter l. in h. W.

Kl. 12_o. Nr. 240834 vom 10/11. 1910. [20/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 174984 vom 18/4. 1905; C. 1906. II. 1371.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe. Es werden an Stelle von in der Seitenkette dihalogenisiertem β -Methylanthrachinon oder dessen Derivaten hier ω -Tetrahalogen-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyle oder deren Derivate mit konz. oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure behandelt. — ω -Tetrachlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (F. 302—305°; wl. in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe) und ω -Tetrabrom-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (gelbe Krystalle aus o-Dichlorbenzol; F. unter Zers. bei etwa 330°; swl. in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe) liefern 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd; er ist identisch mit dem Dianthrachinonyldialdehyd, welcher erhalten wird durch Kondensation von 2 Molekülen 1-Chloranthrachinon-2-aldehyd mittels Kupfer. — 4,4'-Dichlor- ω -tetrachlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (erhalten durch Behandeln von 4,4'-Dichlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl mit Halogen oder Halogen entwickelnden Substanzen; F. oberhalb 320°; in h. o-Dichlorbenzol l.; fast unl. in konz. Schwefelsäure) gibt den 4,4'-Dichlor-1,1'-dianthrachinonyl-2,2'-dialdehyd, goldgelbe Blättchen aus Eg. — Das 6,6'-Dichlor- ω -tetrachlor-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (F. 183—191°, Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb) gibt auch den entsprechenden Dialdehyd.

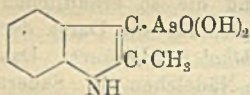
Kl. 12_o. Nr. 240937 vom 20/8. 1909. [21/11. 1911].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), Verfahren zur Darstellung von Alkalioxalaten aus Alkaliformiaten durch Erhitzen, darin be-

stehend, daß man das Alkaliformiat in ein auf hohe Temp. vorgeheiztes Schmelzgefäß einträgt, wobei das Eintragen des Formiats, sowie die Heizung in der Weise geregelt wird, daß die Temp. des Schmelzgefäßes während der ganzen Dauer der Rk. stets oberhalb 400° erhalten bleibt. Bei dieser Versuchsanordnung werden auch unter Verwendung von ätzalkalifreiem Formiat 85—90% der Theorie an Oxalat erzielt.

Kl. 12p. Nr. 240793 vom 24/3. 1910. [18/11. 1911].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung von Arsensäuren der Indolreihe*, darin bestehend, daß man Arsensäure auf Indole, zweckmäßig in konz. wss. Lsg. oder in Ggw. eines organ. Lösungsmittels, in der Wärme einwirken läßt. Der Arsensäurerest sitzt bei den so dargestellten Verbb. nicht am Benzolkern in p-Stellung zum Stickstoff wie bei den p-Aminoarylarisensäuren, sondern ist wahrscheinlich an den Indolring an Stelle eines Wasserstoffatoms getreten. Es ergibt sich dies aus der leichten Reaktionsfähigkeit der Indolkörper; ferner daraus, daß auch jene Indole der Rk. ebenso leicht zugänglich sind, welche im Benzolkern die p-Stellung zum Stickstoff besetzt haben, wie das B₃-Chlor-Pr₂-Methylindol. Die Verbb. sind gut krystallisierte Stoffe; mit anorgan. u. organ. Basen bilden sie wohlcharakterisierte Salze. — Aus *Methylketol* erhält man die *Pr₂-methylindolarisensäure* (Methylketolarisensäure), C₉H₁₀NO₃As (nebenst. Konst.), feine, weiße Nüdelchen, F. 180—182°; ll. in A. und Eg., unl. in anderen Lösungsmitteln. Das Na-Salz, C₉H₉NO₃AsNa·2½H₂O, schm. bei 225—235° unter Zers., in W. u. in A. l. Das Chininsalz, C₂₀H₂₄N₂O₂·C₉H₁₀NAsO₃·2½H₂O, Nüdelchen (aus A. durch Zus.



von W.), sintert bei 155°, schm. bei 170—172°; in Ä.-Chlf. unl. — *B₃-Chlor-Pr₂-methylindolarisensäure*, C₉H₉NClAsO₃, aus *B₃-Chlor-Pr₂-methylindol*, schm. bei 185 bis 186° unter Zers. — Die *α-Naphthindolarisensäure*, C₁₂H₁₂NAsO₃, aus *α-Naphthindol*, ist in A. wl.

Kl. 15i. Nr. 240796 vom 14/3. 1911. [18/11. 1911].

Adolf Kirchoff, Bremen, *Verfahren zur Herstellung einer schneidbaren erhärtenden Masse für Druckstöcke*. Es werden Kreide, Leinöl, Porzellanerde, Harz, Kaurikopal und Paraffin unter Zusatz einer Farbe, z. B. Deckweiß, zu einer M. gleichmäßig vermischt, die auf eine geeignete Unterlage, z. B. Papier, Leinen oder Jute, aufgewalzt und getrocknet wird.

Kl. 17g. Nr. 240876 vom 28/9. 1909. [20/11. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Luftzerlegungsverfahren mittels Verflüssigung und Rektifikation*. Bei der unter Rektifikationswrkg. erfolgten Verflüssigung werden die bleibenden stickstoffreichen Gase erneut der Verflüssigung mit Rektifikationswrkg. bei demselben Druck, aber niedrigerer Temp. unterworfen, bei welchen die Luftverflüssigung stattfindet, und die gebildeten Fl. werden an ihrem Gehalt entsprechenden Stellen in die Rektifikationskolonne eingeführt.

Kl. 21b. Nr. 241011 vom 11/10. 1910. [21/11. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Galvanisches Element nach dem Leclanché-Typus*. Der Depolarisator besteht aus sauren Manganiten, die einerseits imstande sind, die während des Betriebs auftretenden Basen zu binden, andererseits aber aus den Elektrolytsalzen S. frei zu machen nicht vermögen. Die sauren Manganite entstehen z. B. durch Behandlung basisreicher Manganite,

wie beispielsweise Weldonschlamm, mit verd. SS., wodurch ein Teil der Basis entzogen wird. Aus Mangansuperoxydhydrat erhält man sie durch Behandlung mit Salzen oder Basen. Neutralen Salzlsgg. entzieht das Mangansuperoxydhydrat nur eine geringe Menge Basis, die aber genügt, um eine spätere Säureentbindung im Elektrolyt zu verhüten. Aus basischen Lsgg., wie z. B. Ammoniak- oder ammoniakal. Chlorzinklsgg., nimmt es eine beträchtliche Menge Basis auf, weshalb es angezeigt ist, ihm nicht über das wünschenswerte Maß davon zur Verfügung zu stellen. Es ist zweckmäßig, zur partiellen Abstumpfung der Acidität des Mangansuperoxydhydrats solche Salze oder Basen zu wählen, deren Metalle auch in den Bestandteilen des Elementes vorhanden sind.

Kl. 22c. Nr. 241140 vom 15/5. 1910. [24/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; frühere Zus.-Patt. 239336, 239337, 239338, und 239339; vgl. C. 1911. II. 1500.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Indigofarbstoffen in fein verteilter Form. Es hat sich gezeigt, daß beim Arbeiten nach dem Verf. des Patents 239337, Zusatz zum Patent 237368 (C. 1911. II. 651) ähnlich wie die aromatischen Sulfo- und Carbonsäuren auch die aromatischen, primären, sekundären, tertiären Basen und deren Abkömmlinge, wie z. B. Arylglycine usw., sowie aromatische Ammoniumverbb. wirken.

Kl. 22e. Nr. 241141 vom 21/9. 1910. [25/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237368 vom 28/9. 1909; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung leicht verküperbarer Farbstoffe. Anstatt gemäß Patentschrift 239338 (C. 1911. II. 1500) die Farbstoffe der Thioindigoreihe oder andere indigoide Farbstoffe aus ihren schwefelsauren Lsgg. in Ggw. von aromatischen Sulfo- u. Carbonsäuren frei zu machen, können die betreffenden Farbstoffe auch aus ihren Leukoverbb. hergestellt werden, wenn die Oxydation dieser Leukoverbb. bei Ggw. von aromatischen Sulfo- oder Carbonsäuren oder aromatischen Phenolen oder Aminen im Sinne der Patente 237368, 239337, 239336, 241140 und 239339 erfolgt. So wird beispielsweise ein sehr fein verteilter Thioindigofarbstoff erhalten, wenn man *Thioindigo* bei Ggw. von benzylsulfanilsaurem Salz mit Luft ausbläst.

Kl. 22r. Nr. 241005 vom 23/6. 1909. [20/11. 1911].

Leopold Falk, Reval, Verfahren zur Darstellung von Bleiweiß, dadurch gekennzeichnet, daß man neutrales, durch Einleiten von Kohlensäure oder kohlen-säurehaltigen Gasen unter Druck in basische Bleiacetatlsg. erhältlich Bleicarbonat mit nicht mehr als 25% Wassergehalt bei Ggw. von geringen Mengen neutralen Bleiacetats (zweckmäßig nicht mehr als 1,5% vom Gewicht des Carbonats) mit äquivalenten Mengen Bleiglätte verrührt, wobei je nach den Arbeitsbedingungen in der Kälte die Verbindung $5\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbO}$, in der Wärme die Verb. $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ entsteht.

Kl. 23b. Nr. 240878 vom 2/7. 1910. [20/11. 1911].

Konrad Kubierschky, Eisenach, Verfahren zur Destillation von Mineralölen o. dgl. mit überhitztem Wasserdampf, dadurch gekennzeichnet, daß die Dest. bis zum Ende unter Beibehaltung einer erheblichen Überhitzung erfolgt und die dem Wasserdampf dann noch innewohnende Überhitzungswärme, sowie die latente Wärme der öligen Destillate auf das zu destillierende Rohgut unter Kondensation nur der Öldämpfe übertragen werden, worauf der nicht kondensierte Wasserdampf durch den Überhitzer hindurch wieder in den Destillator zurückgeführt wird.

Kl. 30h. Nr. 241120 vom 4/8. 1910. [24/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 213393 vom 10/7. 1908; C. 1909. II. 1102.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung von wirksamen Präparaten aus Krankheitserregern. An Stelle von Tuberkel- oder Perlsuchtbacillen werden hier andere säurefeste Bakterien, wie Hühner-, Kaltblüter-, Grasbacillen, Carcinom-, Syphilis- und Lepraerreger in der beschriebenen Weise verarbeitet.

Kl. 38h. Nr. 240919 vom 1/6. 1910. [21/11. 1911].

Georg Krojanker, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines in der Kälte von Abscheidungen freien Imprägnieröles. Es wird der Teer mit Benzol extrahiert u. der nach Eindunsten der Benzollsg. erhaltene Rückstand in Steinkohlenteerölen aufgelöst.

Kl. 38h. Nr. 240988 vom 23/10. 1910. [20/11. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Holzkonservierung, dadurch gekennzeichnet, daß man Holz mit wasserlöslichen Salzen solcher Verbb. imprägniert, die einen komplex gebundenen Giftbestandteil, wie Quecksilber, Arsen oder Antimon enthalten, und die imprägnierten Hölzer zweckmäßig entweder zwecks Ausfällung der komplexen freien SS., Phenole usw. mit SS., wie z. B. Kohlensäure, behandelt oder zwecks B. unlöslicher Metallsalze mit Metallsalzlsgg. trinkt.

Kl. 39b. Nr. 240951 vom 15/12. 1909. [20/11. 1911].

Eduard van den Kerckhoff, Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung gutta-perchaähnlicher Massen aus Nitrocellulose, Campher oder Campherersatzmitteln, Fetten oder Ölen. Die Fette und Öle werden vor dem Vermischen mit der Celluloidmasse mit solchen organischen Verbb. in der Wärme behandelt, die negative Substituenten enthalten, z. B. die Nitrotoluole, Chlornitrobenzole, Nitroxylöle, Naphthole, Chlor- und Nitrophenole, Acetophenol, Nitromethan u. a. m. Diese Körper zeigen in mehr oder minder hohem Grade einerseits die Fähigkeit, das Verharzen oder Ranzigwerden der Fette und Öle hintanzuhalten, andererseits besitzen sie ein gewisses Lösungs-, bezw. Quellungsvermögen gegenüber Nitrocellulose.

Kl. 39b. Nr. 241056 vom 17/7. 1907. [24/11. 1911].

E. Rouzeville, Paris, Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Die Reaktionsprodd. des Terpentingöles mit Schwefelsäure oder Mischungen aus Cymol, Terpinolen, Colophen und Camphen werden mit Faktis, die durch Oxydation von Öl gewonnen sind, zusammengearbeitet.

Kl. 40a. Nr. 240850 vom 4/2. 1910. [21/11. 1911].

John Herbert Thwaites und Stephan Jamieson Ralph, Peterborough, Market Chambers, England, Verfahren zur Abscheidung von Kupfer aus Flüssigkeiten, die man bei nassen metallurgischen Verfahren erhält. Um Kupferverbb. zu erhalten, die im wesentlichen annähernd frei sind von Eisen und anderen Metallen, die in der Regel in derartigen Lsgg. enthalten sind, wird die Fl. mit Erdalkali- oder Magnesiumsulfit behandelt.

Kl. 40a. Nr. 241007 vom 23/7. 1910. [23/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237774 vom 2/10. 1909; C. 1911. II. 923.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zum Reinigen von Magnesium und Magnesium-Legierungen. Die Dauer des Reinigungs-

prozesses, ebenso wie die dazu erforderliche Temp. können erheblich herabgesetzt werden, wenn man an Stelle von trockenem Wasserstoff oder anderen trockenen, gegen das fl. Metall indifferenten Gasen feuchtes Gas anwendet. Es kommt so zu der Wrkg. des trockenen Gases, die in einem Verdampfen oder Sublimieren des dem Metall anhaftenden Chlorids besteht, noch der chemische Einfluß des mitgeführten Wasserdampfes auf das Chlorid hinzu: $MgCl_2 + H_2O = MgO + HCl$ und $MgO + MgCl_2 = Mg_2OCl_2$. Es entstehen aus dem Chlorid Chlorwasserstoff, der von dem Wasserstoff fortgeführt wird, und Magnesiumoxychlorid, das auf dem Metall schwimmt und leicht von ihm getrennt werden kann. Es ist zu beachten, daß keine größeren Wassertropfen in das fl. Metall geraten, weil sich sonst die Rk.: $Mg + H_2O = MgO + H_2$ mit großer Heftigkeit abspielt und Metallverlust bedeutet.

Kl. 40 n. Nr. 240989 vom 10/5. 1910. [21/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237285 vom 26/9. 1907.)

Ampère-Gesellschaft m. b. H., Berlin, und **Erich Müller**, Stuttgart, *Verfahren zur Darstellung von Metallen und Legierungen nach dem in dem Patent 237285 geschützten Reaktionsprinzip*. Das Verfahren des Hauptpatents zur Darst. von *Ferrowolfram* beruht auf der Rk.: $CaWO_4 + FeS + 4C = FeW + CaS + 4CO$. Dieses Reaktionsprinzip läßt sich auch auf die Erzeugung von anderen Legierungen oder von Metallen anwenden; es führt z. B. zu *Molybdän*, wenn man molybdänsaures Calcium mit Molybdänglanz und Kohle verschmilzt, zu Legierungen des *Wolframs* mit Nickel, Kobalt, Molybdän, Kupfer usw. oder mit mehreren dieser, wenn man das Schwefeleisen ganz oder teilweise durch ein oder mehrere der Sulfide genannter Metalle ersetzt. Durch einen besonderen Zusatz von Kalk lassen sich die Prodd. leicht schwefelfrei erhalten. Nimmt man ferner statt des Calciumwolframats ganz oder teilweise eine andere metallsaure oder auch eine metalloidsaure Calciumverb., so kann man diese ebenfalls mit Sulfiden u. Kohle in gleicher Weise verschmelzen und entsprechende Legierungen erhalten. Statt der Calciumverb. können auch solche der anderen Erdalkalien, des Magnesiums, der Alkalien oder überhaupt solcher Basen genommen werden, welche mit dem Schwefel des Sulfids geeignete Schlacken bilden. Man kann auch die Verb. sich während der Schmelzung erst bilden lassen aus der Base und der S., bezw. dem Oxyd, indem man beide mit einem Sulfid und Kohle der Temp. des elektrischen Ofens aussetzt. So z. B. erhält man eine Legierung von Eisen u. Uran durch Verschmelzen von Kalk, Uranoxyd, Schwefeleisen und Kohle.

Kl. 421. Nr. 241073 vom 25/11. 1909. [24/11. 1911].

Max Arndt, Aachen, *Gas- und Luftprüfer, bei welchem die Beimischung eines bestimmten Gases durch Farbänderung eines mit einer Reagensflüssigkeit getränkten Körpers festgestellt wird*. Der Fadenvorrat (Knäuel) befindet sich in demselben Gefäß, das zugleich die Reagensflüssigkeit selbst enthält.

Kl. 421. Nr. 241074 vom 24/11. 1909. [25/11. 1911].

Max Arndt, Aachen, *Gas- und Luftprüfer, bei welchem die Beimischung eines bestimmten Gases durch Farbänderung eines mit einer Reagensflüssigkeit getränkten Körpers festgestellt wird*. Der in einem Behälter befindliche Fadenvorrat ist bis zu seiner Verwendung gegen die Außenluft luftdicht durch einen durch die Reagensfl. selbst hergestellten Flüssigkeitsverschluß abgesperrt, so daß eine vorzeitige Zers. der in diesen Vorrat eingedungenen Reagensfl. nicht stattfinden kann. Die Reagensfl. trennt auch den zur Prüfung nötigen Teil des Prüfungsfadens vom Fadenvorrat. Eine gebogene Führungsröhre hebt den Faden über die Reagensflüssigkeit empor, um ihn sodann nach unten in die zu prüfende Luft zu leiten.

Kl. 42i. Nr. 241075 vom 23/9. 1910. [25/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241074 vom 24/11. 1909; vgl. vorstehendes Ref.)

Max Arndt, Aachen, *Gas- und Luftprüfer, bei welchem die Beimischung eines bestimmten Gases durch Farbänderung eines mit einer Reagensflüssigkeit getränkten Körpers festgestellt wird.* Der Luftereinlaß der für die Reagensflüssigkeit bestimmten MARIOTTESchen Flasche dient zugleich zur Aufnahme des Prüfungskörpers, so daß der Prüfungskörper die Reagensfl. unmittelbar aus dem Reagensflüssigkeitsvorrat absaugt: Ist z. B. die Reagensfl. eine mit Phenolphthalein violett gefärbte Sodaslg., so wird der der zu prüfenden Luft ausgesetzte Teil des Prüfungsfadens von unten nach oben auf eine um so größere Länge entfärbt erscheinen, je größer der Kohlensäuregehalt dieser Luft ist.

Kl. 42i. Nr. 241076 vom 7/4. 1911. [25/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241075 vom 23/9. 1910; vgl. vorstehendes Ref.)

Max Arndt, Aachen, *Gas- und Luftprüfer, bei welchem die Beimischung eines bestimmten Gases durch Farbänderung eines mit einer Reagensflüssigkeit getränkten Körpers festgestellt wird.* An dem Luftereinlaßrohr der MARIOTTESchen Flasche ist ein Austrittsstutzen angeordnet zum Auslassen der etwa durch rasche Temperaturzunahme in dem Luftereinlaßrohr hochgetriebenen Reagensfl., so daß das Sauggefälle für die von dem Prüfungsfaden abgesaugte Fl. stets das gleiche bleibt.

Kl. 48c. Nr. 240926 vom 13/8. 1910. [21/11. 1911].

Theo Jos. Roenelt, Pforzheim, *Verfahren zur Entemaillierung durch Erhitzen der betreffenden Gegenstände mit Alkaliverbindungen.* Emaillierte Kunstgegenstände, wie Schmuck- u. Bijouteriewaren, werden bis auf Rotglut erhitzt, mit 99%ig. Cyankalium bedeckt und mit diesem kurze Zeit weiter erhitzt. Das Email läßt sich dann abschieben; man kann aber auch die Gegenstände nach dem Erkalten in W. legen, worin sich die Emailmasse ablöst.

Kl. 80b. Nr. 241173 vom 11/9. 1907. [28/11. 1911].

Wilhelm Lessing, Menzenberg b. Honnef a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von Zement aus glühendflüssiger Hochofenschlacke.* Das durch Vereinigung der Zuschläge u. der Schlacke gebildete Zementmaterial wird von der Schleudertrommel noch weiteren paarweise zueinander angeordneten Schleudertrommeln zugeworfen und von diesen noch mehr durcheinandergewirbelt und zerkleinert.

Bibliographie.

- Knolls Pharmaka.** Ludwigshafen a/Rh. 1911. XIII und 373 SS.
- Soraner, P.**, Die mikroskopische Analyse rauchbeschädigter Pflanzen. Berlin 1911. gr. 8. mit 1 Tafel. Mark 2,80.
- Weinland, B.**, Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse und den maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches V. 3. Aufl. Tübingen 1911. S. VIII u. 156 SS. Mark 3,20.
- Zörnig, H.**, Arzneidrogen. (2 Teile.) Teil II: In Deutschland, Österreich und der Schweiz gebräuchliche nicht officinelle Drogen. Lieferung 1. Leipzig 1911. gr. 8. S. 1—240.
- Teil I. 1909. 754 SS. Mark 15,75.