

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 9.

28. Februar.

Apparate.

Carl Naumann, *Neue praktische Destillierapparate für das Laboratorium*. Der im Original abgebildete FEMELSche Destillierapparat vereinigt die Vorzüge des SOXHLETSchen Kugelhühlers mit der Verwendbarkeit als Abflußkühler. Er kann in Glas oder Metall ausgeführt auf einen ERLENMEYERSchen Kolben oder den gebräuchlichen Dampfwickler aufgesetzt werden und bildet dann einen einfachen App. zur Herst. von destilliertem W., der wenig Raum in Anspruch nimmt. Bezugsquelle F. & M. LAUTENSCHLÄGER, Berlin. (Apoth.-Ztg. 27. 63—64. 24/1. München.) ALEFELD.

H. Kunz-Krause, *Über ein neues Kappengläschen mit verstellbarem Tropfstab neuer Konstruktion für mikroskopische Zwecke*. Die Neuerung besteht darin, daß der Glasstab mit der Deckelkappe nicht fest verbunden, sondern in deren Durchbohrung mit Hilfe des als Führung dienenden kurzen Gummischlauches verschiebbar angebracht ist, wodurch eine Einstellung auf beliebige Höhe ermöglicht wird. Das Ende des Glasstabes ist verjüngt und trägt eine Kugelspitze. Der kleine App., der durch eine Abbildung erläutert wird, wird von der Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig in den Handel gebracht. (Pharm. Zentralhalle 53. 36—37. 11/1.; Pharmaz. Ztg. 57. 34. 13/1. Dresden. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule. GEHE-Sammlung.) GRIMME.

H. Kunz-Krause, *Über Uhrgläser mit Ausguß und mit konzentrischer und radiärer Zonenteilung für mikroskopische Reaktionen*. Die Uhrgläser sind mit einem Ausgusse versehen, welcher ein quantitatives Ausgießen von Fl. gewährleistet. Die Einteilung gestattet ein leichtes Wiederfinden von Krystallen etc. u. Mk. Bezugsquelle: FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Pharm. Zentralhalle 53. 49—50. 18/1.; Pharmaz. Ztg. 57. 46. 17/1. Dresden. Chem. Inst. der tierärztl. Hochschule. GEHE-Sammlung.) GRIMME.

H. Lehmann, *Lumineszenzanalyse mittels der UV-Filterlampe*. Zu der Methode der Lumineszenzanalyse mittels des von ihm angegebenen *Ultraviolettfilters* (Physikal. Ztschr. 11. 1039; C. 1911. I. 55) hat Vf. jetzt eine besondere Beleuchtungslampe konstruiert, die in der Hauptsache aus einer kleinen Bogenlampe mit Handregulierung besteht, die unter Verwendung der käuflichen „Eisenlichtkohlen“ mit einer Stromstärke von 3—10 Ampère benutzt werden kann. An dem ausziehbaren Tubus des Gehäuses sitzen ein lichtstarker Quarzkondensator u. das UV-Filter von 40 mm Durchmesser. Die Leistungsfähigkeit der Lampe wurde unter anderem an den diskontinuierlichen Lumineszenzspektren von GOLDSTEIN geprüft. Zur Beobachtung der Lumineszenzspektren diente ein *Fernspektroskop*, das die Beobachtung ziemlich entfernter schwacher Lichtquellen gestattet. Es wird ganz ohne Spalt benutzt; zwei Zylinderlinsen erzeugen auf der Netzhaut des Auges von einem entfernten Punkt ein haarscharfes Spektrum. (Physikal. Ztschr. 13. 35—36. 1/1. 1912. [4/12. 1911.] Jena. Karlsruhe. Naturforschervers.) BYK.

E. F. Huth, *Ein direkt zeigender Wellenmesser etc.* Der Wellenmesser beruht auf dem Resonanzprinzip, erfordert aber kein Aufsuchen der Resonanzlage. Die Feststellung der Wellenlänge erfolgt durch direkte Ablesung. Außerdem beschreibt Vf. einen einfachen Empfangsapp. speziell zur Aufnahme des Zeitsignals, ein neues *Saitengalvanometer*, sowie einen *Glimmerdrehplattenkondensator*. (Physikal. Ztschr. 13. 36—39. 1/1. 1912. [25/11. 1911.] Berlin. Karlsruhe. Naturforschervers.) BYK.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1911. (Chem.-Ztg. 36. 77—78. 20/1. 84—86. 23/1. 111—12. 30/1.) BLOCH.

Edmund O. von Lippmann, *Aldebrandino di Sienas „Régime du corps“*. Dieses kürzlich durch den Druck zugänglich gewordene erste hygienisch-diätetische Werk des gesamten Mittelalters, das nicht lateinisch geschrieben wurde, enthält zahlreiche chemische Hinweise und Andeutungen, so über Wasser, Salze, Schwefel und Arsen, Kohle, Erden, Metalle, Gummiarten und Harze, Fette, Säuren, ätherische Öle etc., Farbstoffe, Bitterstoffe und Gifte. In ihm findet sich die *älteste Erwähnung einer künstlichen Darst. von Mineralwässern*, sowie die älteste Erwähnung von *Antimonium* in der neusprachlichen Literatur. Die Nichterwähnung des Alkohols erweist sich, da ALDEBRANDINO wesentlich aus arabischen Quellen geschöpft hat, als wichtige Stütze der Behauptung des Vfs., daß der *Weingeist* keine arabische oder orientalische Erfindung ist, sondern eine occidentalische. (Chem.-Ztg. 36. 2—4. 2/2.) BLOCH.

G. M. La Ferla, *Rolle der Diffusion und Analogie zwischen den Lösungen und den Aggregaten der Elektrizität und der Materie*. Der Vf. entwickelt eine Theorie, welche die Beziehung zwischen der *Elektrizität* und der *Materie* in den *Atomen* erklären soll. Er faßt die Bewegung der *Elektronen* in den Atomen als einen Diffusionsvorgang auf, bei dem die Atome die Rolle eines Lösungsmittels, die Elektronen die Rolle der gel. Substanz spielen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 368—70. 3/12. 1911.) BUGGE.

J. W. Nicholson, *Über die Atomstruktur der Elemente mit theoretischen Bestimmungen ihrer Atomgewichte*. Die vorliegende Arbeit ist ein zusammenfassender Bericht über einen Vortrag, der auf der Versammlung der British Association for the Advancement of Science zu Portsmouth gehalten wurde; bereits S. 461 referiert. (Physikal. Ztschr. 12. 1181. 8/12. 1911.) BUGGE.

L. Pochhammer, *Die Zustandsgleichung in angenäherter Rechnung*. Keine von den bisher vorgeschlagenen Zustandsgleichungen stimmt im Kondensationsgebiet der Dämpfe mit den Tatsachen gut überein. Der Vf. stellt eine neue Gleichung auf, die die VAN DER WAALSsche in geeigneter Weise erweitert. Sie ist ebenso wie diese für v dritten Grades, trägt aber der Tatsache Rechnung, daß die Anziehung der Molekel sich bei großer Annäherung in Abstoßung verwandelt. Sie besitzt die Form:
$$p = \frac{v-b}{RT} \frac{1}{1+Bp} - \frac{RH}{(v+A)^2}$$
. b, B, A, k sind Konstanten, H ist variabel, enthält aber die Größe v nicht. Diese Gleichung wird für Äthyläther, Äthylalkohol, Isopentan und normales Pentan nach den vorliegenden Beobachtungen gut bestätigt. Einige anschließende Rechnungen zeigen, daß sich die bisher nur empirisch gewonnene Regel von CAILLETET u. MATHIAS aus der obigen

Gleichung ableiten läßt, u. ferner, daß sich am kritischen Punkt die Verdampfungswärme dem 0 wie die Quadratwurzel $T_k - T$ nähert. (Ann. der Physik [4] 37. 103 bis 130. 29/12. [30/10.] 1911.)
SACKUR.

Philip Blackman, *Eine neue und einfache Methode um Molekulargewichte zu vergleichen.* Wenn man gleiche Gewichtsmengen zweier Substanzen, deren Molekulargewichte m_1 und m_2 sind, in gleichen Volumen desselben Lösungsmittels auflöst, so verhalten sich die Quadrate der „molekularen Geschwindigkeiten“ v_1 u. v_2 bei derselben Temp. umgekehrt wie die Molekulargewichte, $\frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2}$. Läßt man die beiden Stoffe in einer Röhre gegeneinander diffundieren, bis sie einander treffen und einen Nd. oder eine Färbung liefern, so verhalten sich die zurückgelegten Strecken d_1 und d_2 wie die Geschwindigkeiten v_1 u. v_2 , so daß also auch $\frac{m_1}{m_2} = \frac{d_2^2}{d_1^2}$ ist. Für das Verhältnis der Molekulargewichte von AgNO_3 mit $m_1 = 170$ und NaCl mit $m_2 = 58,5$ wurde so $\frac{m_1}{m_2} = 3,0$ gefunden, während der theoretische Wert 2,9 ist. (Journ. of Physical Chem. 15. 866—68. Dezember 1911. London.)
MEYER.

Philip Blackman, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdrücken.* IX. Mitteilung. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 13. 433—35; C. 1909. II. 1619.) Um die D.D. auf einfache Weise auch bei höheren Temp. bestimmen zu können, wird der schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4141; C. 1909. I. 119) beschriebene App. noch etwas modifiziert. Er besteht aus einem stärkeren, graduierten Reagensglase, welches durch einen eingeschliffenen und mit einer mehrfach gebogenen Capillare versehenen Glasstöpsel verschlossen wird. Das Gefäß wird vollständig mit Hg gefüllt, mit einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Substanz besetzt, die sich in einem kleinen Stöpselgläschen befindet, dann durch die Capillare abgeschlossen und umgedreht in einen Thermostaten gehängt, wobei Verdampfung eintritt. Der App. kann von F. E. BECHER & CO., Ltd., 17—27, Hatton Wall, London bezogen werden. (Journ. of Physical Chem. 15. 869—70. Dezember 1911. [Juni 1910.] London. Hackney Technical Institute.)
MEYER.

Philip Blackman, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Dampfdrücken.* XI. Mitteilung. *Die Dehydratation von Kupfersulfatpentahydrat.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. 13. 433—35; C. 1909. II. 1619 und vorsteh. Referat.) Mit seinen bereits beschriebenen Anordnungen hat Vf. den Dampfdruck des Krystallwassers von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temp. zu bestimmen versucht. Er kommt zu dem Schlusse, daß die Verdampfung des W. aus dem Vitriol eine Funktion der Temp. u. des Druckes ist, u. daß diese Dehydratation sich mit dem Verdampfen einer gewöhnlichen wss. Lsg. vergleichen läßt, oder mit der Zers. von Acetaldehyd, Phosphoräthylchlorid, Salmiak, Chloralhydrat etc. durch Hitze. Es werden die D.D. von fünf Verss. bei 140° wiedergegeben. (Journ. of Physical Chem. 15. 871 bis 873. Dez. 1911. [Dez. 1909.] Hackney Technical Institute. London.)
MEYER.

S. A. Shorter, *Über die Anwendung der Theorie des chemischen Potentials auf die thermodynamische Theorie der Lösungen. I. Die allgemeine Theorie des chemischen Potentials in einem binären System. Osmotischer Druck und Dampfdruck von Lösungen.* Die Abhandlung ist theoretischen Inhaltes und sucht mit Hilfe des chemischen Potentials einen allgemeinen Ausdruck aufzustellen, der die Dampfdrucke zweier Lsgg. und die Drucke, unter welchen sie im osmotischen Gleich-

gewichte stehen, miteinander in Beziehung setzt. (Philos. Magazine [6] **22**. 933 bis 942. Dez. [30. Juni] 1911. Universität Leeds.) MEYER.

Philip Blackman, *Die Thermodynamik der Kompressibilität und der Ausdehnung*. Es sei der kubische Ausdehnungskoeffizient irgend eines Stoffes gleich c und der Kompressibilitätskoeffizient gleich e . Dann läßt sich mit Hilfe eines Kreisprozesses zeigen, daß der Ausdruck: $\frac{c}{e \cdot g \cdot s_p (t_2 - t_1) + s_v (t_1 - t_3)}$ einen konstanten Wert besitzt. Hierbei ist g das spezifische Gewicht, s_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, s_v dieselbe bei konstantem Volumen. Macht man

$$t_2 - t_1 = t_1 - t_3 = 1^\circ$$

und berücksichtigt man, daß $s_p + s_v$ für Gase gleich einer Konstanten r , für feste u. fl. Stoffe aber so gut wie gleich sind, $r = 2s$, so wird allgemein $\frac{c}{e \cdot g \cdot z} = \text{konst.}$,

und im besonderen für feste und fl. Stoffe noch $\frac{c}{e \cdot g \cdot s} = \text{konst.}$ Hat man verschiedene Stoffe, deren entsprechende Eigenschaften durch α und β unterschieden

werden, so ergibt sich der unbekannte Kompressibilitätskoeffizient $e_\alpha = e_\beta \frac{c_\alpha \cdot g_\beta \cdot s_\beta}{c_\beta \cdot g_\alpha \cdot s_\alpha}$. (Journ. of Physical Chem. 15. 874—76. Dezember 1911. London.) MEYER.

Raphael Ed. Liesegang, *Nachahmung von Lebensvorgängen. III. Formkatalysatoren*. (Forts. von S. 392.) Man vermischt eine Lsg. von 2 g Gelatine in 20 cm w. W. mit 1 cem einer 20%ig. AgNO_3 -Lsg.; das Ganze breitet man auf einer Glasplatte aus und läßt erstarren. Fügt man jetzt einen Tropfen einer 20%ig. NaCl-Lsg. hinzu, so entsteht AgCl , daß sich beim Fehlen äußerer Einflüsse kreisförmig ablager. Bringt man aber, bevor die Einwanderung des Chlorsalzes in die Schicht begonnen hat, ein kleines Körnchen Ag-Chromat in einem Abstand von 1—1,5 cm vom Tropfenrand in die Gallerte, so lagert sich, sobald die NaCl-Diffusion das Silberchromatteilchen erreicht hat, das AgCl nicht mehr in homogener Verteilung ab, sondern es entstehen eigentümliche Strukturen: ein ziemlich regelmäßiger Wechsel von dichtem AgCl -Nd. und von AgCl -freien Stellen. — Der Vers. lehrt, daß komplizierte nichtkrystallinische Strukturen bei chemischen Prozessen zustandekommen können, u. daß auch sehr geringe Mengen eines Stoffes fähig sind, großen Mengen eines anderen Stoffes ihre eigentümliche Gestalt aufzuprägen. (Archiv f. Entwicklungsmechanik der Organismen **33**. 328—38. 19/12. 1911. Frankfurt a. M. Sep. v. Vf.) HENLE.

Wilhelm Bachmann, *Untersuchungen über die ultramikroskopische Struktur von Gallerten mit Hilfe des Spalt- und Kardiodultramikroskops*. Vf. bespricht zunächst die früheren Arbeiten über die Strukturen der Gallerten und beschreibt eingehend seine Verss. an Lsgg. u. Gallerten von *Gelatine*, *Agar-Agar*, *Kieselsäure* mit dem „Spaltultramikroskop“ von SIEDENTOPF und ZSIGMONDY und dem „Kardiodultramikroskop“ von ZSIGMONDY. Alle drei Gele zeigen trotz ihrer chemischen Verschiedenheit eine große Ähnlichkeit im geometrischen Bau. Die Struktur (Differenzierung) derselben ist körnig (globulitisch). Der Verlauf der Gelatinierung ihrer Lsgg. ist ultramkr. gleich. Die Gleichartigkeit der räumlichen Verteilung der Submikronen und Mikronen ist bei den Gelatine- und Kieselsäuregelen, bei genügender Konzentration der Lsgg. vollkommen, dagegen weist das Agar-Agargel auch bei höheren Konzentrationen (etwa bei 1—2% Agar-Agar) leicht, jedoch nicht immer, gröbere Diskontinuitäten in der Verteilung der Gallertteilchen auf. Die

sichtbaren Gallertelemente senden in allen drei Fällen (im Spaltultramikroskop) polarisiertes Licht aus, woraus auf eine noch feinere Heterogenität innerhalb der Gallertteilchen selbst geschlossen werden kann. Auch der Gelatinierungsverlauf (Flimmern) deutet auf einen Zusammentritt der Amikronen und Submikronen zu den sichtbaren Gallertelementen hin.

Die Gelatinierung hat Ähnlichkeit sowohl mit einer Entmischung, wie mit einer Krystallisation: das ultramkr. Bild der erstarrten Gallerte läßt eine Art Krystallisation neben Teilchenaggregation vermuten, während die typischen Erstarrungserscheinungen für eine Art Entmischung sprechen. Der Verlauf der Flockung bei alternden, schwachkonz. Gelatinelsgg. zeigt ultramkr. zunächst das Größerwerden der Submikronen bis zu den Gallertelementen, die sich schließlich zu Flocken vereinigen. Die M. der Gallerten und Gallertflocken von Gelatine, Agar-Agar und Kieselsäure ist differenziert in ultramkr. und mkr. Elemente, die in ihrer Größenordnung beiderseits nahe der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskops liegen. Mit fortschreitender Erhöhung der Konzentration der gallertbildenden Stoffe nimmt die optische Heterogenität der Gallerten ab; hochkonz. Gallerten erscheinen homogen, obwohl sie es (BÜTSCHLI) in Wirklichkeit nicht sind. Ihre Struktur scheint nach Beobachtungen im Kardiodultramikroskop sich auf der Basis einer schon vorhandenen Heterogenität, die mit der in verdünnteren Gallerten nachgewiesenen Heterogenität identisch ist, zu entwickeln. Die „Wabenstrukturen“ von BÜTSCHLI sind scheinbare und vorübergehende Strukturen, welche künstlich hervorgerufen sind; die eigentliche Struktur der Gallerten ist sehr viel feiner. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 125—72. 30/12. [31/7.] 1911. Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie.)

GROSCHUFF.

Bohdan von Szyszkowski, *Colorimetrische Untersuchungen der Neutralsalzwirkung*. In Fortsetzung seiner Unterss. über die Wirkung von Neutralsalzen (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 73. 269; C. 1910. II. 533) versucht Vf. weiteres Material zu erbringen. Es wurde nach der früheren Methylorangemethode gearbeitet. Die Konzentration des Methyloranges war in sämtlichen Untersuchungen konstant = $6,55 \cdot 10^{-6}$ Mol./Liter. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß man colorimetrisch die Gleichheit der Farbtöne der rein wss. und salzhaltigen Lsgg., sowie die Säurekonzentration in beiden Lsgg. bestimmte, aus welchen Daten weitere Schlüsse über den Dissoziationsgrad u. die K . in Ggw. von Salzen gezogen werden konnten. Es erwies sich als zweckmäßig und bequem, die Farben der Lsgg. anstatt in einem Colorimeter, in zwei kleinen Glaszylindern direkt mit dem Auge zu vergleichen. CH_3COOH und HCl geben mit Methylorange bei gleicher H^+ -Konzentration verschiedene Farbtöne, CH_3COOH wird durch einen lachsfarbenen, HCl durch einen kupfernen Nebenton charakterisiert. *Methylorange* ist empfindlicher gegen CH_3COOH als gegen HCl , jedoch nur bei kleinen H^+ -Konzentrationen, schon bei $[\text{H}^+] = 1,10^{-3}$ ist HCl wirksamer. Durch Zusatz von Neutralsalzen, bis zu sehr großen Konzentrationen, bleiben die charakteristischen Farbtöne bei HCl u. CH_3COOH bestehen. Bei längerem Aufbewahren erleiden alle salzhaltigen Lsgg. von Methylorange in Ggw. von HCl u. CH_3COOH eine tiefgreifende Veränderung, indem eine allmähliche Schwächung des Farbtones eintritt, welche auf eine anscheinend irreversible Rk. zwischen Methylorange und Salzen hindeutet. Auch frisch bereitete Lsgg. von reinem Methylorange sind in anderer Weise gegen H^+ empfindlich, als nach der Herst. des Gleichgewichtes.

Die Wrkkg. von KCl und NaCl auf HCl -haltige Methylorangelsgg. unterscheiden sich voneinander nur bei kleinen Salzkonzentrationen. Bei kleinen Konzentrationen der KCl , $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{4}$ -n., wird keine Abweichung vom Massenwirkungsgesetz beobachtet, in $\frac{1}{2}$ -n. Lsg. wird eine solche bemerkbar, und in $\frac{3}{2}$ - und 2-n. KCl -Lsgg.

wird der Einfluß ungeheuer groß. Dagegen zeigen sich in NaCl-Lsgg. die Abweichungen schon in $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{4}$ -n. Konzentrationen, dieselben werden durch die B. einer Doppelverb.: Methylorange-NaCl erklärt. Nichtelektrolyte üben keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit des Indicators gegenüber HCl. Nimmt man die Farbe der Lsg. als Maß der Wasserstoffionenkonzentration an, so ist HCl und CH_3COOH in A. weniger dissoziiert als in W.; die K. der S. nimmt mit wachsendem A.-Gehalt ab. Die starke Rosafärbung der S.-Methylorangelsg. in Ggw. von Salzen kann nicht in der STOKESSchen Regel ihre Erklärung finden.

Aus den Bestat. der K. des Methyloranges ergibt sich, daß die Wrkg. der Na-Salze größer ist, als die der K-Salze, und diejenige der Bromide größer als der Chloride. Es werden die Grenzen gefunden, zwischen denen der durch verschiedene Konzentrationen von NaCl und KCl zurückgedrängte Wert des Dissoziationsgrades der HCl liegt. Vf. diskutiert die Neutralsalzwirkungshypothese u. kommt zu dem Resultat, „daß die Neutralsalzwirkg. die wahrscheinlichste Hypothese für die Wiedergabe des Verhaltens von schwachen Elektrolyten in Ggw. von starken bildet“. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 426—89. 3/1. 1912. [14/9. 1911.] Kiew. Phys.-chem. Lab. der Univ.) FISCHER.

Günther Schulze, *Über die Kapazitäten der elektrolytischen Ventilwirkung in geschmolzenen Salzen und in absoluter Schwefelsäure.* Vf. hat seine Verss. über die elektrolytische Ventilwirkung in etwas veränderter Versuchsanordnung fortgesetzt und sucht vor allem zu entscheiden, ob die Dicke der dielektrischen Schicht mit veränderter Temp. und verändertem Lösungsmittel variiert. Diese Dicke wurde aus der Kapazität des sich ausbildenden Kondensators berechnet, unter der allerdings zunächst willkürlich erscheinenden Annahme, daß die DE. der wirksamen Schicht stets = 1 ist. Als Elektroden dienten *Tantal* u. *Aluminium*; als Elektrolyte zunächst das eutektische Gemisch von *Kaliumnitrat* u. *Lithiumnitrat* (F. = 132°), sowie *Ammoniumnitrat* mit Wasser, weil bei diesen Stoffen wss. Lsgg. u. wasserfreie Salze in einem ziemlich kontinuierlichen Temperaturgebiet untersucht werden konnten. Es ergab sich ein zunächst langsames, dann sehr steiles Ansteigen der Schichtdicke mit abnehmendem Wassergehalt; dasselbe Resultat ergaben Verss. in W.- und SO_3 -haltiger Schwefelsäure. Daraus folgt, daß das W. eine die Abgabe von Ionen und Elektronen stark hemmende Wrkg. ausübt. Besondere Verss., bei denen die formierte Elektrode abwechselnd in eine Wasserlsg. u. das geschmolzene Salz getaucht wurde, zeigten, daß die Kapazitätsänderung tatsächlich nicht auf einer Veränderung der DE., sondern ausschließlich der Schichtdicke beruht.

Weitere Verss. bestimmten die Schichtdicke an Al und Ta in den Schmelzen verschiedener wasserfreier Salze (zwischen 167 u. 395°). Hierbei wurde gefunden, daß die Dicke der wirksamen Schicht umso größer ist, je höher der Schmelzpunkt des betreffenden Salzes liegt. Trägt man die Kapazität der formierten Elektrode als Funktion der Schmelztemp. auf, so erhält man eine absteigende gerade Linie, die extrapoliert die Abszissenachse bei 510° schneidet, so daß oberhalb dieser Schmelztemp. keine Ventilwrkg. mehr möglich zu sein scheint. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 22—29. 1/1. 1912. [28/11. 1911.] Phys. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Paul Hertz, *Über die Abhängigkeit des Leitvermögens binärer normaler Elektrolyte von der Konzentration.* Bekanntlich versagt das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz für starke Elektrolyte. Dies kann möglicherweise daran liegen, daß die Ionenbeweglichkeiten von der Konzentration abhängen u. daß damit die Berechnung des Dissoziationsgrades aus der Leitfähigkeit ungenau wird. Die elektrische Ladung der Ionen und ihre gegenseitige Beeinflussung kann aber kaum bewirken, daß eine wirkliche Beweglichkeitsveränderung des einzelnen Ions eintritt. Wohl aber kann

man sich vorstellen, daß die Leitfähigkeit, sowie sie sich statistisch aus dem Spiel der sich gegenseitig beeinflussenden Ionen berechnet, kleiner wird, wenn ihrer mehr vorhanden sind. Vf. führt diese Theorie im Anschluß an H. A. LORENTZ' elektronentheoretische Behandlung der Metalleitfähigkeit durch und kommt durch Betrachtungen über die Hyperbelbewegungen der Ionen zu Gleichungen für den Dissoziationsgrad binärer Elektrolyte, die für jedes Salz zwei unbekannte individuelle Konstanten enthalten. Diese Konstanten lassen sich auf einem im Referat nicht näher wiederzugehenden Verf. empirisch auswerten. Auf diese Weise wird gezeigt, daß die Theorie des Vf. eine mögliche Erklärung des Verhaltens starker Elektrolyte gibt, deren Notwendigkeit jedoch noch nicht als bewiesen betrachtet werden kann. (Ann. der Physik [4] 37. 1—28. 29/12. [13/11.] 1911. Heidelberg.) SACKUR.

Heinr. Clausen, *Temperatureinfluß auf Dichte und elektrische Leitfähigkeit wässriger Salzlösungen*. In Fortsetzung der Arbeiten von HEYDWEILLER (Ann. der Physik [4] 30. 873; C. 1910. I. 497) hat der Vf. Dichte und Leitvermögen von elf weiteren Elektrolyten zwischen 6 und 30° sorgfältig bestimmt, und zwar für Lsgg. von Natriumchlorid, Natriumchlorat, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat, Cuprichlorid, Calciumnitrat, Bariumchlorid, Bariumchlorat, Kaliumjodid, Kaliumbromid u. Salpetersäure. Aus den Resultaten wurden die Konstanten der HEYDWEILLERSchen Gleichung: $A_i = A_i + B_i(1-i)$ ermittelt. Die Ergebnisse sind folgende: Die Konstante A_i , die prozentische Dichteänderung einer Ionenlsg. gegen das Lösungsmittel, nimmt mit steigender Temp. ab. Die Konstante B_i , der prozentische Dichtezuwachs der Lsg. eines nicht dissoziierten Gramm-Äquivalentes, nimmt bei den meisten Salzen ebenfalls mit steigender Temp. ab, aber in viel geringerem Maße; bei einigen, den Kalisalzen u. der Salpetersäure, wächst sie mit steigender Temp. Die Differenz $A-B$ sinkt also mit steigender Temp., und zwar durchweg umso stärker, je größer sie bei niedriger Temp. ist. (Ann. der Physik [4] 37. 51—67. 29/12. [30/10.] 1911. Rostock. Phys. Inst.) SACKUR.

John S. Townsend, *Über die Leitfähigkeit eines Gases zwischen parallelen ebenen Elektroden, wenn der Strom sich dem Maximum nähert*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 656; C. 1911. II. 1897.) Der Vf. untersuchte theoretisch die Beziehung zwischen Strom und Potentialdifferenz, wenn ein Gas zwischen ebenen Elektroden ionisiert wird. Ist die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden groß genug, so kann die Polarisation vernachlässigt und das Kraftfeld zwischen ebenen Platten als gleichförmig angesehen werden. Die Leitfähigkeit in einem gleichförmigen Feld ist daher praktisch realisierbar, und die Auflösung der Gleichungen, die man für diesen Fall erhält, zeigt, in welcher Weise die Ladung im Gas zunimmt, wenn die Stromstärke reduziert wird. Es ist so möglich, festzustellen, bis auf welchen Wert unterhalb des Maximums der Strom fällt, bevor das Kraftfeld so störend beeinflußt wird, daß ernsthafte Fehler bei der Messung des Stromes vorkommen. Genauer im Original! (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 72—77. 22/12. [23/11.*] 1911. Oxford.) BUGGE.

R. W. Wood, *Kritische Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Steubing über die strahlende Emission seitens des Funkens*. (Vgl. W. STEUBING, Physikal. Ztschr. 12. 626; C. 1911. II. 1007.) Vf. hält gegenüber den Verss. von STEUBING die Ansicht aufrecht, daß die von ihm beobachtete Emission nicht Funkenlicht sei, das von kleinen Metallteilchen zerstreut werde. Eine ultraviolette Fluoreszenzbande des Quecksilbers, die STEUBING beschreibt, hat WOOD nicht auffinden können. (Physikal. Ztschr. 13. 32—34. 1/1. 1912. [25/10. 1911].) BYK.

E. Dorn, *Die Erzeugung kathodenstrahlartiger Sekundärstrahlen durch Röntgenstrahlen.* (Eine kurze Darlegung der Geschichte der Entdeckung.) Prioritätsreklamation gegenüber CURIE u. SAGNAC bzgl. der Entdeckung der im Titel genannten Strahlen. (Physikal. Ztschr. 13. 31—32. 1/1. 1912. [16/11. 1911.] Halle a. S. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Hugo Lieber, *Moderne Benutzung und Anwendung des Radiums.* Der Vf. empfiehlt, als Behälter für *Radiumpräparate* an Stelle der sonst üblichen Glasröhren Kapseln aus dünnem Aluminiumblech zu verwenden; man erzielt so für medizinische und andere Anwendungen eine bessere Ausnutzung der Strahlenenergie. Zur Herst. dünner Radiumüberzüge wird vorgeschlagen, das Salz in einem geeigneten Lösungsmittel zu lösen, das mit Radium zu überziehende Material in die Lsg. zu tauchen und das Lösungsmittel zu verdampfen; als Lösungsmittel zum Überziehen von Metallen dienen Säuren, von Celluloid Äther, Methylalkohol, Aceton, Amylacetat etc. Derartige radiumhaltige Celluloid- oder Kollodiumfilms erlauben auch den α -Strahlen, sowie der Radiumemanation ungehinderten Austritt. Zu physiologischen Zwecken eignet sich ferner eine Auflösung von Radiumsalz in sterilisierter Gelatine, in der sich die Emanation in der Kälte ansammelt und aus der sie durch Erwärmen zu beliebiger Zeit wieder frei gemacht werden kann. (Journ. Franklin Inst. 172. 579—90. Dezember 1911. New York.)

BUGGE.

W. E. Pauli, *Über Phosphorescenz.* Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten der letzten Jahre, namentlich die von LENARD und seiner Schüler. Begriff der Erregungsverteilung. An- und Abklingen getrennter Banden. Unsichtbare Phosphoreszenzbanden. Vorstellungen über den Mechanismus des Leuchtens, wobei zwischen lichtelektrischen u. Emissionselektronen unterschieden wird; durch Resonanzwrkg. soll das lichtelektrische Elektron aus dem Atom herausgeworfen, u. bei seiner unter Schwingungen erfolgenden Rückkehr soll ebenfalls unter Resonanzwrkg. das Emissionselektron im Atom zu Schwingungen angeregt werden, wodurch dann die Lichterscheinung entsteht. (Physikal. Ztschr. 13. 39—46. 1/1. 1912. [4/11. 1911].) BYK.

B. Walter, *Absorptionsspektren phosphoreszierender Stoffe.* Die Absorptionsspektren der *Wismutphosphore* des Ca, Se und Ba besitzen kräftige Absorptionsstreifen; nur diejenigen Wellen erzeugen stärkeres Phosphoreszenzlicht, die kräftig absorbiert werden. Die Stärke dieser Absorption ist von der Größenordnung der fluoreszierenden Lsgg. Weiter wurde hauptsächlich an Beobachtungen von LENARD nachgewiesen, daß die Wellenlängen der die Erdalkaliphosphore erregenden, d. h. also von ihnen absorbierten Strahlen, wenig oder gar nicht von der Natur des wirksamen Metalls, sehr wesentlich dagegen von der des Erdalkalis abhängt. Dies spricht mehr für die chemische Theorie der Phosphorescenz als für die Elektronentheorie LENARDS. (Physikal. Ztschr. 13. 6—11. 1/1. 1912. [13/12. 1911.] Hamburg. Physik. Staatslab.) BYK.

P. Lebedew, *Magnetometrische Untersuchung rotierender Körper.* Die von HALE entdeckte *magnetische Polarisaton* in rotierenden Sonnenwirbeln bedingt sehr starke magnetische Felder (welche das Zeemannphänomen der FRAUNHOFERSchen Linien hervorrufen). Dieselbe deutet auf einen bemerkenswerten Zusammenhang zwischen den magnetischen Erscheinungen auf der Sonne u. den magnetischen Eigenschaften der Erde. Die magnetische Polarisaton in rotierenden Sonnenwirbeln, u. diejenige der rotierenden Erdkugel besitzt dasselbe Vorzeichen und entspricht dem Transporte einer freien negativen Ladung. Vf. prüft die von SUTTERLAND gemachte

Hypothese für die Erklärung dieser Erscheinung der magnetischen Fernwrkg., sowie seine eigene, welche darin besteht, daß bei der Rotation der Materie sich in derselben unter der Einw. der Zentrifugalkräfte die (—) Ladungen verschieben u. größere Bahnen beschreiben als die (+) Ladungen. Die entsprechenden Verss., welche mit Ringen aus *Messing*, *Aluminium*, *Ebonit*, *W.* und *Bzl.* (die Pfl. sind in ringförmigen Hohlräumen untersucht) bei 30000 Touren pro Min. ausgeführt worden sind, haben jedoch keine nachweisbare magnetische Polarisation erkennen lassen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. Physik. Teil. 484—98. Dezember [November] 1911. Moskau. Städtische Univ. Schaniawski.) FISCHER.

T. H. Havelock, *Optische Dispersion: Ein Vergleich der Maxima der Absorption und der selektiven Reflexion für verschiedene Substanzen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 84. 512; C. 1911. I. 864.) Will man die Formeln für die optische Dispersion mit experimentellen Ergebnissen vergleichen, so ist es nötig, die Bedeutung der darin vorkommenden Konstanten, sowie der natürlichen Wellenlängen scharf zu fixieren. In der einfachen Formel $n^2 - 1 = \sum C_1 / (\lambda^2 - \lambda_1^2)$ stellen die Werte für λ_1 die Wellenlängen der natürlichen Schwingungen dar; sie werden praktisch mit der Wellenlänge maximaler Absorption oder selektiver Reflexion identifiziert. Diese Deutung ist zulässig, wenn die Absorption sehr gering ist. In Formeln von allgemeinerem Charakter wie $(n^2 - 1)/(n^2 + a) = \sum C_1 / (\lambda^2 - \lambda_1^2)$ ist die entsprechende Wellenlänge, bei geringer Absorption, eine gewisse Wellenlänge λ_1' , die größer als λ_1 ist. Man kann, wie der Vf. zeigt, einen Ausdruck für die Lage von k , des Maximums des Extinktionskoeffizienten, finden. Es läßt sich ferner eine Gleichung vierten Grades erhalten, von deren Wurzeln drei das Maximum von nk , sowie das Minimum und Maximum des Refraktionsindex n ergeben. Die zahlenmäßigen Belege für diese Formeln liefert das *Jodeosin*, dessen Dispersion und Absorption gemessen wurden. Als weitere Beispiele wurden *Schwefelkohlenstoff*, *Steinsalz* und *Natriumdampf* gewählt, Substanzen, für welche Dispersionsformeln ohne Berücksichtigung der Absorption bekannt sind. Diese Formeln wurden durch Einführung geeigneter Koeffizienten vervollständigt und die Maxima der Absorption und selektiven Reflexion bestimmt. Die Resultate illustrieren die Differenzen, die zwischen diesen Wellenlängen und den Wellenlängen λ_1 der einfachen Dispersionsformeln vorhanden sein können. Besonders im Infrarot, wo das Absorptionsvermögen groß ist, erweist sich im allgemeinen das Maximum der selektiven Reflexion beträchtlich verschoben gegenüber der natürlichen Wellenlänge λ_1 oder gegenüber der Lage des Absorptionsmaximums. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 1—14. 22/12. [9/11.] 1911. Newcastle-on-Tyne. ARMSTRONG Coll.) BUGGE.

T. H. Havelock, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsbanden von Lösungen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die *Absorptionsspektren* von Lsgg. derselben Substanz sind je nach der Natur des *Lösungsmittels* verschieden, indem sich Lage und Charakter der Absorptionsbanden ändern. Nach KUNDT äußert sich die Wrkg. des Lösungsmittels darin, daß die Absorptionsbanden sich um so mehr nach den längeren Wellenlängen hin verschieben, je größer daß Refraktions- oder Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist. Der Vf. zeigt, daß man der KUNDTschen Regel eine bestimmtere Formulierung geben kann, wenn man eine geeignete Dispersionsformel zugrunde legt. Eine auszugsweise Wiedergabe der Arbeit ist nicht möglich; es muß daher auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 15—20. 22/12. [9/11.*] 1911. Newcastle-on-Tyne. Armstrong Coll.) BUGGE.

Alfred Harnack, *Vergleichende Untersuchungen über Spektren in der Sauerstoff-Wasserstoff- und in der Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme.* Zur spektralanalytischen

Unters. wurde neben der O_2 - H_2 -Knallgasflamme eine H_2 - Cl_2 -Knallgasflamme verwandt, deren Temp. 2300—2400° C. beträgt. Es wurden insgesamt neun Elemente (*Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Kupfer, Mangan, Blei, Nickel u. Kobalt*) in diesen beiden Flammen auf ihr spektralanalytisches Verhalten untersucht. Von sieben dieser Elemente wurden zum erstenmale die Spektren der Chlor-Wasserstoffflamme bis ins Ultraviolett hinein photographisch, teilweise mit Gitterspektrograph, fixiert. Auf diese Weise gelang es, die Chlorspektren isoliert zu erhalten. Allgemein hat sich ergeben, daß, abgesehen von den Chloridbanden, keine Banden existieren, die der Sauerstoff- und der Chlor-Wasserstoffflamme gemeinsam sind. Die HCl-Flamme ist durch eine für alle untersuchten Elemente vorhandene relative Linienarmut charakterisiert. Besondere Nitratbanden konnten in keinem Falle beobachtet werden. Für Ca und Sr scheint man außer den Metall- u. Oxydbanden noch besondere Oxydationsbanden annehmen zu müssen. Im einzelnen ergab sich Ca: einige neue, bisher in der Flamme noch nicht beobachtete Chloridbanden (oder Linien?); ferner besondere Banden, die für die Kombination Metall-Chlorflamme u. Chlorid-Sauerstoffflamme charakteristisch sind. Sr: in der O_2 -Flamme eine Gruppe neuer Banden im Ultraviolett bis $\lambda = 3300$ ÅNGSTRÖM-Einheiten. Ba: in der O_2 -Flamme eine große Anzahl neuer ultravioletter Banden bis $\lambda = 2330$. In der Chlorflamme eine neue Gruppe ultravioletter Chloridbanden, die mit solchen von KING im elektrischen Ofen erhaltenen übereinstimmen; hierdurch ist der Charakter der KINGSchen Banden als Chloridbanden sichergestellt. Cu: In der O_2 -Flamme neue Banden zwischen $\lambda = 4000$ und $\lambda = 3400$; in der Cl_2 -Flamme eine Fortsetzung der bekannten Chloridbanden bis in Ultraviolett; es zeigte sich, daß das rotbraune Licht des Saumes der Chlorflamme auch von dem blauen Flammenkern emittiert wird. Mn: Das Ausbleiben des bekannten Mn-Bandenspektrums und die Nichtexistenz von Chloridbanden. Pb, Ni, Co: Auf Grund von Spektrogrammen eine nachweisliche Verschiedenheit der Spektren in der O_2 - und Cl_2 -Flamme; in letzterer tritt neben Banden ein kontinuierliches Spektrum auf. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10. 281—343. Jan. 1912. [Dez. 1911.] Leipzig. Theoretisch-physik. Inst. d. Univ.)

BYK.

A. Stein, *Die lineare Ausdehnung der festen Elemente als Funktion der absoluten Schmelztemperatur.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 11. 1209; C. 1911. I. 372.) Vf. zeigt für 20 Elemente, daß die lineare Ausdehnung des Atomvolumens sich in ihrer Abhängigkeit von dem absoluten F. durch eine Hyperbel mit den Asymptoten als Koordinaten darstellen läßt. Das Prod. $\alpha \sqrt[3]{v} T_s$ steigt bei niedrigen FF. rasch an, fällt bei hohen allmählich ab, während es für einen großen Teil der Elemente annähernd konstant ist. Mit für α und v sinkender Temp. wird es bei niedrigen FF. schneller kleiner, so daß die Konstanz des Produktes zunimmt. Da die lineare Ausdehnung des Atomvolumens der Vergrößerung der Atomabstände entspricht, so wird diese ebenfalls dem absoluten F. indirekt proportional. Setzt man die Atomwärme (DULONG und PETIT) und die Arbeit, die in der Vergrößerung des Atomabstandes liegt, bei den verschiedenen Elementen annähernd gleich, so ist die Kraft, gegen welche die Verschiebung bei der Wärmeausdehnung erfolgt, proportional dem absoluten F. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 270—73. 30/12. [8/8.] 1911. Grimma i. S.)

GROSCHUFF.

O. Sackur, *Geschmolzene Salze als Lösungsmittel. I. Kryoskopische Untersuchungen.* Frühere Verss. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 649; C. 1910. II. 953) hatten dem Vf. wahrscheinlich gemacht, daß die Lsgg. in den hochschmelzenden Salzen als Lösungsmittel besonders einfache Verhältnisse zeigen. Aus diesem Grunde hat er eine eingehende kryoskopische Unters. der folgenden Lösungsmittel

vorgenommen: *Kaliumchlorid* (F. 772°), *Natriumchlorid* (F. 802°), *Natriumsulfat* (F. 890°), *Calciumchlorid* (F. 765°), *Strontiumchlorid* (F. 873°), *Bariumchlorid* (F. 960°), *Natriumcarbonat* (F. 860°) und *Kaliumcarbonat* (F. 909°). Als gel. Stoffe wurden die einfachen, bei hohen Temp. beständigen Salze der Alkalien u. Erdalkalien benutzt. Die Methode ist bereits früher beschrieben worden. Es kamen fast nur verd. Lsgg. ($c < 1n$) zur Unters. Die erhaltenen Schmelzpunktskurven werden in normale und anomale geteilt. Bei den ersteren erwies sich die Schmelzpunktserniedrigung stets proportional der Konzentration, und zwar ist die molekulare Erniedrigung bei solchen Salzen, die mit dem Lösungsmittel ein Ion gemein haben, z. B. KCl gel. in NaCl, genau so groß oder nur wenig größer, als sie sich aus der Schmelzwärme berechnen läßt. Gel. Salze, die mit dem Lösungsmittel kein Ion gemein haben, rufen je nach der Zahl ihrer Ionen nahezu die doppelte oder dreifache, ebenfalls konstante Molekulare erniedrigung hervor. Gleichionige Salze erwiesen sich daher in den hochschmelzenden Lösungsmitteln als nicht dissoziiert oder zeigen geringe, von der Verdünnung unabhängige Dissoziation. Ungleichionige Salze dagegen scheinen stark und ebenfalls konstant dissoziiert zu sein. Beide Resultate folgen aus dem Massenwirkungsgesetz, wenn man annimmt, daß das Lösungsmittel ebenfalls stark dissoziiert ist.

Als anomal bezeichnet der Vf. solche Schmelzpunktskurven, welche nicht geradlinig verlaufen und eine wesentlich zu niedrige Schmelzpunkts erniedrigung anzeigen. Sie finden ihre Deutung durch die B. fester Lsgg. beim Erstarren. Es ergab sich, daß die Fähigkeit der Mischbarkeit in festem Zustande in hohem Maße von der chemischen Natur der Komponenten abhängt. Bei einigen solcher isomorpher Salzmische wurden flache Maxima der Schmelzpunktskurve erhalten.

Die Unters. zeigt, daß die *Gesetze der verdünnten Lsgg.* auch in diesen hochschmelzenden Lösungsmitteln bis zur Konzentration von $1n$ hinauf angenäherte Gültigkeit besitzen. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 550—63. 16/1. 1912. [September 1911.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

O. Sackur, Geschmolzene Salze als Lösungsmittel. II. Löslichkeitsbestimmungen. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die zweite Arbeit behandelt die Löslichkeit anorganischer Stoffe in schmelzfl. Lösungsmitteln, und zwar nach folgender Methode: Zu dem als Lösungsmittel dienenden Salze wurde der zu lösende Stoff in wachsenden Mengen zugesetzt u. untersucht, ob der Erstarrungspunkt des ersten Salzes hierdurch geändert wird. Ist dies nicht der Fall, so ist der zugesetzte Stoff in dem betreffenden Lösungsmittel bei dessen Schmelztemp. praktisch unlöslich. Als Lösungsmittel dienten die in der ersten Mitteilung untersuchten Salze. Als gel. Stoffe viele einfache Salze der Alkalien und Erdalkalien, die Ferrite und Aluminate der Alkalien, die Oxyde der Erdalkalien und einiger Schwermetalle und die Sulfide der Schwermetalle. Diese untersuchten Stoffe scheiden sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit scharf in 2 Gruppen, von denen die eine die in allen untersuchten Lösungsmitteln ll., die andere die praktisch unl. Stoffe enthält. Zur ersten Gruppe gehören die normalen Salze, welche in 2 oder mehr entgegengesetzt geladene beständige Ionen zerfallen können; alle nicht ionisierbaren Stoffe (Metalloxyde und Sulfide), sowie die Ferrite und Aluminate der Alkalien sind dagegen praktisch unl., sofern sie sich nicht mit dem Lösungsmittel unter B. zweier l. Stoffe umsetzen. Das Lösungsvermögen der geschmolzenen Salze scheint also an die Ionisierbarkeit des zu lösenden Stoffes geknüpft zu sein. Eine Ausnahme von diesem Gesetz bilden nur die Oxyde der Erdalkalien, die sich in den gleichionigen Chloriden, z. B. CaO in CaCl_2 , leicht lösen.

Schließlich wurde gezeigt, daß man die quantitative Löslichkeit eines Salzes in einem anderen unter Umständen aus dem Schmelzpunktsdiagramm ablesen kann.

Die Berechnung wurde für einige Salze durchgeführt und ergab z. B. für die Löslichkeit der Alkalicarbonate in den Alkalichloriden an deren F. sehr erhebliche Werte. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 564—72. 16/1. 1912. [September 1911.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Karl Scheel und Wilhelm Heuse, *Die spezifische Wärme der Luft bei Zimmertemperaturen und bei tiefen Temperaturen*. Ausführliche Beschreibung der bereits S. 397 referierten Verss. Nachzutragen ist, daß der neu bestimmte Wert von c_p bei Zimmertemp. für Luft unter Berücksichtigung der Abweichungen der Luft von den idealen Gasgesetzen zu dem Werte $c_p : c_v = 1,400_8$ führt. Die Veränderung von c_p bei Annäherung an den Kondensationspunkt stimmt mit einer Formel von LINDE, die diese Abweichungen aus dem JOULE-THOMSON-Effekt zu berechnen gestattet, überein. (Ann. der Physik [4] 37. 79—95. 29/12. [6/11.] 1911. Charlottenburg.) SACKUR.

R. J. Strutt, *Eine chemisch aktive Modifikation des Stickstoffs, die bei der elektrischen Entladung entsteht*. II. (Vgl. I.: Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 85. 219; C. 1911. II. 346.) Sauerstoff wirkt auf aktiven Stickstoff „zerstörend“ ein, verbindet sich aber nicht mit ihm. Wasserstoff ist ohne Einw. Die grünelbe Luminescenz, die bei der Rk. zwischen aktivem Stickstoff und Stickoxyd (B. von Peroxyd) auftritt, ist identisch mit der Luminescenz, die man erhält, wenn man Oxyde des gewöhnlichen Stickstoffs mit Ozon zusammenbringt. Die Rk. mit Stickoxyd wurde benutzt, um festzustellen, wie viel aktiven Stickstoff der bei einer elektrischen Entladung resultierende Stickstoff enthält. Gibt man überschüssiges Stickoxyd zu dem lumineszierenden Stickoxyd, so entsteht das blaue N_2O_3 , das kondensiert und gewogen werden kann. Es bildet sich nach den Gleichungen: $2NO + N = NO_2 + N_2$; $NO_2 + NO = N_2O_3$; man berechnet hieraus einen Gehalt von 2,5% aktivem Stickstoff. Wird verd. Phosphordampf in lumineszierenden Stickstoff gebracht, so findet nicht sofort Rk. statt, sondern erst nach einiger Zeit, wenn die Luminescenz ganz verschwunden ist.

Der lumineszierende Stickstoff besitzt eine bemerkenswerte elektrische Leitfähigkeit, die ungefähr von der Größenordnung der Leitfähigkeit einer „gesalzenen“ Bunsenflamme ist. Die anwesenden Ionen werden tatsächlich im Laufe der Luminescenz erzeugt und entstammen nicht etwa der ursprünglichen Entladung. Führt man Quecksilberdampf in den leuchtenden Stickstoff ein, so wird die Leitfähigkeit des letzteren nicht verändert, obwohl sein Spektrum vollständig durch das des Quecksilbers ersetzt wird. Keines der in dem leuchtenden Stickstoff entwickelten Metallspektren wird merkbar in seiner Intensität verändert, wenn starke EMKK. zur Entfernung der Ionen angewendet werden. Eine Analogie mit Ozon zeigt sich insofern, als auch dieses imstande ist, in Gemischen mit Metaldämpfen die betreffenden Metallspektren zu entwickeln. Alle Verss., den aktiven Stickstoff mit fl. Luft zu kondensieren, schlugen fehl. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 56—63. 22/12. [9/11.*] 1911. South Kensington. Imp. Coll. of Science.) BUGGE.

Sir William Crookes, *Über das Spektrum des Bors*. Der Vf. untersuchte das Spektrum des von WEINTRAUB (vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 299; C. 1911. II. 125) hergestellten chemisch reinen Bors. Dieses Spektrum besteht aus drei vorherrschenden Linien, deren Wellenlängen 3451,50, 2497,83 und 2496,89 sind. Die außerdem auf den Photographien noch sichtbaren Linien 3274 u. 3248

gehören dem Kupfer an, das aus dem Messing der Elektrodenhalter stammte. Andere schwächere Linien (zwischen 3930 und 3970) sind ebenfalls auf Verunreinigungen (Ca und Al) zurückzuführen. Die außer den oben angeführten drei Linien von EDER und VALENTA, sowie von EXNER und HASCHEK dem Bor erteilten Linien fehlten auf den Photogrammen des Vfs., trotzdem sieben Stunden exponiert wurde. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 36—41. 22/12. [9/11.*] 1911.)

BUGGE.

A. S. Ginsberg, *Über einige künstliche Alumosilicate vom Typus $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$* . Einer einfachsten Kombination der gesteinsbildenden Mineralien begegnet man in der Gruppe *Gabbros* und *Norite*. Die äußersten Glieder des Systemes *Enstatit* und *Anorthit* krystallisieren gut, während die intermediären Gemische, nach dem Zusammenschmelzen, zu amorphen Gläsern erstarren. Diese Erscheinung tritt auch bei dem System *Wollastonit* u. *Anorthit* auf. In der Annahme, daß die Neigung zur Glasbildung durch die Anwesenheit von Tonerde bedingt ist, welche der Schmelze Viscosität erteilt und die Krystallisationsfähigkeit herabsetzt, untersucht Vf. die Krystallisationsbedingungen der einfachsten Alumosilicate vom Typus $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. — Für die Unters. wurde das selbstregistrierende Pyrometer N. KURNAKOWS verwendet. Die Empfindlichkeit desselben betrug $3,73^\circ$ pro 1 mm.

Anorthit ergab den Erstarrungspunkt bei 1440° , in langsam abgekühlten Schmelzen; das abweichende Ergebnis gegenüber demjenigen von anderen Forschern erhalten wird auf Überhitzung u. Unterkühlung zurückgeführt. *Nephelin* — beim Zusammenschmelzen von Na_2CO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 und Erhitzen auf 1300 — 1400° wird die M. fl., aber sehr zähe, erstarrt zu einem Glase; einwöchentliches Erhitzen auf 900° bewirkt Entglasung, indem kleine quadratische Krystalle entstehen. Sie entsprechen dem *Nephelin* vollkommen, nur das Zeichen der Hauptzone ist positiv, während beim natürlichen System dasselbe negativ ist. Der *Nephelin*, $Na_2Al_2Si_2O_8$, ist dimorph, bei höherer Temp. ist die Modifikation mit geringerem Symmetriegrad stabiler, bei niedrigerer umgekehrt. Der Erstarrungspunkt des *Nephelins* ist 1223° .

Das binäre System *Nephelin-Anorthit* bildet eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. Die Abkühlungskurven haben bei einzelnen Schmelzen je einen Haltepunkt, der als schwacher Knick auftritt. In den Schmelzkurven mit 60% *Nephelin* ist ein scharfer Haltepunkt zu verzeichnen, derselbe entspricht dem Übergang aus der fl. Phase in die feste u. zugleich der Umwandlung der triklinen Form in die hexagonale. Der Umwandlungspunkt 1150° . *Kaliophyllit* — sein F. konnte nicht bestimmt werden. Die mkr. Unters. ergab ein Bild, welches sehr an Natriumanorthit erinnert und dieselbe Zwillingsstreifung aufweist. Außer der hexagonalen Modifikation ist wohl noch eine zweiachsige zu verzeichnen. *Eukryptit* — ein der Formel $Li_2Al_2Si_2O_8$ entsprechendes Gemisch wurde zusammengeschmolzen. Die Schmelze krystallisiert leicht unter B. einfacher Zwillinge; Erstarrungstemp. 1307° .

Aus seiner Unters. zieht Vf. den Schluß, daß die Orthosilicate vom Typus $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ untereinander sehr ähnlich sind, indem sie leicht polymorphe Modifikationen ergeben, die in manchen Fällen fähig sind, eine isomorphe Mischung zu bilden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 277—92. 12/1. 1912. [Juni 1911.] Petersburg. Mineralog. Lab. des Polytechnischen Inst.)

FISCHER.

S. Smolensky, *Schmelzversuche mit Bisilicaten und Titanaten*. Die Arbeit bezweckt die Beziehungen zwischen manchen Bisilicaten und den entsprechenden Titanaten bei ihrer Krystallisation aus gemeinsamen Schmelzen näher zu untersuchen. Es wurden folgende Gemische untersucht: *CaSiO₃ mit CaTiO₃*, *BaSiO₃ mit BaTiO₃* und *MnSiO₃ mit MnTiO₃*. Sämtliche Schlußfolgerungen sind auf

Grund der mit Hilfe des Registrierpyrometers von N. KURNAKOW aufgenommenen Schmelzdiagramme u. der optischen Unters. der Dünnschliffe im polarisierten, wie einfachen durchfallenden Licht abgeleitet worden. Das System $\text{CaSiO}_3\text{-CaTiO}_3$ gibt eine Reihe fester Lsgg., die Schmelzkurve ist nur bis zu 73,2 Mol.-% CaTiO_3 verfolgt worden, weil die CaTiO_3 -reicheren Schmelzen schwer schmelzbar u. außerordentlich zähe sind. Die optische Unters. der Dünnschliffe läßt den pseudohexagonalen *Wollastonit* und den *Perowskit* unterscheiden, welch letzterer bei der Zerfalltemp. in monokliner oder rhombischer Form auftritt. Das Erstarrungsdiagramm des Systems $\text{MnSiO}_3\text{-MnTiO}_3$ ist komplizierter als das vorige. Sämtliche Erstarrungskurven haben je zwei deutlich ausgeprägte Haltepunkte, nur liegt der untere bei 38,3 Mol.-% MnTiO_3 auf einer geraden Linie und entspricht dem Eutektikum, bei noch größerem MnTiO_3 -Gehalt sinkt der zweite Haltepunkt und erreicht sein Minimum 1046° bei 82 Mol.-% MnTiO_3 . Die Komponenten geben sowohl ein Eutektikum, wie auch eine feste Lsg., die bei niedrigerer Temp. in die Bestandteile zerfällt. U. Mk. lassen sich in den Schliften der triklone *Rhodonit* u. gestreckte *Rhomboeder* des *Pyrophanits* erkennen. Das System $\text{BaSiO}_3 + \text{BaTiO}_3$ ist infolge der polymorphen Umwandlungen des Bariumsilicats beim Abkühlen sehr kompliziert, u. da die Umwandlungen noch nicht genügend aufgeklärt sind, unterläßt Vf. die Diskussion der Abkühlungskurven. Ferner versucht Vf., einige titansäurehaltige Silicate künstlich herzustellen. Die Darst. des *Ilmenits* gelang nicht, weil Eisenpräparate im Kohlentiegel reduziert wurden. Der *Benitoit* erstarrte aus den Schmelzen zu Glas. Der *Titanit* gab schöne blaue Krystalle, deren F. 1221° ist. Alle künstlich hergestellten Titanminerale sind blau. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 293—303. 12/1. 1912. [März 1911.] Petersburg. Polytechn. Inst.) FISCHER.

W. Herz, Die Löslichkeit von Alkalimetallsalzen in den dazugehörigen Säuren. Die angeführten Löslichkeitsangaben (bei 25°) bedeuten Millimole in 10 ccm Lsg. *Lithiumchlorid*: in W. 135,36; in HCl der Konzentration 6,30, 10,53 und 17,64 jeweils 134,14, 126,52 u. 122,58. — *Natriumchlorid*: in W. 54,56; in HCl der Konzentration 6,07, 10,32, 15,90, 21,17 u. 32,80 entsprechend 48,50, 44,67, 37,82, 32,97 und 23,43. — *Kaliumchlorid*: in W. 42,72; in HCl der Konzentration 5,66, 10,20, 15,90, 20,94 und 32,52 entsprechend 37,49, 33,79, 28,68, 24,74 und 17,39. — Trägt man in ein Koordinatensystem auf der einen Achse die Salz mengen, auf der anderen die dazu gehörigen Säurequantitäten auf, so liefern die Löslichkeitserniedrigungen gerade Linien. — Der Löslichkeitsrückgang von Kaliumchlorid in Bromwasserstoffsäurelsgg. ist etwas kleiner als in HCl, da eine wegen der starken Dissoziation allerdings nur geringfügige Umsetzung eintritt: Löslichkeit in W. = 42,72; in HBr der Konzentration 6,61, bzw. 34,15 = 37,80, bzw. 19,57.

Bei *Natriumacetat* ist die Löslichkeitszurückdrängung durch Essigsäure infolge deren geringer Dissoziation gering, andererseits ergibt seine Fähigkeit zur B. saurer Salze eine Löslichkeitserhöhung; die Übereinanderlagerung der beiden Wrkgg. ergibt eine ganz geringe Löslichkeitsabnahme: Löslichkeit von $\text{Na}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ in W. = 47,75, in Essigsäure der Konzentration 24,16 beträgt sie 47,30. — Bei der Auflösung von Alkalisulfaten in Schwefelsäurelsgg. übertrifft der Einfluß der Fähigkeit zur B. saurer Salze derart die Löslichkeitsverminderung durch das gleichionige Lösungsmittel, daß eine Löslichkeitserhöhung resultiert. Löslichkeit von *Natriumsulfat* (mit $10\text{H}_2\text{O}$) in W. = 18,81, in H_2SO_4 der Konzentration 5,10, bzw. 7,79 entsprechend 22,38, bzw. 24,65. — Löslichkeit von *Kaliumsulfat* in W. = 6,17, in H_2SO_4 der Konzentration 3,79, bzw. 7,57 und 14,35 entsprechend 8,92, bzw. 10,82 und 14,86. Im Diagramm liefern die Löslichkeitserhöhungen der Alkalisulfate gerade Linien. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 274—76. 30/12. [31/10.] 1911. Breslau. Pharmazent. Inst. d. Univ.) HÖHN.

E. Goldstein, *Über Erzeugung von Kanalstrahlen in Kalium, Rubidium und Caesium*. (Vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 12. 426; C. 1910. II. 137.) Vf. macht genaue Angaben über die Versuchsform, die ihm gestattet hat, Kanalstrahlen in den Dämpfen von K, Rb und Cs gesondert und rein darzustellen. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Physikal. Ztschr. 13. 6. 1/1. 1912. [15/11. 1911.] Berlin.)
Byk.

Louis Marmier, *Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Natriumthiosulfat*. Die ultravioletten Strahlen rührten von einer Westinghouselampe von etwa 240 Watt her. Die Entfernung zwischen Lsg. und Lampe betrug 6–8 cm. — Bei Lsgg., welche weniger als 6 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in l enthielten, bildete sich nach einer Expositionsdauer von 5 Minuten *Natriumhydrosulfit* und ein Absatz von Schwefel. Aber das Hydrosulfit wird durch die ultravioletten Strahlen selbst zersetzt, und die Fl. enthält *Natriumsulfit*. Bei konzentrierteren Lsgg. konnte die B. des Hydrosulfits noch nicht sichergestellt werden. *(C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 32–33. [2/1.*])
BLOCH.

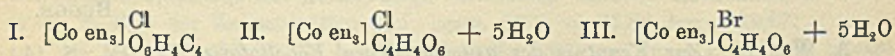
F. J. Brislee, *Eine Neubestimmung der Dichte und der linearen Ausdehnung des Aluminiums*. Das Aluminiummetall, welches bei den Unterss. verwendet wurde, enthielt 99,50% Al, 0,25% Si und 0,25% Fe. Die D. des gegossenen Metalles, nach der Verdrängungsmethode und durch Wägen in Luft u. W. bestimmt, ergab sich bei Zimmertemperatur von D_{20} 2,7079, 2,7139 und 2,7080. Die D. einer umgeschmolzenen Probe war niedriger, wohl infolge der Absorption von Gasen: D_{20} 2,687 und 2,6821. Für bearbeitetes Al ist D_{20} 2,72. Für gezogenes Metall ergab sich der Ausdehnungskoeffizient zu $\beta = 2,432 \cdot 10^{-6} \pm 0,0036 \cdot 10^{-6}$, für angelassenes Metall zu $\beta = 2,454 \cdot 10^{-6} \pm 0,0028 \cdot 10^{-6}$, im Mittel also zu $\beta = 2,450 \cdot 10^{-6}$. (Chem. News 105. 3–5. 5/1. 1912. [6/12.* 1911.])
MEYER.

Sir Norman Lockyer, *Über das Eisenflammenspektrum und die Spektren der Sonnenflecken und der weniger heißen Sterne*. Wie photographische Aufnahmen des *Eisenspektrums* bei Temp. des elektrischen Ofens ergaben, kommen diejenigen Linien, welche bei den niedrigsten Ofentemp. auftreten, auch im Eisenspektrum der Sauerstoff-Wasserstoffflamme vor. Bei höheren Temp. des Ofens erscheinen auch einige der Linien des Bogenspektrums. Der Vf. vergleicht diese Spektren mit den Spektren der Sonnenflecken, des Arcturus und des Sternes α Orionis. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 78–80. 22/12. [23/12.*] 1911.)
BUGGE.

A. Werner, *Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms*. V. (IV.: S. 14.) Bisher wurden opt.-akt. Co-Verbb. mit komplexen Radikalen $\left[\begin{smallmatrix} \text{A} \\ \text{B} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ u. $\left[\begin{smallmatrix} \text{A} \\ \text{A} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ beschrieben. Erstere Verbb. enthalten ein asymm. Co-Atom, letztere zeigen Molekülasymmetrie I. Die Oktaederformel läßt aber auch für den Fall, daß drei gleiche koordinativ zweiwertige Gruppen mit dem Zentralatom verbunden sind, zwei Spiegelbildisomere erwarten. In derartigen Verbb. liegt der denkbar einfachste Fall von Molekülasymmetrie vor; da sämtliche Koordinationsstellen durch strukturidentische Gruppen besetzt sind, so wird die Asymmetrie nur durch die spezielle räumliche Anordnung dieser Gruppen bedingt. Vf. bezeichnet diese Asymmetrie als *Molekülasymmetrie II*. — Es ist gelungen, die hierher gehörigen Triäthylendiaminkobaltisalze in ihre Spiegelbildisomeren zu zerlegen, welche sich als sehr stark opt.-akt. erwiesen. Der Nachweis der Existenz dieser Isomeren bildet den Abschluß der Beweisführung für das Oktaederschema.

Alle Spaltverss. mit den Camphersulfonaten, α -Bromcamphersulfonaten etc. scheiterten daran, daß diese Salze nicht krystallisieren. Dagegen gelang die Spaltung mit Hilfe des Triäthylendiaminkobalttartrats (partielles Racemat). Beim Umkrystallisieren dieses Salzes scheidet sich hauptsächlich Linksform ab, während die letzten Mutterlaugen einen Überschuß der Rechtsform enthalten. Die Isolierung der aktiven Komponenten gelang auf Grund der Beobachtung, daß deren Bromide in konz. HBr zll. sind, während das rac. Bromid fast unl. ist. Aus den Lsgg. in HBr lassen sich die aktiven Bromide durch A. und \bar{A} . ausfällen. In- dessen sind die Ausbeuten sehr klein. — Beliebige Mengen der aktiven Salze in kurzer Zeit erhielt Vf. nach einer neuen Spaltungsmethode, welche auf der Tatsache beruht, daß das Chloridtartrat (I.) kein partielles Racemat bildet, sondern sich schon durch einmalige Krystallisation in das wl. d-Triäthylendiaminkobaltchlorid-d-tartrat u. das sll. l-Triäthylendiaminkobaltchlorid-d-tartrat zerlegen läßt. Analog verhalten sich die Bromidtartrate. Die Gewinnung der opt.-akt. Salze nach dieser Methode ist eine außerordentlich einfache Operation.

Das optische Drehungsvermögen der so gewonnenen Salze ist sehr beträchtlich; die Salze zeichnen sich durch große Beständigkeit aus. Man kann sie in konz. HCl oder HBr eindampfen, ohne daß die Drehung sich ändert. Sehr stark ist die Rotationsdispersion der Salze. Bei den drei bis jetzt untersuchten Salzen sind die aktiven Formen viel leichter l. als die rac. — Durch die experimentellen Ergebnisse wird bewiesen, daß zur Erzeugung der optischen Aktivität eine Verschiedenheit der um das Zentralatom gelagerten Gruppen nicht notwendig ist, sondern daß der räumlich unsymmetrische Aufbau des Moleküls hierfür genügt. Ferner ergibt sich eine neue Grundlage für die Erklärung der optischen Aktivität und des Krystallenantiomorphismus von Mineralien, da zahlreiche Mineralien konstitutionell dem Typus der Triäthylendiaminkobaltsalze entsprechen. — Das Triäthylendiaminkobaltsalz, $(\text{Co en}_3)_2\text{X}_3$, erhält man (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1733) nach folgender Methode. Man löst Kobaltochlorid in Äthylendiaminlösung, oxydiert durch einen Luftstrom, macht mit HCl sauer und fällt mit NH_4NO_3 das 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltinitrat. Die Mutterlauge liefert mit NaBr das Triäthylendiaminkobaltibromid. — Zur Spaltung versetzt man eine h., konz. Lsg. von Triäthylendiaminkobaltichlorid in W. mit der 2 Atomen Chlor entsprechenden Menge weinsäurem Ag, filtriert und konzentriert. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus d-Triäthylendiaminkobaltichloridtartrat bestehen; bei weiterem Einengen erhält man das entsprechende l-Salz als Gallerte. Aus den Chloridtartraten lassen sich die Bromide der d- und l-Reihe leicht gewinnen.



d-Triäthylendiaminkobaltichloridtartrat (II.), große, prismatische, schieferartig übereinander gelagerte Krystalle aus W.; bei raschem Krystallisieren verfilzte Nadelchen, die bald in derbere Krystalle übergehen; in W. weniger l. als das Bromidtartrat; $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +101^\circ$ (1%ig. Lsg.). — d-Triäthylendiaminkobaltibromidtartrat (III.); bei raschem Abkühlen hellgelbe, verfilzte Nadeln aus h. W., welche in derbe, dunklere, plattenförmige Krystalle übergehen; bei langsamem Abkühlen mehr flache, säulenartige und tafelige Krystalle; $[\alpha]_{\text{D}} = +98^\circ$ (1%ig. Lsg.). — Bromide, $[\text{Co en}_3]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. d-Bromid, durch Verreiben von II. oder III. mit w., konz., HBr. Zuerst scheiden sich hexagonale Tafeln ab (saurer Bromid?); aus W. liefern sie säulenförmige Krystalle des Bromids; $[\alpha]_{\text{D}} = +117^\circ$ (1%ig. Lsg.). — l-Bromid, Krystalle aus h. W.; $[\alpha]_{\text{D}} = -115^\circ$ (1%ig. Lösung). — Chloride, $[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$, aus den Bromiden durch Umsatz mit AgCl. d-Chlorid, kleine,

goldgelbe, nadelige Krystalle; $[\alpha]_D = +152^\circ$. — *l*-Chlorid gleicht dem d-Salz vollkommen; $[\alpha]_D = -154^\circ$. — Nitrat, $[\text{Co en}_3](\text{NO}_3)_3$, durch Umsatz von Bromid mit AgNO_3 . *d*-Nitrat, pyramidenartige Krystalle; ll. in Wasser, $[\alpha]_D^{24} = +132^\circ$. — *l*-Nitrat, wie das d-Salz in Darst. und Aussehen; $[\alpha]_D^{24} = -130^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 121—30, 25/1. 1912. [18/12. 1911.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

Richard Swinne, *Über einige zwischen der radioaktiven Elementen bestehende Beziehungen*. Zwischen der Zufallskonstante λ und der Anfangsgeschwindigkeit der α -Teilchen der einer Radiofamilie angehörenden α -Strahlen besteht die Beziehung: $\log \lambda = a + b v_\alpha^n$. Hierbei sind a , b , n Konstanten; für n wird am besten 1 gesetzt. Die Unterschiede zwischen den Werten für v_α der Elemente Radiumemanation, Ra A und Ra F sind gleich denen von Aktiniumemanation, Aktinium A und Aktinium C, bezw. von Th-Emanation, Th A u. Th C₁. Dasselbe gilt auch für Ra, bezw. Aktinium X, sowie Ra C, bezw. Th C₂. (Physikal. Ztschr. 13. 14—21. 1/1. 1912. [5/12. 1911.] Riga.) BYK.

Wilhelm Prandtl, *Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten*. I. Verbindungen, welche Vanadinsäure und selenige Säure enthalten. (Experimentell bearbeitet von Maurice Humbert.) Von der vanadinselenigen Säure (vgl. PRANDTL, LUSTIG, Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 393; C. 1907. II. 444) wurden 3 Reihen von Salzen erhalten, die vorläufig als rote, gelbe u. orangefarbige Salze unterschieden wurden. Eine eingehende Unters. der vanadinselenigsauren Salze, besonders der komplizierten orangefarbenen Verb., ergab, daß viele dieser Verb. als gemeinsamen Bestandteil die *Hexavanadinsäure*, $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$, von DÜLLBERG (Ztschr. f. physik. Ch. 45. 129; C. 1903. II. 985), bezw. deren Salze enthalten. Hexavanadate entstehen beim Versetzen der farblosen Lsgg. von Ortho-, Pyro- oder Metavanadaten mit schwachen SS., wie Essigsäure; dabei färben sich die Lsgg. gelb bis gelbrot und liefern bei der Krystallisation Salze der Zus. $\text{Na}_3\text{HV}_6\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ etc. Formuliert man die vanadinselenigsauren Salze als Verb. von Hexavanadaten mit seleniger Säure, bezw. Selendioxyd, so gestalten sich die früher sehr komplizierten Formeln relativ einfach u. enthalten die Komponenten nach denselben Zahlenverhältnissen, die man allgemein in den komplexen Verb. beobachtet; die Zus. der vanadinselenigsauren Verb. entspricht dann den Erwartungen der WERNERSchen Theorie.

Die vanadinselenigsauren Verb. entstehen bei der Einw. von seleniger Säure auf Alkalinvanadatlsagg. oder von Essigsäure auf ein Gemisch von Vanadat und Selenit, also unter Bedingungen, unter denen sich zunächst die B. von Hexavanadinsäure erwarten läßt; die Hexavanadatbildung macht sich auch durch die Färbung der Lsg. bemerkbar. An das gebildete Hexavanadat lagert sich dann selenige Säure an, und zwar um so mehr, je höher die SeO_2 -Konzentration der Lsg. ist. 1 Mol. Hexavanadat kann bis zu 12 Mol. SeO_2 aufnehmen. Die Natur der jeweils entstehenden Verb. ist aber nicht nur von der SeO_2 -Konzentration, sondern auch von dem Gehalt der Lsg. an Alkali abhängig. Vermutlich enthalten die aus verdünnteren Lsgg. erhältlichen, wasserreicheren Salze die selenige Säure in Form des Hydrats H_2SeO_3 , während die in konz. Lsgg. entstehenden, wasserarmen und SeO_2 -reichen Salze nur SeO_2 -Moleküle oder komplexe Moleküle SeO_2 , bezw. Se_2O_6 enthalten können. Bei längerem Kochen der vanadinselenigsauren Salze mit W. erleiden sie Hydrolyse unter Spaltung in selenige Säure und Hexavanadat, bezw. V_2O_5 .

Die bisherige *vanadinselenige Säure*, $3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SeO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2,6$ oder 10), ist als *1,4-hexavanadinselenige Säure*, $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{H}_2\text{SeO}_3$, zu formulieren. Sie XVI. 1.

bildet die Hydrate $H_4V_6O_{17} \cdot 4H_2SeO_3 \cdot 4H_2O$ u. $H_4V_6O_{17} \cdot 4H_2SeO_3 \cdot 8H_2O$. — 1,4-Hexavanadinselenite, $Me_3HV_6O_{17} \cdot 4SeO_3 \cdot xH_2O$ u. $Me_2H_2V_6O_{17} \cdot 4SeO_3 \cdot yH_2O$, erhält man, wenn man Alkalinivanadatlsgg. mit einer 20—25%ig. Lsg. von SeO_3 im Überschuß versetzt. — $Na_2H_2V_6O_{17} \cdot 4H_2SeO_3$, gelbrotes Pulver, u. Mk. gelbe bis braungelbe, doppelbrechende Prismen. — $Na_2H_2V_6O_{17} \cdot 4SeO_3 \cdot 2H_2O$, orangegelbe Flocken und dunkelrote Prismen. — $Na_2H_2V_6O_{17} \cdot 4H_2SeO_3 \cdot 6H_2O$, voluminöser Nd. — $K_3HV_6O_{17} \cdot 4SeO_3$, bezw. $K_2H_2V_6O_{17} \cdot 4SeO_3$, orangeroter Nd. aus tiefdunkelroter Lsg. — $K_3HV_6O_{17} \cdot 4SeO_3 \cdot 2H_2O$, rotgelber Nd. Bei einem ähnlichen Vers. wurde ein Salz der ungefähren Zus. $K_3HV_6O_{17} \cdot 4H_2SeO_3$ erhalten. — $K_2H_2V_6O_{17} \cdot 4H_2SeO_3$ und $K_3H_2V_6O_{17} \cdot 4SeO_3 \cdot 2H_2O$, orangefarbene Ndd. — $(NH_4)_3HV_6O_{17} \cdot 4SeO_3 \cdot H_2O$, orangegelber, flockiger Nd., beim Stehen feinpulverig und hellgelb. — $(NH_4)_2H_2V_6O_{17} \cdot 4SeO_3$, voluminöser, orangeroter Nd.

Bei der Einw. von sehr konz. überschüssigen SeO_3 -Lsgg. auf Alkalinivanadatlsgg. unter sonst ähnlichen Bedingungen wie bei der Darst. der 1,4-Hexavanadate wurden wiederholt Verbb. erhalten, in denen auf 1 Mol. Hexavanadat mehr als 4 Mol. SeO_3 (4—10) enthalten waren, namentlich bei der Einw. von SeO_3 auf Kaliumvanadatlsgg. Vermutlich existieren Hexavanadinselenite, in denen mit 1 Mol. Hexavanadat 5, 6, 8 oder 10 Mol. SeO_3 verbunden sind, sie erleiden aber entweder leicht Hydrolyse oder bilden schwer trennbare Gemenge. Unter den von PRANDTL und LUSTIG (l. c.) beschriebenen orangefarbenen Alkalinivanadinseleniten sind Salze, deren Zus. auf einfache Hexavanadatformeln stimmt: $12SeO_3 \cdot 7V_2O_5 \cdot 2Na_2O \cdot 5H_2O \cdot 40aq.$ = $Na_2H_2V_6O_{17} \cdot 5H_2SeO_3 \cdot 12H_2O$; $12SeO_3 \cdot 7V_2O_5 \cdot 2Na_2O \cdot 5H_2O \cdot 85aq.$ = $Na_2H_2V_6O_{17} \cdot 5H_2SeO_3 \cdot 32H_2O$; $26SeO_3 \cdot 10V_2O_5 \cdot 5K_2O \cdot 43H_2O$ = $K_3HV_6O_{17} \cdot 8H_2SeO_3 \cdot 4H_2O$; $21SeO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 4K_2O \cdot 37H_2O$ = $K_4V_6O_{17} \cdot 10H_2SeO_3 \cdot 8H_2O$; $16SeO_3 \cdot 5V_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 40H_2O$ = $K_3HV_6O_{17} \cdot 10H_2SeO_3 \cdot 14H_2O$ oder $K_4V_6O_{17} \cdot 10H_2SeO_3 \cdot 14H_2O$. — Ein *Ammonium-1,12-hexavanadinselenit*, $(NH_4)_3HV_6O_{17} \cdot 12SeO_3 \cdot 2$ (oder 4) H_2O , wird erhalten, wenn man 2 g V_2O_5 mit wss. NH_3 bis zur B. von NH_4VO_3 kocht u. die Suspension des letzteren mit 100 g SeO_3 in 35%ig. Lsg. versetzt; braunrote, durchsichtige Krystalle mit bläulichem Flächenschimmer oder orangegelbes Pulver. — Analog in B. und Eigenschaften ist das Salz $K_3HV_6O_{17} \cdot 12SeO_3 \cdot 4H_2O$; dunkelrote Krystalle.

Wie die obigen orangefarbenen Alkalinivanadinselenite sind auch die roten Verbb. als Hexavanadinselenite zu formulieren: $4Me_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 5SeO_3 \cdot xH_2O$ = $2Me_4V_6O_{17} \cdot 5H_2SeO_3 \cdot yH_2O$. Das Zahlenverhältnis 2 : 5, das diese Verbb. aufweisen, findet sich öfter in Verbb. höherer Ordnung und besonders auch bei Heteropolysäuren. — Die gelben Alkalinivanadinselenite, $Me_3O \cdot V_2O_5 \cdot 2SeO_3 \cdot xH_2O$, sind offenbar nicht als 1,6-Hexavanadinselenite zu betrachten. Sie entstehen, wenn man eine Lsg., die Metavanadat und Alkaliselenit in den früher angegebenen Verhältnissen enthält, mit einer schwachen Säure ansäuert. Umgekehrt wurde ein hellgelbes Kaliumsalz, $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2SeO_3 \cdot 2H_2O$, beim Versetzen einer blutroten Lsg. von Kaliumhexavanadinselenit mit überschüssigem Kaliumacetat erhalten. Die B. der gelben Alkalinivanadinselenite ist vielleicht analog der von Dichromat aus Chromat.

II. Verbindungen, welche Vanadinsäure und Wolframsäure oder Molybdänsäure enthalten. Die Ableitung von der Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$, ergibt auch bei anderen, Vanadinsäure enthaltenden Heteropolysäuren einfachere Formeln; für die *Vanadinwolframate* und *Vanadinmolybdate* wird dies in einer tabellarischen Gegenüberstellung der bisherigen und der Hexavanadatformeln gezeigt. Die meisten dieser Verbb. entstehen wie die Vanadinselenite bei Einw. der betreffenden Säure auf Alkalinivanadate. In zahlreichen Vanadinwolframat- und -molybdaten scheint neben der Hexavanadinsäure Triwolfram-, bezw. Trimolybdänsäure vorhanden zu sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 223—38. 30/12. [23/9.] 1911. München. Lab. d. Akademie d. Wissensch.) HÖHN.

Z. Tschugajew und D. Fraenkel, *Über einige Komplexverbindungen von Platobromid mit organischen Sulfiden.* (Vgl. TSCHUGAJEW, SUBBOTIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1200; C. 1910. I. 2008.) Es wurden nun die entsprechenden Derivate der *Platinbromwasserstoffsäure* untersucht. — Schüttelt man eine mit HBr angesäuerte wss. Lsg. des K-Salzes, K_2PtBr_4 , mit der theoretischen Menge von *Dithioglykoldäthyläther*, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, so bildet sich ein grülicher mikrokrystalliner, unl. Nd. vom F. 157° . Wird dieser Körper auf etwa 100° erhitzt, so lagert er sich in ein Isomeres vom gleichen F. um, färbt sich dabei hellgelb u. wird in Chloroform und h. W. löslich. Dem grauen Körper kommt die Formel $[Pt \cdot 2(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5)]PtBr_4$ zu, denn er setzt sich mit dem Bromid $[Pt \cdot 4NH_3]Br_2$ von REISET um unter B. folgender Prodd.: 1. des grünen Komplexsalzes, $[Pt \cdot 4NH_3]PtBr_4$, des Analogons zum MAGNUSschen Salze; 2. der gelben, bei $157\text{--}158^\circ$ schm. Verb., welche mit den Salzen der REISETschen Base nicht reagiert, u. 3. des überschüssigen Disulfids. Das graue Salz ist das Bromoplatinat der Base, $[Pt \cdot 2C_6H_4S_2](OH)_2$, deren Salze in wss. Lsg. teilweise dissoziiert sind, während das gelbe Isomere die monomere Form $Pt(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5)Br_2$ darstellt. Man kann die graue Verb. synthetisieren aus einer wss. Lsg. von 1 Mol. des Disulfids u. 1 Mol. der gelben Verb., wenn man zum Filtrat dieses Gemisches 1 Mol. K_2PtBr_4 setzt. — Mit *Methylsulfid* und K_2PtBr_4 erhält man ebenfalls einen grauweißen unl. Körper vom F. 160° . Diese Verb. ist sehr unbeständig und erleidet bei Zimmer-temp. eine vollkommene Umwandlung unter B. eines gelben Isomeren, das aus A. oder Chlf. krystallisiert und bei $160\text{--}161^\circ$ schm. Derselbe Körper, dessen Existenz schon von BLOMSTRAND signalisiert ist, bildet sich gleichzeitig mit dem MAGNUSschen Salze ($Pt \cdot 4NH_3$) $PtBr_4$, wenn man den grauweißen Körper mit dem Salz von REISET schüttelt. Das zeigt, daß der grauweißen Verb. die Formel $(Pt \cdot 4CH_3SCH_2)PtBr_4$ zukommt, und daß die gelbe Verb. das Monomere ist.

Die Beständigkeit der Komplexverb. vom Typus des MAGNUSschen Salzes sinkt: 1. wenn man von einem Disulfid zu einem Monosulfid, 2. wenn man von Derivaten der Platinchlorwasserstoffsäure zu solchen der Platinbromwasserstoffsäure übergeht. Die Platinjodwasserstoffe geben dann, wie dieser Satz es verlangt, überhaupt keine derartigen Verb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 33—35. [2/2*].)

BLOCH.

Organische Chemie.

J. v. Braun, *Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde.* II. Abhandlung. (Forts. von LIEBIGS Ann. 382. 1; C. 1911. II. 352.) Die Wrkg. einer in R befindlichen aliphatischen Doppelbindung auf den Zerfall eines Ammoniumhydroxyds, $RN(CH_3)_3OH$, konnte in der I. Abhandlung nur an zwei Beispielen verfolgt werden, da bisher kaum Methoden zur Synthese höherer ungesättigter Basen existieren. In der Hoffnung, diese Lücke ausfüllen zu können, hat Vf. den Zerfall *quartärer Diammoniumhydroxyde*, $(CH_3)_2N(OH)-(CH_2)_x-N(CH_3)_3(OH)$, untersucht, um auf diese Weise zu ungesättigten tertiären Basen, $(CH_3)_2N(CH_2)_{x-2}CH:CH_2$, zu gelangen. Die Verss. haben gezeigt, daß in allen vier in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fällen, also unabhängig von der Länge der die Stickstoffatome verbindenden Kohlenstoffkette, ungesättigte Amine entstehen, daß ihre Menge aber eine sehr verschiedene ist: sie ist relativ bedeutend in den höheren Reihen, so daß z. B. die Base $CH_2=CH(CH_2)_6N(CH_3)_2$ leicht in größerer Menge erhalten werden kann, sinkt aber umsomehr, je weiter man zu niedrigeren Verb. herabgeht.

Die so erhaltenen Ammoniumhydroxyde, $CH_2=CH(CH_2)_{x-2}N(CH_3)_3OH$, wurden nun bezüglich ihrer Spaltung untersucht. Während in den niederen Reihen das

Vorhandensein einer Doppelbindung in einem Alkylrest stark lockernd auf seine Haftfestigkeit im Ammoniumhydroxyd wirkt, zeigte sich, daß in den höheren Reihen mit zunehmender Entfernung der Doppelbindung vom Stickstoff ihr Einfluß immer mehr zurückgeht u. schließlich ganz aufhört. Während die niedrigeren Ammoniumhydroxyde vorwiegend im W., Trimethylamin und Diolefine zerfallen, wird in den höheren Reihen mehr ungesättigtes Amin und weniger KW-stoff erhalten.

Das Beobachtungsmaterial zeigt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß in den höheren Reihen der Zerfall eines Diammoniumhydroxyds in zwei getrennten Phasen verläuft, daß also z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ bei höherer Temp. nicht gleichzeitig an beiden Enden eine Veränderung erleidet, sondern erst an dem einen Ende unter Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und CH_3OH sowie von $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})-(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, H_2O und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ dissoziiert, und daß dann erst diese Spaltstücke weiter zerfallen. Das gilt aber nur dann, wenn die Ammoniumhydroxydgruppen eine genügende Entfernung im Molekül besitzen.

Die aus Diammoniumhydroxyden gebildeten ungesättigten Basen besitzen die Doppelbindung wohl zweifellos am Ende ihrer Kette. Nicht ganz so sicher ist dies bei den Diolefinen. Leider konnte diese Frage experimentell noch nicht entschieden werden. Merkwürdigerweise ist das stickstofffreie Spaltungsprod. des Hexamethyltrimethylendiammoniumhydroxyds, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_8-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, nicht Allen, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, sondern ein Gemenge sauerstoffhaltiger Verb., deren niedrigste, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, wahrscheinlich aus Allen und W. entstanden ist und ein Isomeres des Mesityloxyds von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : (\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_3$ darstellt. Dasselbe neigt sehr zu Kondensationen.

Experimenteller Teil. Versuche in der Dekanreihe. *Hexamethyldekamethylendiammoniumjodid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{J}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{J})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Aus 1,10-Dijoddekan mit Trimethylamin und A. Weiße Blättchen. Erweicht bei 228° . F. 231° ; swl. in k. A., zwl. in k. W. Das entsprechende *Diammoniumhydroxyd* bildet eine sirupöse M. Liefert bei der Dest. nur sehr wenig stickstofffreie Prodd. und ein Gemenge von Decylendimethylamin und Tetramethyldiaminodekan. — *Decylendimethylamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Leicht bewegliches, ziemlich beständiges Öl. Kp.₁₇ $118-120^\circ$; swl. in W. — Chloroplatinat. Klebrige M. — Pikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Orangefarbige Nadeln aus A. F. 137° ; zwl. in h. A. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NJ}$; zll. in A. F. $137-140^\circ$. Das entsprechende Hydroxyd liefert bei der Dest. hauptsächlich (ca. 75%) Decylendimethylamin. — *Tetramethyldiaminodekan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Beständiges Öl. Kp.₁₇ $157-158^\circ$; unl. in W. — Chloroplatinat. Rote Kryställchen aus W. F. 189° unter Zers.; ll. in h. W. — Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$; swl. in A. F. $139-140^\circ$.

Versuche in der Heptanreihe. *Hexamethylheptamethylendiammoniumhydroxyd*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_2)_7\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$. Das Bromid, $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Br}_2$, entsteht aus 1,7-Dibromheptan u. Trimethylamin in A. Weiße Blättchen. F. 245° ; ll. in h. A. Das Diammoniumhydroxyd bildet eine feste M. Liefert bei der Dest. nur wenig stickstofffreie Prodd. u. ein Gemenge von Heptenyldimethylamin u. Tetramethyldiaminoheptan. — *Heptenyldimethylamin*, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. In W. unl. Fl. Kp. $166-169^\circ$. — Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Zu Büscheln vereinigte gelbe Nadeln. F. 88° ; ll. in h. A. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NJ} = \text{CH}_2 : \text{CH}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. F. 120° ; sl. in A. Das Hydroxyd liefert bei der Dest. ca. 45% Heptenyldimethylamin. — *Tetramethyldiaminoheptan*, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Fast geruchlose, in W. unl. Fl. Kp. $225-230^\circ$. — Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. F. 136° ; swl. in A. — *Dijodmethylat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{J}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{NJ} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Glänzendes Krystallpulver aus A. Erweicht bei 240° . F. 242° ; wl. in A.

Versuche in der Pentanreihe. *Hexamethylpentamethylendiammoniumhydroxyd*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})$. Das Jodid entsteht aus Dijodpentan und

Trimethylamin. Das Diammoniumhydroxyd liefert bei der Dest. *Piperylen* und ein Gemenge von Tetramethyldiaminopentan u. Pentenyldimethylamin. — *Tetramethyldiaminopentan*, $C_9H_{22}N_2 = (CH_3)_2N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CH_3)_2$. Farblose Fl. Kp. 193—194°; unl. in W. — Chloroplatinat. Rotgelbes Krystallpulver. F. 218° unter Zers. — Pikrat, $C_9H_{22}N_2, 2C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F. 149°; swl. in A. — *Pentenyldimethylamin*, $CH_2 : CH(CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$. Ist in dem Vorlauf vom Kp. 110—190° enthalten. — *Jodmethylat*, $C_8H_{18}NJ = CH_2 : CH(CH_2)_3N(CH_3)_2$. J. F. 200°.

Versuche in der Propanreihe. *Hexamethyltrimethyldiammoniumhydroxyd*, $(CH_3)_3N(OH) \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_3OH$, liefert bei der Dest. neben großen Mengen Trimethylamin ein Gemenge von *Allyldimethylamin*, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, *Tetramethyldiaminopropan*, $(CH_3)_2N \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$, und ein kompliziertes Gemenge von nicht basischen Verb., aus denen nur ein *Keton*, $C_6H_{10}O$ (*Isomesityloxyd?*), aus der Fraktion vom Kp. 130—140° isoliert werden konnte. Angenehm riechendes, sehr veränderliches Öl, das nicht konstant siedet. Kp. ca. 135—145° unter Zers. Für dieses Keton nimmt Vf. unter Vorbehalt die Konstitution $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_2) \cdot CH_3$ an. — *Semicarbazon*, $C_6H_{10} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 192°. (LIEBIGS Ann. 386. 273—303. 16/1. 1912. [2/11. 1911.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Borsche, *Über die Reaktionsfähigkeit der Seitenketten in den kernnitrierten Homologen des Benzols*. Nach bisher unveröffentlichten Verss. reagiert im *1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol* nur eines der beiden der Theorie nach vollkommen gleichwertigen Chloratome glatt mit Natracetessigester. In gleicher Weise wie die Reaktionsfähigkeit kernständiger Halogenatome wird bekanntlich auch die Beweglichkeit von Wasserstoffen kernständiger Methylgruppen durch Nitrogruppen in o- oder p-Stellung erheblich gesteigert. Es sollte daher geprüft werden, ob z. B. im *4,6-Dinitro-m-xylol* mit Benzaldehyd eine oder beide Methylgruppen reagieren. Es ergab sich, daß hierbei vorwiegend die entsprechende Distyrylverb. entsteht; es schien also, als sei in den mehrfach nitrierten Polymethylbenzolen, anders wie bei den Polynitropolyhalogenbenzolen, die Reaktionsfähigkeit aller o,p-nitrierten Methylgruppen gleich und unabhängig voneinander. Das ist aber nicht der Fall, denn *Trinitromesitylen* u. *Trinitropseudocumol* reagierten überhaupt nicht mit Aldehyden. Die räumlichen Verhältnisse in der Umgebung der Methylgruppen können an dem Ausbleiben der Kondensation nicht Schuld tragen, denn auch *Dinitromesitylen*, in dem nur ein Methyl di-o-substituiert ist, verhält sich Aldehyden gegenüber vollkommen indifferent, während *2,4,6-Trinitrotoluol* und *2,4,6-Trinitro-m-xylol* mit Aldehyden normal reagieren. Die Kondensation erfolgt durchweg in der Toluolreihe glatter als in der Xylolreihe, so daß man vielleicht annehmen kann, daß durch Einführung weiterer Seitenketten in die Moleküle des Di- u. Trinitrotoluols, die ihre Struktur allmählich wieder der im Molekül des s-Trinitrobenzols vorhandenen Symmetrie annähert, auch die ungleichmäßige Verteilung der überschüssigen Affinität am Benzolkern mehr und mehr ausgeglichen wird.

Da nach anderen Beobachtungen die Reaktionsfähigkeit des Methyls im *2,4-Dinitrotoluol* bis zu einem gewissen Grade erhalten bleibt, wenn eine der beiden Nitrogruppen durch andere ungesättigte Radikale, wie Cyan, ersetzt wird, hat Vf. auch das bisher noch unbekannte *4-Cyan-6-nitro-m-xylol* untersucht. Dasselbe reagiert aber nur mit einer Methylgruppe, und auch mit dieser so wenig glatt, daß die Konstitution des Kondensationsprod. nicht bestimmt werden konnte. — *2,4-Dicyantoluol* läßt sich gar nicht mit aromatischen Aldehyden vereinigen. Die weitere Nitrierung des Dicyantoluols stößt auf Schwierigkeiten. Vf. hält übrigens die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch o- u. p-ständige Nitrogruppen bei den Methylgruppen für ihrem Wesen nach verschieden von der bei den Halogenatomen,

wenn auch beide auf den Affinitätsüberschuß an den Kernkohlenstoffatomen zurückgehen dürften. Alles in allem liegen die Verhältnisse bei den Halogen- u. Methyl-derivaten der o,p-nitrierten Aryle genau so wie bei den entsprechenden Verbb. der Acyle $R \cdot C(=O)-$. In beiden Fällen sind nur die Methyl-derivate durch eine erhöhte Beweglichkeit der reagierenden Atome ausgezeichnet. Die Reaktionsfähigkeit der Säurehalogenide wird dagegen ebenso wie die der Nitroarylhalogenide nicht durch losere Bindung des Halogens bedingt, sondern durch die Additionsfähigkeit der ungesättigten Systeme.

Experimentelles. 4,6-Dinitro-m-xylol. Darst. aus m-Xylol und Salpetersäure. Liefert mit Benzaldehyd und Piperidin neben wenig Styryldinitrotoluol hauptsächlich *1,3-Distyryl-4,6-dinitrobenzol*, $C_{22}H_{16}O_4N_2 = C_6H_3(NO_2)_2^{4,6}(CH:CH \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Dunkelgelbe Nadeln aus Eg. F. 186°. — Das *Styryldinitrotoluol*, $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_3(NO_2)_2^{4,6}(CH_3)(CH:CH \cdot C_6H_5)^8$, wurde nicht ganz rein erhalten. Dunkelgelbes Krystallpulver, sl. in Chlf., zll. in A. F. 145°. — *Distyryldinitrobenzoltetrabromid*, $C_{22}H_{16}O_4N_2Br_4 = C_6H_3(NO_2)_2^{4,6}(CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Weiße Nadelchen aus Chlf. + A. F. 207–208° unter Braunfärbung. — *1,3-Distyryl-4,6-diaminobenzol*, $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_3(NH_2)_2^{4,6}(CH:CH \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Aus der Dinitroverb. mit Zinnchlorür in Eg. + HCl. Hellgelbe, grün fluoreszierende Nadeln aus A. F. 204°, wl. in Ä., ll. in A. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln. — *Distyryldibenzoyldiaminobenzol*, $C_{36}H_{28}O_2N_2 = C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2^{4,6}(CH:CH \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Weiße Nadelchen aus Pyridin. Bis 275° unverändert, unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Dibenzaldistyryldiaminobenzol*, $C_{36}H_{28}N_2 = C_6H_3(N:CH \cdot C_6H_5)_2^{4,6}(CH:CH \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Dunkelgelbe Nadelchen aus Chlf. + A. F. 238–239°, ll. in Chlf. — *1,3-Diphenäthyl-4,6-diaminobenzol*, $C_6H_3(NH_2)_2^{4,6}(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Aus Distyryldiaminobenzol durch Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium. Die Base kristallisiert schlecht. — Hydrochlorid. Farblose Spieße aus Salzsäure. — *Diphenäthylacetylldiaminobenzol*, $C_{26}H_{28}O_2N_2 = C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2^{4,6}(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Farblose derbe Prismen aus verd. A. F. 224°. — *Diphenäthyl-dibenzoyldiaminobenzol*, $C_{26}H_{28}O_2N_2 = C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2^{4,6}(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 273°.

2,4-Dinitroäthylbenzol, $C_8H_8O_2N_2$. Darst. Aus Äthylbenzol in konz. H_2SO_4 mit $HNO_3 + H_2SO_4$. Gelbes, zähes Öl. Kp.₁₁ 168–170°. Konnte nicht mit Benzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd kondensiert werden.

4-Cyan-6-nitro-m-xylol (?), $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(CN)(NO_2)^6$. Aus 4-Cyan-m-xylol und k. HNO_3 . Derbe gelbliche Prismen aus A., zwl. in A. F. 107–108°. Daneben entsteht bei der Nitrierung von 4-Cyan-m-xylol *4-Cyan-2-nitro-m-xylol (?)*, $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(CN)(NO_2)^2$. Weiße Nadeln aus A., zll. in A. F. 120 bis 121°. — 4-Cyan-6-nitro-m-xylol liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd und Piperidin *3-Methyl-4-cyan-6-nitrostilben (?)*, $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_2(CH:CH \cdot C_6H_5)(CH_3)(CN)(NO_2)^6$. Dunkelgelbe Nadelchen aus Eg. F. 183–184°.

2,4-Dicyantoluol, $C_8H_6N_2 = C_6H_3(CH_3)(CN)_2^{2,4}$. Aus 4-Cyan-2-aminotoluol durch Diazotierung. Weiße Nadelchen aus verd. A. F. 144–145°. Konnte weder mit Benzaldehyd und Piperidin kondensiert, noch weiter nitriert werden.

2,4,6-Trinitro-m-xylol läßt sich leicht mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde bei Ggw. von Piperidin kondensieren. Es liefert mit Benzaldehyd und Piperidin *1,3-Distyryl-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_{22}H_{15}O_6N_3 = C_6H(CH:CH \cdot C_6H_5)_2^{1,3}(NO_2)_3^{2,4,6}$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 147–148°, wl. in A., ll. in Chlf. Addiert kein Brom. — *1,3-Di-p-methoxystyryl-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_{24}H_{19}O_8N_3 = C_6H(CH:CH \cdot C_6H_4OCH_3)_2^{1,3}(NO_2)_3^{2,4,6}$. Aus Trinitro-m-xylol u. Anisaldehyd mit Piperidin. Rotbraune Nadeln aus Eg. F. 155°. — *1,3-Di-p-nitrostyryl-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_{22}H_{13}O_{10}N_5 = C_6H(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2^{1,3}(NO_2)_3^{2,4,6}$. Aus Trinitro-m-xylol und p-Nitrobenzaldehyd mit Piperidin. Bräunliche Spieße aus Aceton + A. F. 268° unter Zers. — *Dinitro-*

mesitylen, Trinitromesitylen und Trinitropseudocumol reagierten nicht mit Benzaldehyd und Piperidin. (LIEBIGS Ann. 386. 351—73. 16/1. 1912. [26/11. 1911.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Ralph Cuthbert Snowdon, *Die elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol*. Es werden die bisher bekannten chemischen und elektrochemischen Methoden der Reduktion des Nitrobenzols zu Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin, Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Benzidin, Anilin, p-Aminophenol und Emeraldin eingehend erörtert und miteinander verglichen. Die vom Vf. angestellten Verss. bezweckten die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols zum Anilin ohne Benutzung einer porösen Zelle oder einer Platinanode. Es ergab sich, daß diese Reduktion mit Erfolg in einer Ferrochloridlg. bei 100° zwischen Eisenelektroden ausgeführt werden kann. Bei einer Stromdichte vom 15 Amp./dem² sind dazu nur 2,2 V erforderlich. Wenn die Lsgg. gut gerührt werden, so reagieren die Eisenelektroden mit dem Nitrobenzol und der Ferrochloridlg. bei 100° auch chemisch. Die Ggw. eines Fe-Salzes, vor allem von FeCl₂, scheint für den Vorgang wesentlich zu sein. Das Maß der Korrosion des Eisens hängt von der Konzentration des Fe-Salzes ab, ist ihr aber nicht proportional. Dabei bleibt diese Konzentration während der Rk. unverändert. Die katalytische Wrkg. des FeCl₂ beruht wahrscheinlich auf seiner reduzierenden Eigenschaft und ferner darauf, daß es das Eisen abhält, passiv zu werden. Nitrobenzol wird bei 100° durch alkal. Na₂S, Fe(OH)₂ u. Na₃AsO₃ reduziert, nicht aber durch alkal. K₄Fe(CN)₆-Lsgg. Mit Na₂S-Lsgg. kann eine Ausbeute von 92—97% Anilin, mit Fe(OH)₂ eine solche von 60—80% erhalten werden. Mit Natriumarsenit entsteht hauptsächlich Azoxybenzol in einer Ausbeute von 90%. Es wird dann theoretisch darzulegen versucht, daß man verschiedene Reduktionsprodd. erhalten kann, je nachdem man Nitrobenzol zu einem Gemisch von Alkali und Reduktionsmittel, oder Alkali zu einem Gemisch von Nitrobenzol und Reduktionsmittel, oder schließlich das Reduktionsmittel zu einem Gemisch von Alkali und Nitrobenzol hinzufügt. Auf experimentellem Wege wurde aber stets dasselbe Ergebnis mit Ferrosulfat erhalten, als Nitrobenzol zu Alkali und Fe(OH)₂ oder Alkali zu Nitrobenzol und Ferrosulfat gegeben wurde. In allen Fällen ist die Ausbeute an Azobenzol sehr klein, im Gegensatz zu dem, was die elektrochemischen Verss. erwarten ließen. (Journ. of Physical Chem. 15. 797—844. Dez. 1911. CORNELL Univ.)

MEYER.

C. Loring Jackson und H. E. Bigelow, *1,3,5-Trijod-2-brom-4,6-dinitrobenzol und einige von dessen Derivaten*. ROBINSON und JACKSON (Amer. Chem. Journ. 11. 93) fanden, daß Tribromdinitrobenzol durch Natriummalonester unter Ersatz von 1 Br-Atom durch H und eines zweiten Br-Atoms durch den Malonesterrest in Bromdinitrophenylmalonester überführt wird. Auch bei späteren Unterss. wurde wiederholt ein Ersatz von Halogenatomen durch H beobachtet. Bei den vorliegenden Unterss. des 1,3,5-Trijod-2-brom-4,6-dinitrobenzols, C₆J₃Br(NO₂)₂, wurde gefunden, daß bei der Einw. von Natriummalonester in der Kälte die Verb. C₆HJ₂Br(NO₂)₂ neben Acetylentetracarbonsäureester, C₂H₂(CO₂C₂H₅)₄, entsteht, während in der Wärme der substituierte Malonester, C₆HJBr(NO₂)₂CH(CO₂C₂H₅)₂, gebildet wird. Die B. von Acetylentetracarbonester bei dieser Rk. erklären Vff. durch die Annahme, daß Natriummalonester in der Enolform, CH:(CONaOC₂H₅)·(CO₂C₂H₅), reagiert und J und —C₆J₂Br(NO₂)₂ an die doppelte Bindung addiert unter B. einer Verbindung C₂H₅CO₂·CHJ·C(OC₂H₅)₂(ONa)[C₆J₂Br(NO₂)₂], die beim Ansäuern in C₆HJ₂Br(NO₂)₂ und Jodmalonester gespalten wird. Letzterer reagiert mit überschüssigem Natriummalonester unter B. von Acetylentetracarbonsäureester.

Nach den Verss. der Vff. hat Chlor die geringste Tendenz, durch H ersetzt zu werden, Br wird ebenso leicht durch H, wie durch den Malonesterrest ersetzt, und

Jod leichter durch H, als durch den Malonesterrest. Die Tendenz zur H-Substitution steigt demnach in dem Maße, wie die Acidität des Elementes abnimmt.

Durch Natriumäthylat wird 1,3,5-Trijod-2-brom-4,6-dinitrobenzol in 1,3,5-Trijod-2-brom-6-nitro-4-phenetol, durch Natriummethylat in das entsprechende Anisol übergeführt. Bei der Einw. von Zinnchlorür bleibt die Dinitroverb. unverändert, bei der Reduktion mit Zn u. Essigsäure dagegen werden die 3 J-Atome durch H ersetzt, u. es entsteht 2-Brom-4,6-diaminobenzol. 1,3,5-Trijod-2-bromphenylendiamin konnte aus Trijodbromdinitrobenzol durch Reduktion mittels Ferrohydroxyd erhalten werden. Die Basizität dieses Diamins ist so gering, daß das Hydrochlorid schon bei 100° zers. wird. 1,3,5-Trijod-2-brom-6-nitro-4-phenetol wird durch Zn u. Essigsäure zu *m*-Aminophenol reduziert. Die Reduktion ist demnach vollständiger, als beim Dinitroprod., da auch das Br-Atom entfernt wird. Die Reduktionsverss. wurden auch auf einige verwandte Jodverb. ausgedehnt. Aus dem 1,3,5-Trijoddinitrobenzol werden durch Zn u. Eg. ca. 81% des Jods entfernt, während aus Trijodanilin durch Sn u. HCl überhaupt kein Jod, durch Zn u. Eg. nur eine Spur entfernt wird. Das entsprechende Tribromanilin dagegen wird nach JACKSON u. CALVERT (Amer. Chem. Journ. 18. 468; C. 96. II. 242) durch Sn u. HCl in einigen Stdn. in Dibromanilin übergeführt. Aus 1,3,5-Trijod-2-brombenzol spaltet Zn u. Eg. die beiden J-Atome in *o*-Stellung zum Br ab, so daß *p*-Jodbrombenzol entsteht.

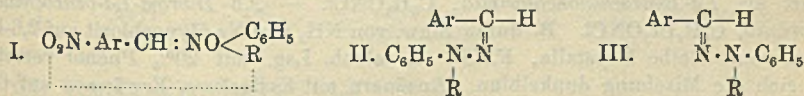
Natriumäthylat wirkt auf 1,3,5-Trijodbenzol überhaupt nicht, auf 1,3,5-Trijod-2-brombenzol nur sehr langsam ein. Dasselbe Reagens veranlaßt im Trichlor-3-brombenzol die Substitution von Br durch H mit ziemlicher Leichtigkeit (JACKSON, GAZZOLO, Amer. Chem. Journ. 22. 50; C. 99. II. 371), weniger leicht im 1,2,3,5-Tetrabrombenzol (JACKSON, CALVERT, Amer. Chem. Journ. 18. 298; C. 96. I. 1162). Chlor in 1,3,5-Stellung scheint demnach den größten, Br einen geringeren, J den geringsten fördernden Einfluß auf die Abspaltung von Br aus dem Benzolring auszuüben.

Experimentelles. Um Trijodanilin nach der MICHAEL-NORTONSchen Methode frei von braunen Verunreinigungen (vgl. JACKSON, LANGMAID, Amer. Chem. Journ. 29. 300; C. 1904. II. 1384) zu erhalten, muß von Trichlorid freies Jodchlorid verwendet werden. Zu diesem Zweck behandelt man 42 g Jod unter häufigem Schütteln mit einem schnellen Cl-Strom, bis sich die gelben Krystalle des Trichlorids beim Schütteln nicht mehr lösen. Das Gemisch wird dann 10 Min. lang auf dem Dampfbad gelinde erwärmt u. das zurückbleibende Monochlorid bei 60° durch einen Luftstrom in eine Lsg. von 10 g frisch destilliertem Anilin in 500 cem konz. HCl und 7 l W. eingeleitet. Durch Diazotieren in HBr-haltigem Eg. führt man das so dargestellte Trijodanilin in 1,3,5-Trijod-2-brombenzol, $C_6H_2J_3Br$, über, das aus reinem Trijodanilin in einer Ausbeute von 93% der Theorie erhalten wird. Hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 146°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., PAe., Amylalkohol, l. in h., wl. in k. A., wl. in h., fast unl. in k. Eg. Wird durch Mineralsäuren oder NaOH auch beim Erwärmen nicht verändert. Wird braunes, unreines Trijodanilin bei der Diazork. verwendet, so erhält man nur wenig Trijodbrombenzol, dessen F., durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Bzl. + Chlf., nicht über 139° gesteigert werden kann. Aus den Bzl.-Chlf.-Mutterlaugen scheidet sich in geringer Menge eine fast weiße Verb., F. 82°, aus 1,3,5-Trijod-2-brom-4,6-dinitrobenzol, $C_6J_2Br(NO_2)_2$, erhält man, wenn man nicht unterhalb 139° schm. Trijodbrombenzol mehrere Stdn. lang mit rauchender HNO_3 (D. 1,51) erhitzt und das Gemisch dann in W. gießt. Weiße, zuweilen 1 cm lange Nadeln (aus A. + Bzl.), F. 292°, ll. in Aceton, h. Bzl., Chlf., wl. in h., fast unl. in k. A., etwas leichter l. in Ä., wl. in h. Eg. Wird durch Mineralsäuren u. durch NaOH auch beim Erwärmen nicht verändert. Bei Verwendung von unreinem Trijodbrombenzol wurde als Nebenprod. Trijoddibromnitrobenzol, $C_6Br_2J_2(NO_2)$ erhalten. Weiße, hexagonale Prismen oder Nadeln, F. 256—260° unter Schwärzung, sl. in

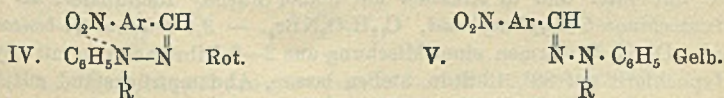
Ä., Aceton, Chlf., Bzl., wl. in A., fast unl. in k. Eg. Wird durch Mineralsäuren, durch NaOH, sowie durch Natriummalonester nicht verändert. — *1,3-Dijod-2-brom-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2Br(NO_2)_2$, aus Trijodbromdinitrobenzol durch Einw. von Natriummalonester in der Kälte, strohgelbe, bis $\frac{1}{2}$ cm lange Nadeln mit abgestumpften Enden (aus A.), F. 187° , ll. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl., h. A., fast unl. in k. A., wl. in h., fast unl. in k. Lg. Beim Erhitzen mit Natriummalonester in trockenem Bzl. geht es in *1-Jod-2-brom-4,6-dinitrophenyl-3-malonsäureäthylester*, $C_6H_2Br(NO_2)_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, über, der aus Trijodbromdinitrobenzol und Natriummalonester direkt beim Erwärmen entsteht. Wird zuerst als Öl erhalten, das erst nach mehrmonatlichem Stehen krystallisiert. Gedrungene, citronengelbe Krystalle (aus A.), F. 107° , ll. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl., niedrigsd. Lg., l. in h., wl. in k. A., fast unl. in hochsd. Lg. NaOH führt den Ester in ein blutrotes, l. Salz über. — Aus den alkoh. Mutterlaugen des Dijodbromdinitrobenzols kann der bei der Einw. von Natriummalonester auf Trijodbromnitrobenzol als Nebenprodukt entstehende *Acetylentetracarbonsäureester*, $C_2H_2(CO_2C_2H_5)_4$, isoliert werden. F. 75° . — *1,3,5-Trijod-2-brom-6-nitrophenetol*, $C_6H_3Br(NO_2)(OC_2H_5)$, aus Trijodbromdinitrobenzol und $NaOC_2H_5$ in trockenem Bzl., hellrosafarbige, flache Nadeln mit scharfen Spitzen, die das Aussehen und den Glanz von Asbest zeigen (aus A.), zu handelförmigen Gruppen vereinigte Nadeln (aus Methylalkohol oder Lg.), F. 148° , l. in Ä., Aceton, Chlf., mäßig l. in h., fast unl. in k. A., l. in h., swl. in kg. Eg., mäßig l. in Methylalkohol, Bzl., Lg. — *1,3,5-Trijod-2-brom-6-nitroanisol*, $C_6H_3Br(NO_2)OCH_3$, aus Trijodbromdinitrobenzol und Natriummethylat in trockenem Bzl., schwach gelbliche Nadeln (aus A. + Bzl.), F. 163° , ll. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl., l. in h., fast unl. in k. A. — *1,3,5-Trijod-2-brom-4,6-diaminobenzol*, $C_6H_3Br(NH_2)_2$; aus Trijodbromdinitrobenzol und der 5-fachen, zur völligen Reduktion erforderlichen Menge von NaOH-freiem $Fe(OH)_2$ in A.; kurze, ziemlich dicke, grauweiße Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 187° , l. in Ä., Chlf., Bzl., ll. in h., wl. in k. A. Die Ausbeute ist gering, weil das Ferroferrihydroxyd die organische Substanz zurückhält. Hydrochlorid, $C_6H_3Br(NH_2)(NH_2Cl)$. (Amer. Chem. Journ. 46. 549—74. Dez. 1911. Chem. Lab. of HARVARD Univ.)

ALEXANDER.

B. Ciusa, Nitroderivate und Nitrohydrazone. (Vgl. S. 404.) Wie die Nitroaniline nach HANTSCH in verschiedenen gefärbten Modifikationen existieren, bestehen auch die Hydrazone der aromatischen Nitroaldehyde im allgemeinen in einer roten, gelben oder orangenen Form, ohne daß diese verschiedenen Färbungen stets einer verschiedenen Stellung der Nitrogruppe zugeschrieben werden können. Analog dem Vorgange von HANTSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1651. 1662. 2512; C. 1910. II. 3. 1461. 1462; HANTSCH und MEISENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 95; C. 1910. I. 623, sowie HANTSCH u. ROBERTSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 106; C. 1910. I. 624) ist nach Vf. bei einem Nitrohydrazone der Formel $O_2N \cdot Ar \cdot CH$



Antihydrazone (labile Form). Synhydrazone (stabile Form).



$CH : N \cdot N(C_6H_5)R$ das V. von 2 Chromisomeren in der Weise zu erklären, daß das Nitrohydrazone ein inneres Additionsprod. nach dem Schema I. zu bilden vermag.

Die Hydrazone, die eine doppelte Bindung C : N enthalten, können nach der Theorie von HANTZSCH-WERNER in 2 stereoisomeren Formen (II. und III.) bestehen. Der roten Form (der inneren Additionsverb.) kommt die malenoide (IV.), der gelben die fumaroide Formel (V.) zu.

Damit im Einklang steht, daß die Hydrazone, Phenyl- und Methylphenylhydrazone des *o*-Nitrobenzaldehyds nur in einer roten Form beständig sind. Wenig dissoziierende Lösungsmittel, wie z. B. Bzl. u. Chlf., begünstigen dementsprechend auch den Übergang der gelben Form des *m*-Nitrobenzalphenylmethylhydrazins in die rote (innere Additionsverb.), während das stärker dissoziierende Lösungsmittel, der A., den Übergang in die gelbe Form begünstigt. Die Ursache dieser *Chromisomerie* wäre also gleichzeitig geometrische und Valenzisomerie. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 578—83. 19/11. 1911. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

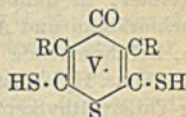
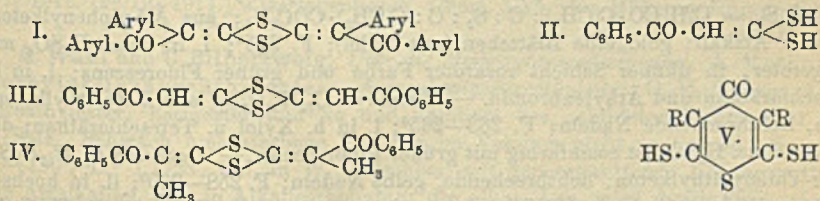
H. Duval, *Molekularrefraktion der Azoverbindungen*. (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 29.) Nachzutragen ist folgendes: *o*-Benzolazobenzoensäuremethylester, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, aus dem Ag-Salz und CH_3J in Ggw. von Ä. im Kochsalzbade, rote Krystalle, F. 56°, l. in A. u. Ä., weniger in Lg., entwickelt beim Krystallisieren, sei es aus geschmolzenen Zustände oder aus konz. Lsg., funkenähnliche, leuchtende Strahlen, zeigen außerdem Triboluminescenz. — *o*-Benzolazobenzoensäureäthylester, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, rote Fl., Kp.₁₃ 206—210°. — *o*-Benzolazobenzoensäurepropylester, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, rote Fl., Kp.₁₀ 210—215°. — *m*-Benzolazobenzoensäuremethylester, aus dem Säurechlorid und CH_3OH , orangefarbene Krystalle, F. 59°, Kp.₁₂ 209°. — *m*-Benzolazobenzoensäureäthylester, orangefarbene Krystalle, F. 36°, Kp.₃₈ 248°. — *m*-Benzolazobenzoensäurepropylester, aus dem Säurechlorid und Propylalkohol, aber in Ggw. von Pyridin, rote Krystalle, F. 23°, Kp.₁₇ 234°, ll. in den organischen Lösungsmitteln. — *p*-Benzolazobenzoensäurepropylester, aus dem Ag-Salz oder dem Säurechlorid wie oben, rote Krystalle, F. 64°, im Vakuum nicht destillierbar, ll. in den üblichen Lösungsmitteln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 17—21. 5/1. 54—61. 20/1.)
DÜSTERBEHN.

N. Tarugi und F. Lenci, *Einige Farbreaktionen*. Bei der Einw. von Hypochlorit auf organische Substanzen, welche die Gruppe NH_2 oder $>NH$ enthalten, haben Vf. stets Körper erhalten, welche durch intensive Farbstoffbildung ausgezeichnet sind. Solche Körper wurden alle ähnlich wie folgt erhalten: 10,8 g Chinon werden in 100 ccm W. suspendiert und 200 ccm Na-Hypochloritlsg. sowie 200 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NH_3 zugegeben. Erwärmen mit etwas Chlorzink $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade, sodann 12 Stdn. stehen lassen. Abdampfen auf dem Wasserbade, Rückstand mit absol. A. ausziehen, Lsg. abdampfen und Rückstand aus Ä. umkrystallisieren. Gelbe Krystalle, F. 85°. Gibt mit Phenol-Na starke Blaufärbung. Identifiziert als 1,4-Benzochinonchlorimid, C_6H_4ONCl . — 2,6-Dibrom-1,4-benzochinon-4-chlorimid, $C_6H_2Br_2ONCl$. B. durch Einw. von NH_3 und Na-Hypochlorit auf 2,6-Dibromchinon. Gelbe Krystalle, F. 78°. In alkoh. Lsg. mit 20% Phenol versetzt, färbt sich die Mischung dunkelblau. Ansäuern mit Essigsäure, Erwärmen auf 60°. Ausscheidung von metallisch glänzenden Blättchen, wl. in W., l. in A. und Ä., in Essigsäure mit roter und in Alkalien mit blauer Farbe. Identifiziert als 3,5-Dibrom-1,4-benzochinon-5-oxyphenylimid, $C_{12}H_7O_2NBr_2$. — 2,6-Dibrom-1,4-benzochinon-4-chlorimid. Durch Erwärmen einer Mischung aus 2—6-Dibromchinon mit Glykokoll und Na-Hypochlorit auf 80°, 13 Stdn. stehen lassen, Abdampfrückstand mit A. ausziehen und aus Ä. umkrystallisieren. Läßt sich ebenfalls in 3,5-Dibrom-1,4-benzochinon-4-oxyphenylimid überführen.

Die Farbstoffbildung ist der Gruppe NH_2 oder $=NH$ oder $N=N$ eigen, jedoch

nur bei aromatischen Verbb., aber auch die Nitrogruppe, Cyanwasserstoff, Cyansäure, Rhodan geben beim Behandeln mit Hypochlorit und Phenol blaufärbte Lsgg. Vff. bauen hierauf eine Farbrk. auf zum Nachweis der genannten Gruppen: 0,5 g der zu untersuchenden Substanz werden mit einem Überschuß von Phenol in einem Reagensglase tropfenweise mit einer Na-Hypochloritlg. übergossen, die ca. 3% wirksames Cl enthält, und deren Alkalinität einem Gehalt von 4% NaOH entspricht. Die Rk. geht schon in der Kälte vor sich, in dem Momente kann man eine Erwärmung der Lsg. beobachten. Der Körper enthält die Gruppe NH_2 . Tritt keine Färbung ein, vermutet man aber doch die Gruppe $>\text{NH}$, so wird mit H_2SO_4 vorsichtig angesäuert u. wiederum Hypochlorit zugefügt. Alsdann wird tiefe Blaufärbung eintreten. (Boll. Chim. Farm. 50. 907—10. Dez. 1911.) GRIMME.

C. Kelber und A. Schwarz, *Die Konstitution der Desaurine*. Die von VIKTOR MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 353; C. 88. 372) aufgestellte Formel (I.) für die Konstitution der Desaurine, erhalten aus CS_2 , Ätzkali und Ketonen des Typus $\text{Aryl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Aryl}$, ist noch nicht bewiesen. Aus Acetophenon entsteht nach KELBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1252; C. 1910. I. 2099) ein Körper der Konstitution II., der als Phenyl- $[\beta,\beta\text{-dimercaptovinyl}]$ -keton zu betrachten ist und die tautomere Form der Benzoylcarbithioessigsäure vorstellt. Aus 2 Mol. der Verb. II. könnte durch Austritt von 2 Mol. H_2S eine solche der Konstitution I. entstehen, in welcher 2 Aryle durch 2 H-Atome ersetzt sind (Formel III.). Da die Konstitution des Körpers II. sichergestellt ist, so wäre seine Überführung in ein Desaurin eine Synthese dieser Körper und damit ein Beweis ihrer Konstitution. Den Vff. ist es gelungen, durch Anwendung der Ester der Verb. II. das gesuchte Desaurin in befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Erhitzt man die Dibenzoylverb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{S}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ kurze Zeit für sich auf $200\text{--}210^\circ$ oder in geeigneten Lösungsmitteln, so krystallisiert beim Erkalten Desaurin aus. Nebenbei entsteht wohl Benzoylsulfid, das bei der Dest. des Rückstandes mit Wasserdampf in H_2S und Benzoesäure zerfällt. Unter gewissen Bedingungen, besonders beim Erhitzen für sich, werden aus der Dibenzoylverb. neben dem Desaurin Kohlenoxysulfid und Benzophenon gebildet. Das Desaurin entsteht auch (neben PbS) beim Erhitzen des Bleisalzes der Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OS}_2$ (II.) mit Xylol, ebenso beim Erhitzen in hochsd. Lösungsmitteln des Quecksilbersalzes der Verb., welches nach dem Analysenbefund entweder ein Mercurisalz der Benzoylcarbithioessigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CS}_2)_2\text{Hg}$, oder aber das saure Salz des Phenyl- $[\beta,\beta\text{-dimercaptovinyl}]$ -ketons vorstellt; ferner aus dem alkalilöslichen Urethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, des Dimercaptovinylketons, doch sind hier die Ausbeuten wenig befriedigend. — Aus dem Tolyll- $[\beta,\beta\text{-dimercaptovinyl}]$ -keton, sowie aus der Thienylverb. läßt sich ebenfalls durch Erwärmen der Dibenzoylverb. ein Desaurin herstellen.



Die aus Äthylarylketonen erhaltlichen Desaurine unterscheiden sich von den von VIKTOR MEYER hergestellten dadurch, daß an Stelle zweier Aryle Alphyle treten. Hier gelang es bisher nicht, die äußerst zersetzlichen Zwischenprodd. zu isolieren. Die Desaurine selbst schließen sich in ihren Eigenschaften eng an die

aus Methylarylketonen erhaltenen an. Die Molekulargröße des aus Äthylphenylketon erhaltenen Desaurins steht im Einklang mit der Formel IV. Sowohl die V. MEYERSCHEN Desaurine, wie die aus Methyl- und Äthylarylketonen erhaltenen zeigen, in konz. H_2SO_4 gel., ähnliche Absorption, die sich fast durchweg vom Orange, Grün bis inklusive Blau erstreckt.

Bei Einw. von CS_2 und Ätzkali auf Ketone entstehen also folgende Verb.: 1. Ketone der Konstitution $\text{Aryl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Aryl}$ geben Desaurine vom Typus I; Zwischenprodd. lassen sich hier nicht isolieren; 2. Ketone der Konstitution $\text{Aryl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Alphyl}$ geben Desaurine der Formel IV.; Zwischenprodd. waren wegen der Zersetzlichkeit nicht zu isolieren; 3. Ketone $\text{Aryl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ geben Verb. der Konstitution II., die sich ziemlich glatt in Desaurine vom Typus III. überführen lassen; 4. Ketone der Konstitution $\text{RCH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{R}$ liefern Dithiole substituierter Thio- γ -pyrone (V.; vgl. APITZSCH u. KELBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1259; C. 1910. I. 2100).

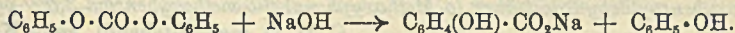
Experimenteller Teil. *Desaurin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (vgl. III.); entsteht durch Erhitzen des Phenyl- $[\beta,\beta\text{-dimercaptovinyl}]$ -ketons bei 100° nach 1 Stde.; aus der Benzoylverb. desselben, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}_2$, beim Erhitzen in Acetophenon oder Benzoesäureäthylester nach 10–20 Sek. oder beim Eintauchen der Dibenzoylverb. in ein auf 210° vorgewärmtes Bad; aus dem Bleisalz, $\text{Pb}\cdot\text{C}_6\text{H}_6\text{OS}_2$ (das aus dem Phenyl- $[\beta,\beta\text{-dimercaptovinyl}]$ -keton in A. und wss. Bleiacetat dargestellt wird; schweres, rotbraunes Pulver, durch Erhitzen in Xylol etc.; aus dem Hg-Salz, $\text{Hg}\cdot\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4$ (aus der Verb. $\text{C}_6\text{H}_6\text{OS}_2$ in A. und HgCl_2 in A. dargestellt; orangegelbe Nadeln; färben sich zwischen 130 und 140° dunkel und schm. unter Zers. bei $185\text{--}190^\circ$); l. in hochsd. Lösungsmitteln; aus dem Thiourethan, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}$ (dargestellt in Bzl. mit Phenylisocyanat); dünne, ll. Nd.; F. 94° unter Zers.), durch Erwärmen.

Desaurin aus Acetophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (III.); gelbe, rechtwinklige Prismen (aus Äthylenbromid); Zersetzungspunkt $212\text{--}214^\circ$; l. in h. Xylol, Toluol, Tetrachloräthan und Benzoesäureäthylester; konz. H_2SO_4 löst orangerot, in dünner Schicht rosa mit grüner Fluoreszenz; die Lsg. zeigt starke Absorption im Grün und Blau von der grünen Tl- bis zur blauen Sr-Linie. — *Desaurin* $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_4$; aus Thienyl- $[\beta,\beta\text{-dimercaptovinyl}]$ -keton bei 100° nach 1 Stde.; aus der Dibenzoylverb. desselben bei kurzem Erhitzen bis zum Kp. oder beim Einbringen in ein auf 210° erhitztes Bad; aus seinem Hg-Salz, $\text{Hg}\cdot\text{C}_7\text{H}_4\text{OS}_3$, beim Erwärmen mit hochsd. Lösungsmitteln; aus dem Thiourethan des Thienyl- $[\beta,\beta\text{-dimercaptovinyl}]$ -ketons, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}_3$ (ll. Krystalle, zers. sich über 80°), durch vorsichtiges Erhitzen. — *Desaurin aus Methyl- α -thienylketon*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_4 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}:\text{S}_2:\text{C}:\text{CHCO}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$; moosartige Gebilde von gelben Nadeln (aus Äthylenbromid); zers. sich nach Dunkel-färbung über 260° ; l. in h. Toluol, Xylol, Tetrachloräthan etc.; l. in konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe u. grüner Fluoreszenz; die Lsg. zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün.

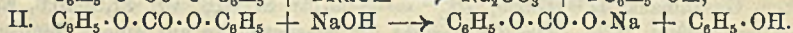
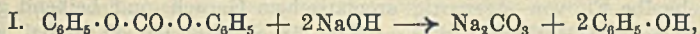
B. Desaurine vom Typus IV. aus Äthylarylketonen. *Desaurin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{C}_8\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}:\text{S}_2:\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$; aus Äthylphenylketon, CS_2 und Ätzkali; goldgelbe Blättchen (aus Xylol); F. 225° ; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter, in dünner Schicht rosaroter Farbe und grüner Fluoreszenz; l. in h. Tetrachloräthan und Äthylenbromid. — *Desaurin* $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$; aus Tolyläthylketon; gelbe, lichtbrechende Nadeln; F. $263\text{--}265^\circ$; l. in h. Xylol u. Tetrachloräthan; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist eosin-farbig mit grüner Fluoreszenz. — *Desaurin* $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_4$; aus α -Thienyläthylketon; lichtbrechende, gelbe Nadeln; F. $258\text{--}260^\circ$; ll. in hochsd. Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 tiefrot u. fluorescierend. — *Desaurin* $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$; aus β -Naphthyläthylketon; gelbe Blättchen; F. 264° ; zers. sich bei $268\text{--}269^\circ$; l. in h. Tetrachloräthan, Xylol und Benzoesäureäthylester; l. in konz. H_2SO_4 tiefviolett ohne Fluoreszenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 137–47. 25/1. [5/1.] Pharm.-chem. Inst. Univ. Erlangen.)

BLOCH.

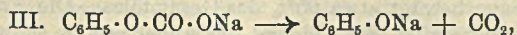
C. H. Sluiter, *Das Phenylnatriumcarbonat als Zwischenprodukt der Kolbeschen Salicylsäuresynthese*. Die Annahme, daß Phenylnatriumcarbonat im Rohr bei 120° sich unmittelbar in Natriumsalicylat umlagert, haben LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 386; C. 1905. I. 677) und TIEMSTRA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1375; C. 1905. I. 1465) bestritten. Die Ergebnisse, die MOLL VAN CHARANTE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 58; C. 1908. I. 728) beim Erhitzen von Phenylnatriumcarbonat im Rohr auf 100° erhalten hat, deuten auf eine verwickelte Rk. Für die Lsg. des Problems scheint es zweckmäßig, eine Rk. zu wählen, bei der man das *Phenylnatriumcarbonat* oberhalb 100° intermediär entstehen läßt und alsdann die Umwandlungsprodd. analysiert. Eine derartige Rk. ist die *B. von Na-Salicylat* aus *Diphenylcarbonat* und NaOH:



Der Vf. hat die Rk. (vgl. HENTSCHEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 27. 43) bei 160° im Stickstoffstrom ausgeführt und bei der genauen Analyse der Umwandlungsprodd. neben den oben genannten Körpern freie Kohlensäure, Na-Phenolat und Na₂CO₃ erhalten, während ein Teil des Diphenylcarbonats unverändert geblieben war. CO₂ und Na-Phenolat entstehen offenbar durch teilweise Zers. des intermediär gebildeten Phenylnatriumcarbonats, das sich zum anderen Teil in Na-Salicylat umlagert. Daß das letztere Salz hier durch Einschlebung von CO₂ in Na-Phenolat entstanden sei, ist nicht anzunehmen, da die gesamte CO₂ in 2—3 Minuten mit dem Stickstoff fortgeführt wird, so daß die Konzentration an diesen Körpern sehr gering ist. Das Natriumcarbonat muß entstanden sein bei der Einw. von 2 Mol. NaOH auf 1 Mol. Diphenylcarbonat unter B. von 2 Mol. Phenol. Auch hier ist durch geringe Konzentration von CO₂ keine nennenswerte B. von Na₂CO₃ aus dem absolut trockenen NaOH in 2—3 Minuten anzunehmen. Gleichzeitig ist hiermit erklärt, daß ein Teil des Diphenylcarbonats unverändert bleibt. Es liegen also folgende zwei Rkk. des Diphenylcarbonats vor:



Das nach II. gebildete Phenylnatriumcarbonat setzt sich in folgender Weise um:

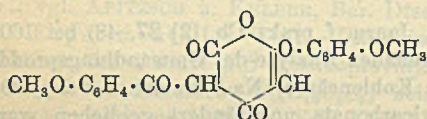


Aus der Analyse des erhaltenen Gemenges ergibt sich, daß Phenylnatriumcarbonat bei 160° unter atmosphärischem Druck sich zu ca. 60% nach III. zers. und zu 40% nach IV. umlagert. Phenylnatriumcarbonat kann ein Zwischenprod. der KOLBESchen Salicylsäuresynthese sein. — *Diphenylcarbonat*. F. 78,2—78,4°; D.¹⁴ 1,272 (fest); D.¹⁰⁰ 1,102 (geschmolzen). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 59—62. 15/1. 1912. [22/12. 1911.] s'Hertogenbosch. Chem. Lab. der Höheren Bürgerschule.) SCHMIDT.

A. Wahl und C. Silberzweig, *Über die Methoxybenzoylessigester*. I. Methoxybenzoylessigsäureäthylester. *Anisoylessigsäureäthylester*, C₁₂H₁₄O₄, Methoxybenzoylessigsäureäthylester, Essigester und Na und Reinigen des gebildeten Esters über das Cu-Salz. Schwach ambrafarbene Fl., die im Vakuum nicht unzers. sd., Kp._{10–12} 180—190°, D.^o 1,1753, unl. in W., mischbar mit den organischen Lösungsmitteln, l. in Ätzalkalien, unl. in Alkalicarbonaten; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ violett gefärbt. Ausbeute 35—40%. (C₁₂H₁₃O₄)₂Cu, grüne Krystalle aus Chlf. + A., F. 210°. *Isonitrosoanisoylessigsäureäthylester*, C₁₂H₁₃O₅N, weiße Krystalle aus Ä. + PAe., F. 113—114°. — *m-Methoxybenzoylessigsäureäthylester*, gelbliche Fl., welche sich bei der Dest. im Vakuum erheblich zers. (C₁₂H₁₃O₄)₂Cu, grüne Kry-

stalle aus Chlf. + A., F. 168—169°. *Isonitroso-m-methoxybenzoylessigsäureäthylester*, weiße Krystalle aus Ä. + PAe., F. 94°.

II. Methoxybenzoylessigsäuremethylester. *o-Methoxybenzoylessigsäuremethylester*, $C_{11}H_{12}O_4$, aus *o*-Methoxybenzoesäuremethylester, Essigsäuremethylester und Na, schwach gelbliche Fl., Kp.₁₃ 179—180°, D.^o 1,211, unl. in W. Na-Salz, weiße Nadeln. $Cu(C_{11}H_{11}O_4)_2$, grüne Nadeln, F. 170—172°, geht bei der Behandlung mit sd. Methylalkohol in ein basisches Salz, $C_{12}H_{14}O_6Cu = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot Cu \cdot OCH_3) : CH \cdot COOCH_3$, blaue Krystalle aus Chlf. + CH_3OH , F. 150—152°, über. *Methylsalicylsäuremethylester*, aus Salicylsäuremethylester und Methylsulfat in Ggw. von Na-Methylat, Kp.₁₅ 129—130°. Ausbeute 75%. Der bei der Dest. des *o*-Methoxybenzoylessigsäuremethylesters hinterbleibende Rückstand besteht aus *o*-Methoxybenzoyldehydracetsäure (*o*-Methoxyphenyl-6-*o*-methoxybenzoyl-3, α , γ -pyronon),



$C_{20}H_{16}O_8$ (nebenstehend), gelbe Krystalle aus Eg., F. 215°. — *m*-Methoxybenzoylessigsäuremethylester, schwach ambrabrafbene Fl., Kp.₁₁ 177° ohne wesentliche Zers., D.^o 1,212. Cu-Salz, grüne Krystalle, F. 172—173°, wl. in den üblichen

Lösungsmitteln. *m*-Methoxybenzoyldehydracetsäure (*m*-Methoxyphenyl-6-*m*-methoxybenzoyl-3, α , γ -pyronon), gelbe Krystalle, F. 185°. — *p*-Methoxybenzoylessigsäuremethylester, gelblichweiße Krystalle, F. 27—28°, Kp.₁₀ 190—192° unter sehr geringer Zers. Cu-Salz, grüne Krystalle, F. 248—250°, wl. in sd. A. und Chlf., unl. in Ä. *Anisoyldehydracetsäure* (*p*-Methoxyphenyl-6-anisoyl-3, α , γ -pyronon), gelbe Krystalle, F. 190°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 25—34. 5/1. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Fritz Lange, *Das ätherische Öl der Meisterwurz*. Das aus 100 kg Rhizoma imperatoriae durch Wasserdampfdest. in einer Ausbeute von 1% gewonnene äth. Meisterwurzöl bildete nach der Rektifikation durch nochmalige Wasserdampfdest. eine grünlichgelbe Fl. von eigenartig aromatischem Geruch und beißend gewürzhaftem Geschmack, D.¹⁵ 0,8659, $[\alpha]_D^{14} = +69,75^\circ$, SZ. 0,8, VZ. 17,9, 16,6, EZ. des acetylierten Öles 28,34. Das Öl besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von freien SS., Alkoholen, Estern, Terpenen und Sesquiterpen, von denen die Terpene weitaus überwiegen. Ihre Menge beträgt etwa 95% des Gesamtöles. Die Angabe WAGNERS, daß in dem Öl wahrscheinlich der Aldehyd der Angelicasäure enthalten sei, konnte nicht bestätigt werden. Von freien SS. wurde Palmitinsäure nachgewiesen, von veresterten SS. Essigsäure, Ameisensäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und β,β -Dimethylacrylsäure aufgefunden. Die Ameisensäure ist vielleicht erst bei der Verarbeitung des Öles gebildet worden. An Terpenen enthält das Öl: Pinen, Dipenten, d-Limonen, d-Phellandren, letztere in vorwiegender Menge. Ob das Dipenten erst aus dem Limonen, bzw. Pinen gebildet wurde, muß unentschieden bleiben. Von dem Sesquiterpen konnte ein gut kristallisierendes, bei 157—157,5° schm. Dichlorhydrat erhalten werden. — Das Meisterwurzöl enthält außerdem einen Alkohol von der wahrscheinlichen Formel $C_{10}H_{19}OH$; Phenylurethan, F. 145—146°. Eine Analyse des Phenylurethans konnte wegen Substanzmangel nicht ausgeführt werden. (Arbb. aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 8. 98—120. 1911.)

DÜSTERBEHN.

Stanislaus Machenbaum, *Über den Brasilkopal*. Der Brasilkopal gehört zu den Hymenäakopalen des TSCHIRCHSchen Systems. Gelbliche bis rötliche, ungleich große, unregelmäßige Stücke, sintern bei 127°, sind bei 160° geschmolzen, l. in Ä. zu 58%, in Aceton zu 80%, in A. zu 76%, in Holzgeist zu 56%, in Amylalkohol zu 78%, in Chlf. zu 48%, in PAe. zu 20%, in Bzl. zu 33%, in A.-Ä. zu 92%.

SZ. direkt 123,20, indirekt 128,56, VZ. k. nach 24 Stdn. 136,26, h. 144,24. Der in Ä. l. Anteil des Kopals gab an Ammoniumcarbonatlg. ca. 6% einer über das in A. unl. Bleisalz gereinigten, amorphen, einbasischen S., der *Brasilkopalsäure*, $C_{24}H_{40}O_8$, weißes Pulver, F. 170—175°, SZ. direkt 148,80, indirekt 152,60, VZ. k. nach 24 Stdn. 158,90, h. 174,30, ab. Sodalslg. entzog der mit Ammoniumcarbonat erschöpften äth. Harzlg. ca. 24% einer zweiten, ebenfalls über das in A. unl. Bleisalz gereinigten, einbasischen, amorphen S., der *Brasilkopalsäure*, $C_{22}H_{36}O_8$, weißes Pulver, F. 95—100°, l. in A., Ä., Chlf. u. Bzl., SZ. direkt 175,00, indirekt 179,20, VZ. k. nach 24 Stdn. 183,40, h. 186,20. Die mit Ammoniumcarbonat und Soda erschöpfte äth. Harzlg. gab an 1%ig. Kalilauge nichts mehr ab. Der Rückstand bestand aus ca. 5% äth. Öl, gelbe, angenehm riechende Fl., die in der Hauptsache zwischen 245—255° überdestillierte, und ca. 4% α -*Brasilkopaloresen*, gelbbraune, zähe M.

Der in Ä. unl., in Ä.-A. l. Anteil des Kopals gab an 1%ig. Kalilauge eine Rohsäure ab, die in k. A. teilweise l. war. Der in k. A. l. Anteil lieferte nach der Reinigung über das in A. unl. Bleisalz ca. 17% einer amorphen, einbasischen, in A. nicht völlig l. S., der α -*Brasilkopalinsäure*, $C_{16}H_{30}O_8$, gelblichweißes Pulver, F. 180—185°, SZ. direkt 162,40, indirekt 164,60. Der von der S. befreite äth.-alkoh. Harzauszug hinterließ ca. 8% β -*Brasilkopaloresen* als gelbe, klebrige M. (Arch. der Pharm. 250. 6—12. 9/1. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Stanislaus Machenbaum, Über den Columbiakopal. Der Columbiakopal gehört ebenfalls zu den Hymenäakopalen des TSCHIRCHSchen Systems. Ziemlich grobe Stücke von ungleicher Farbe, sintern bei 120°, sind bei 155° geschmolzen, l. in Ä. zu 56%, in A. zu 78%, in Holzgeist zu 46%, in Aceton zu 35%, in Amylalkohol zu 76%, in Chlf. zu 40%, in PÄe. zu 18%, in Bzl. zu 38%, in A.-Ä. zu 90%. SZ. direkt 105,00, indirekt 106,12, VZ. k. nach 24 Stdn. 106,80, h. 110,60. Durch Ausschütteln des in Ä. l. Anteiles mit Ammoniumcarbonatlg. konnten ca. 4% einer einbasischen, amorphen S., *Columbiakopalsäure*, $C_{22}H_{40}O_8$, gewonnen werden. Nach der Reinigung über das in A. unl. Bleisalz bildete die S. ein weißes Pulver, F. 145—150°, SZ. direkt 158,20, indirekt 166,60, VZ. k. nach 24 Stdn. 178,50, h. 177,10. Der mit Ammoniumcarbonat erschöpften äth. Harzlg. wurden durch Sodalslg. ca. 21% einer zweiten, amorphen, einbasischen S., *Columbiakopalinsäure*, $C_{22}H_{40}O_8$, entzogen, die gleichfalls über das in A. unl. Bleisalz gereinigt wurde. Weißes Pulver, F. 90°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., SZ. direkt 158,90, indirekt 160,30. In der mit Ammoniumcarbonat und Soda erschöpften äth. Harzlg. blieben ca. 12% äth. Öl, hellgelbe, angenehm riechende Fl., die im Vakuum in der Hauptsache bei 210—220° übergang, und ca. 2% eines braunen, zähen Resens, des α -*Columbiakopaloresens*, zurück.

Der in Ä. unl., in Ä.-A. l. Anteil des Kopals gab an 1%ig. Kalilauge eine Rohsäure ab, die in einen in k. A., in einen in h. A. und in einen in A.-Ä. l. Anteil zerlegt werden konnte. Der in k. A. l. Anteil wurde über das in A. unl. Bleisalz gereinigt u. bestand aus der α -*Columbiakopalinsäure*, $C_{14}H_{24}O_8$, weißes Pulver, F. 180—185°, SZ. direkt 217,00, indirekt 203,00, VZ. k. nach 24 Stdn. 224,00, h. 245,00. Ausbeute 10%. Der in h. A. l. Anteil bestand aus 20% β -*Columbiakopalinsäure*, $C_8H_{20}O_2$ (?), weißes Pulver, F. 190°. Der in k. und h. A. unl., in A.-Ä. l. Anteil bildete das β -*Columbiakopaloresen*, eine gelbe, klebrige M.; Ausbeute 3%. (Arch. der Pharm. 250. 13—19. 9/1. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. E. Quintus Bosz und N. H. Cohen, Über das sogenannte Chiclegummi. Das Chiclegummi wird aus dem dickflüssigen Saft von *Achras Sapota*, eines in Mexiko und Zentralamerika einheimischen Baumes, gewonnen, und dient hauptsächlich zur

Anfertigung von Kaugummi. SCHERESCHEWSKI (Arch. d. Pharm. 243. 378; C. 1905. II. 555) gibt an, aus dem Chiclegummi α -Chiclaban, $C_{24}H_{40}O$, F. 220°, β -Chiclaban, F. 158°, γ -Chiclaban, $C_{15}H_{27}O$, F. 86—87°, Chiclafluavil u. Oxalsäure isoliert zu haben. Es wurden nun größere Mengen Chiclegummi nach den Angaben von SCHERESCHEWSKI mit 96% ig. A. ausgekocht, die Auszüge filtriert, und die beim Erkalten der Filtrate resultierenden Krystallmassen durch Umkrystallisieren weiter gereinigt. Dabei zeigte sich, daß α -Chiclaban identisch ist mit α -Amyrinacetat, $C_{30}H_{52}O_2$; es hat F. 224—225° und $[\alpha]_D = +75,8^\circ$ (in Chlf.). α -Amyrin, $C_{30}H_{50}O$, hat F. 186°, $[\alpha]_D = +83,5^\circ$ (1,9168 g in 100 ccm Chlf.). — β -Chiclaban erwies sich als ein Gemisch von Essigsäure-, Capronsäure- u. Zimtsäureestern des Lupeols und β -Amyrins. — γ -Chiclaban schm. nach Umkrystallisieren aus Ä. und A. bei 68°, hat die Zus. $C_{56}H_{112}O$ oder $C_{57}H_{114}O$ und scheint mit β -Cerotonin identisch zu sein, wogegen sich das Chiclafluavil als ein aus den bereits genannten Bestandteilen bestehendes Gemisch erwies. (Arch. d. Pharm. 250. 52—62. 9/1. Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.)

HENLE.

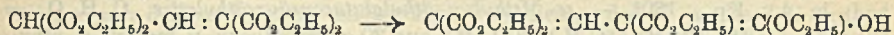
Ferdinand Bernard Thole und Jocelyn Field Thorpe, *Der wahrscheinliche Grund der Elimination einer Carboxyäthylgruppe als Kohlensäureäthylester bei der Einwirkung von Natriumäthylat*. Der früher (MITCHELL, THORPE, Journ. Chem. Soc. London 97. 2261; C. 1911. I. 225) gemachte Vers.. den Austritt von Carboxyäthyl als Kohlensäureester aus Cyclopentanderivaten und anderen Verb. auf sterische Ursachen zurückzuführen, hat sich nicht bewährt, denn in dem *Hydrinden-2,2-dicarbonensäureäthylester*, $C_{15}H_{18}O_4$, Nadeln aus A., F. 38°, Kp.₁₉ 186°, und dem *Cyclopentan-1,1,3,3-tetracarbonensäureäthylester*, $C_{17}H_{22}O_8$, Kp.₁₅ 225—227°, wurden zwei Ester gefunden, welche durchaus gegen Natriumäthylat beständig sind, obwohl in ihnen zwei Carboxyäthyle an einem C stehen. Dagegen hat sich nun herausgestellt, daß eine Eliminierung des Carboxyäthyls immer dann erfolgt, wenn dadurch eine sonst nicht mögliche Tautomerisation erzwungen werden kann (vgl. auch das folgende Ref.). (Journ. Chem. Soc. London 99. 2183—87. Dez. 1911. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.)

FRANZ.

Ferdinand Bernard Thole und Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil I. *Darstellungsmethoden von Alkylglutaconsäuren, welche die Identität der α - und γ -Stellungen in der Glutaconsäuremolekel beweisen*. Nachdem FEIST (LIEBIGS Ann. 370. 41; C. 1910. I. 254) gezeigt hatte, daß die α -Methylglutaconsäure in zwei Formen existiert, was jetzt auch für die β -Methyl-, α -Äthyl- und α -Benzylglutaconsäure (s. folgendes Ref.) festgestellt wurde, mußte die früher ausgesprochene Ansicht von der Identität der α - und γ -Stellungen der Glutaconsäure neu bewiesen werden. Die zu diesem Zweck erforderlichen Alkylglutaconsäuren wurden aus der aus Chlf. und Natriummalonester entstehenden gelben Na-Verb. (CONRAD, GUTHZEIT, LIEBIGS Ann. 222. 259) dargestellt, die sich mit Alkyljodiden zu $(CO_2C_2H_5)_2C(R) \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$ umsetzt, woraus man bei der Hydrolyse α -Alkylglutaconsäure, bei der Einw. von Natriumäthylat (vgl. vorst. Ref.) aber die Na-Verb. $C_2H_5O_2C \cdot C(R) : CH \cdot C(Na)(CO_2C_2H_5)_2$ erhält, deren Konstitution daraus folgt, daß sie für $R = CH_3$ mit CH_3J α, γ -Dimethylglutaconsäure liefert, und die somit bei der Hydrolyse γ -Alkylglutaconsäure gibt, die aber mit der α -Verb. identisch ist. Ganz ähnlich läßt sich die Identität der γ -Methyl- α -äthyl- u. der α -Methyl- γ -äthylglutaconsäure nachweisen. Dieses Verhalten erinnert an die Gleichheit der m-Stellungen im Benzolkern; es dürfte zweckmäßig sein, denjenigen Derivaten der Glutaconsäure, die ein diese Eigenschaft bedingendes, bewegliches Wasserstoffatom H enthalten, Formeln vom Typus $CO_2H \cdot CH \cdot CH(H) \cdot CH \cdot CO_2H$ zu geben. Es ist aber einleuchtend, daß dann cis-trans-Isomerie nur noch bei den Glutaconsäuren

vom Typus $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{R})_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ möglich ist. Später soll bewiesen werden, daß die obenerwähnten Isomeriefälle, die vorläufig noch als cis- und trans-Verbb. unterschieden werden sollen, durch Struktur-differenzen in den Carboxylen hervorgerufen werden.

Die B. von Malonsäuren (Journ. Chem. Soc. London 87. 1693; C. 1906. I. 183) bei der alkal. Hydrolyse von substituierten Glutaconsäureestern tritt nur ein, wenn ein H und ein hinreichend großes R vorhanden sind; in solchen Fällen muß die saure Hydrolyse angewendet werden. Schließlich läßt die Fähigkeit des Dicarbäthoxyglutaconsäureesters zur B. eines Pyronderivates (GUTHZEIT, DRESSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1415) die Neigung des H erkennen, aus dem 3-C-System herauszuwandern:



(vgl. auch das folgende Ref.), was auch durch die FeCl_3 -Rk. des Tetracarbonsäureesters bestätigt wird; unter den entsprechenden Tricarbonsäureestern konnte diese Tautomerisation nur beim Carbäthoxy- α -benzylglutaconsäureester festgestellt werden.

Experimentelles. α,γ -Dicarbäthoxy- α -methylglutaconsäureäthylester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus 50 g Natriumdicarbäthoxyglutaconsäureäthylester in 120 g A. und 30 g CH_3J bei 5-stdg. Erhitzen (Wasserbad, K_{21} 211°; gibt beim Kochen mit verd. HCl oder bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH und Ansäuern der Lsg. trans- α -Methylglutaconsäure, Krystalle aus Ä., F. 145–146°. — Carbäthoxy- α -methylglutaconsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{H})\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus 40 g α,γ -Dicarbäthoxy- α -methylglutaconsäureäthylester in 30 ccm A. und einer Lsg. von 2,8 g Na in 32 ccm A. beim Ansäuern nach 1-stdg. Stehen, farbloses Öl, Kp_{22} 182°, liefert bei saurer oder alkal. Hydrolyse $\alpha(\gamma)$ -Methylglutaconsäure. — Na-Salz, $\text{Na}_4\cdot\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{Na}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CNa}(\text{CO}_2\text{Na})_2$, aus 26 g Carbäthoxy- α -methylglutaconsäureester und einer Lsg. von 8,4 g Na in A. in Ggw. von 25 ccm W. auf dem Wasserbade, farblose Krystalle, die beim Ansäuern α -Methylglutaconsäure neben einer kleinen Menge der cis-Form (?) liefern. — α,γ -Dicarbäthoxy- α -äthylglutaconsäureäthylester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus Natriumdicarbäthoxyglutaconsäureäthylester in A. und überschüssigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf dem Wasserbade in 24 Stdn., Öl, Kp_{20} 213°. — Carbäthoxy- α -äthylglutaconsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{H})\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus 31 g α,γ -Dicarbäthoxy- α -äthylglutaconsäureäthylester in 25 ccm A. und einer Lsg. von 2 g Na in 25 ccm A. beim Ansäuern nach 3-stdg. Stehen, farbloses Öl, Kp_{20} 180°. — trans- $\alpha(\gamma)$ -Äthylglutaconsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{H})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus α,γ -Dicarbäthoxy- α -äthylglutaconsäureester oder Carbäthoxy- α -äthylglutaconsäureester bei saurer (in letzterem Falle entsteht etwas Äthylmalonsäure) oder alkal. Hydrolyse, Krystalle aus W., F. 133–134°. — α,γ -Dicarbäthoxy- α -benzylglutaconsäureäthylester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}(\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, analog der Äthylverb. erhalten, F. 78°, Kp_{18} 253°. — γ -Carbäthoxy- α -benzylglutaconsäureäthylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CH}(\text{H})\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus 35 g Dicarbäthoxy- α -benzylglutaconsäureester u. Natriumäthylat (1,9 g Na) in A. beim Ansäuern nach 12-stdg. Stehen, farbloses, zähes Öl, Kp_{22} 218° unter teilweiser Abspaltung von A., gibt mit FeCl_3 in A. rotbraune Färbung. — 6-Äthoxy-3-benzyl- α -pyron-5-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus Carbäthoxy- α -benzylglutaconsäureäthylester bei der Dest., Nadeln aus verd. A., F. 70°, Kp_{25} 261°. — trans- $\alpha(\gamma)$ -Benzylglutaconsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{CH}(\text{H})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus α,γ -Dicarbäthoxy- oder γ -Carbäthoxy- α -benzylglutaconsäureester bei der sauren (im letzteren Falle entstehen ca. 15% Benzylmalonsäure) oder alkal. Hydrolyse, Nadeln aus W., F. 153–154°.

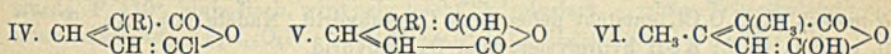
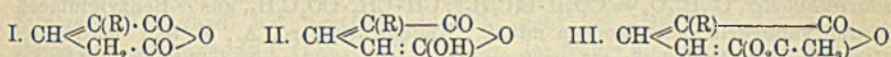
Carbäthoxy- α,γ -dimethylglutaconsäureäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus Natriumcarbäthoxy- α -methylglutaconsäureäthylester in

A. beim Erwärmen mit überschüssigem CH_3J , Öl, Kp.₂₀ 178°; als Nebenprod. dieser Rk. entsteht ein *Carboxy- α,γ -dimethylglutaconsäuremethyl-diäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$, Kp.₂₀ 175°; beide Ester werden durch verd. HCl zu α,γ -Dimethylglutarsäure hydrolysiert. — *α,γ -Dimethylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus 61 g Carbäthoxy- α,γ -dimethylglutaconsäureäthylester in 40 ccm A. u. einer Lsg. von 4,9 g Na in 60 ccm A. beim Ansäuern nach $1\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen, Öl, Kp.₆₁ 174—176°. — *α,γ -Dimethylglutaconsäure*, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus ihrem Diäthylester beim Kochen mit 10%ig. HCl , Krystalle aus verd. HCl , F. 147°; $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$, weißer Nd. — *Carbäthoxy- γ -methyl- α -äthylglutaconsäure-äthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus Natriumcarbäthoxy- α -methylglutaconsäureester und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 12-stündigem Erhitzen (Wasserbad) in A., Kp.₂₀ 180°. — *α -Methyl- γ -äthylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{H}) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus 20 g Carbäthoxy- γ -methyl- α -äthylglutaconsäureester in 10 ccm A. und einer Lsg. von 1,6 g Na in 20 ccm A. beim Ansäuern nach 2-stdg. Stehen, Öl, Kp.₂₃ 163°. — *Carbäthoxy- α -methyl- γ -äthylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus dem Prod. der 3-stdg. Einw. von 4 g Na, in 50 ccm A. gel., auf 62 g Dicarbäthoxy- α -äthylglutaconsäureester bei 8-stdg. Erhitzen mit 30 g CH_3J , Kp.₂₃ 180—183°; als Nebenprod. entsteht *Carboxy- α -methyl- γ -äthylglutaconsäuremethyl-diäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$, Kp.₂₃ 180°; das Gemisch der beiden Ester wird durch alkoh. NaOC_2H_5 in α -Methyl- γ -äthylglutaconsäureester verwandelt. — *Na-Salz*, $\text{Na}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{Na} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{Na})_2$, aus Carbäthoxy- γ -methyl- α -äthylglutaconsäureester beim Erwärmen mit wss.-alkoh. NaOH , weißes Pulver. — *Na-Salz*, $\text{Na}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{Na} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{Na})_2$, analog aus der α -Methyl- γ -äthylverb.; beide Salze liefern beim Ansäuern der wss. Lsgg. α -Methyl- γ -äthylglutaconsäure, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{H}) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Krystalle aus W., F. 116°, die auch beim Erhitzen von α -Methyl- γ -äthyl- oder γ -Methyl- α -äthylglutaconsäureester mit 10%ig. HCl entsteht. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2187—2208. Dez. 1911. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.)

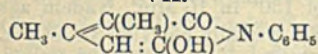
FRANZ.

Ferdinand Bernard Thole und Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil II. *Die Reaktionen der Glutaconsäuren mit einem beweglichen Wasserstoffatom*. Während α,α -dialkylierte Glutaconsäuren normale cis-trans-Isomerie zeigen, findet man bei denen mit einem oder beiden unsubstituierten Methylenwasserstoffen besondere Eigenschaften, die mit der Anwesenheit von beweglichem H (H) zusammenhängen. Zunächst werden nur die SS. mit einem H betrachtet, die in die drei Gruppen der α -Mono-, der α,β - und α,γ -Di- und der α,β,γ -Trialkylglutaconsäuren zerfallen. Die Monoalkylglutaconsäuren (vgl. vorsteh. Ref.) werden bei 100° durch Acetylchlorid in Pyronderivate umgewandelt, indem zuerst, wahrscheinlich durch Umlagerung des normalen Anhydrids (I.), das saure Oxyanhydrid (II.), hieraus weiter das Acetylanhydrid (III.) und schließlich das Chloranhydrid (IV.) entstehen. Das H hat also die Tendenz aus der 3 C-Gruppe herauszuwandern; es zeigt sich dabei, daß die Rückwanderung umso schwerer erfolgt, je größer R ist. Parallel hiermit geht die Beständigkeit der Oxyanhydride gegen eine Aufspaltung durch KOH sowie die Beständigkeit der hierbei entstehenden cis-Formen der Glutaconsäuren gegen die Umwandlung in die trans-Formen. Die Konstitution der Oxyanhydride (II.), die auch bei der Dest. der von FEIST und POMME beschriebenen normalen Anhydride (I.) entstehen, folgt aus der B. von Oxalsäure bei ihrer Oxydation, während die noch mögliche Formel V. Brenztraubensäure erwarten ließe. Bei der α,β -Dimethylglutaconsäure zeigt sich eine gesteigerte Tendenz des H außerhalb der 3 C-Gruppe, bei der α,γ -Dimethylverb. aber innerhalb derselben zu bleiben.

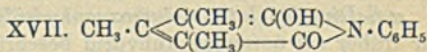
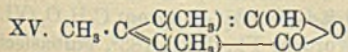
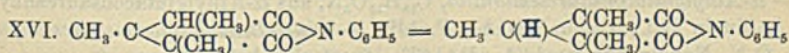
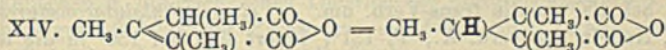
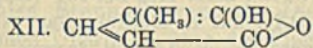
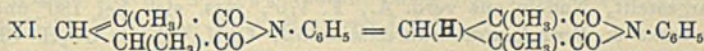
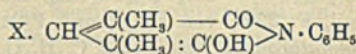
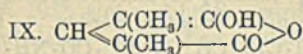
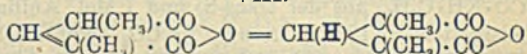
Die *cis*- und *trans*- α -Alkylglutaconsäure ließen beim Erhitzen mit Anilin Semianilide, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:(\text{R})\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, die bei der Oxydation Malonsäure geben u. anscheinend im Gegensatz zu den freien Säuren eine festgelegte Doppelbindung besitzen; die hiernach noch zu erwartenden *cis*-Semianilide, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO})\text{C}(\text{R})$, erhält man aus den Oxyanhydriden in Bzl. und Anilin. Diese *cis*-Anilide, die sich leicht in die *trans*-Verbb. umlagern lassen, sind von den Semianiliden aus den normalen Anhydriden verschieden; die letzteren sind aber so schwer zugänglich, daß eine nähere Unters. zur Aufklärung dieses Unterschiedes noch nicht möglich war (vgl. unten). Das aus dem Oxyanhydrid der α,β -Dimethylglutaconsäure (VI.) darstellbare Semianilid, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H}):(\text{CH}_3)\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, geht in das Oxyanil VII. über, das entsprechend dem sonstigen Verhalten der α,β -Dimethylsäure bisher kein Verschieben des H in die 3 C-Gruppe gestattet hat. Dagegen erhält man aus dem normalen Anhydrid (VIII.) der α,γ -Dimethylglutaconsäure, von der auch das Oxyanhydrid IX. bekannt ist, u. Anilin das Semianilid, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, das unter Abspaltung von W. das Oxyanil (X.) liefert und aus diesem zurückgewonnen werden kann; unter geeigneten Bedingungen läßt sich X. in das normale Anil XI. umwandeln. In diesem Falle ist aber das aus dem Oxyanhydrid IX. erhaltene Semianilid mit dem aus VIII. identisch, was so erklärt werden kann, daß α,γ -Dimethylglutaconsäureoxyanhydrid nur in der Form IX. möglich ist, während α -Methylglutaconsäureoxyanhydrid die Formen XII. und XIII. (vgl. aber II., V.) bilden kann. Bei der α,β,γ -Trimethylglutaconsäure erhält man das normale (XIV.) und das Oxyanhydrid (XV.) und diesen entsprechend außer dem Semianilid das Anil (XVI.) und das Oxyanil (XVII.), doch geht jetzt H leichter als bei der α,γ -Dimethylsäure in die 3 C-Gruppe zurück.



VII.



VIII.



Experimentelles. α -Methylglutaconsäureoxyanhydrid (6-Oxy-3-methyl- α -pyron), $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$ (XIII.), aus α -Methylglutaconsäureanhydrid beim Destillieren; oder aus α -Methylglutaconsäure bei 6-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° neben

dem Chloranhydrid, von dem es durch Ausziehen der äth. Lsg. des Gemisches mit Na_2CO_3 getrennt wird; Prismen aus Bzl., F. 74,5°, Kp.₁₈ 167°, wl. in k. W., l. in w. W.; einbasische S.; wird in alkal. Lsg. leicht aufgespalten; wird durch k. alkal. KMnO_4 zu Oxalsäure oxydiert. — *α-Methylglutaconsäurechloranhydrid* (6-Chlor-3-methyl-*α*-pyron), $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$, farblose Prismen aus PAe., F. 71°, Kp.₂₅ 130°, ll. in Bzl., mit Wasserdampf flüchtig; wird beim Kochen mit W. langsam, schneller durch Alkalien hydrolysiert; liefert mit Anilin in Benzol *α-Methylglutaconsäureanilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 158°. — *cis-α-Äthylglutaconsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus *α-Äthylglutaconsäureoxyanhydrid* beim Neutralisieren der Lsg. in überschüssigem konz. Alkali mit n. HCl u. Ansäuern der kurz erwärmten Lsg., Prismen aus Chlf., F. 108°; wird beim Kochen mit HCl in die trans-Form verwandelt; gegen Alkali sehr beständig; $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$, weißer Nd. — *cis-α-Äthylglutaconsäureanhydrid*, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, aus der trans-S. bei Einw. von PCl_5 , Fl., verwandelt sich bei der Dest. in das *α-Äthylglutaconsäureoxyanhydrid* (6-Oxy-3-äthyl-*α*-pyron), $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, das auch aus *α-Äthylglutaconsäure* und Acetylchlorid bei 6-stdg. Erhitzen auf 100° entsteht, Fl., Kp.₂₃ 176°, einbasische S. — Als Nebenprod. der letzten Rk. entsteht der Lsg. *α-Äthylglutaconsäurechloranhydrid* (6-Chlor-3-äthyl-*α*-pyron), $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, Krystalle, F. 39°, Kp.₂₃ 133°, ll. in indifferenten Fl. — *cis-α-Benzylglutaconsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus *α-Benzylglutaconsäureoxy-* oder *-chloranhydrid* und Alkali, Nadeln aus W., F. 139°; wird beim Kochen mit HCl in die trans-S. umgelagert; $\text{Ag}_2 \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, krystallinisch. — *α-Benzylglutaconsäureoxyanhydrid* (6-Oxy-3-benzyl-*α*-pyron), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus 5 g *α-Benzylglutaconsäure* bei 8-stdg. Erhitzen mit 8 g Acetylchlorid auf 100°, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 90°; $\text{K} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3$, Blättchen aus A.; die neutrale Lsg. färbt sich an der Luft blau. — *Saurer α-Benzylglutaconsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus *α-Benzylglutaconsäureoxyanhydrid* beim Kochen mit A., Nadeln aus verd. A., F. 93°; wird durch KOH zur cis-S. hydrolysiert. — *α-Benzylglutaconsäurechloranhydrid* (6-Chlor-3-benzyl-*α*-pyron), $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, entsteht neben dem Oxyanhydrid, Nadeln aus PAe., F. 74°, ll. in Bzl., Chlf.; KOH hydrolysiert zum Oxyanhydrid.

trans-α-Methylglutaconsäuresemianilid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus der trans-S. und 1 Mol. Anilin bei 150° in 10 Min., Nadeln aus Essigester, F. 189°, l. in wss. Na_2CO_3 , einbasische S.; zerfällt bei 195° in CO_2 u. Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; KMnO_4 oxydiert zu Malonsäure; das Anil, F. 229°, von FEIST und POMME konnte nicht erhalten werden. — *trans-α-Äthylglutaconsäuresemianilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, analog dargestellt, Nadeln aus verd. A., F. 170°, zers. sich bei 180° unter CO_2 -Entw. — *trans-α-Benzylglutaconsäuresemianilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Nadeln aus verd. A., F. 175°, zers. sich bei 190° (CO_2 -Entw.). — *cis-α-Methylglutaconsäuresemianilid*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, aus *α-Methylglutaconsäureoxyanhydrid* in Bzl. u. 1 Mol. Bzl., Nadeln aus verd. A., F. 148°, ll. in wss. Na_2CO_3 ; lagert sich bei 150° in die trans-Verb. um. — *cis-α-Äthylglutaconsäuresemianilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, Nadeln aus verd. A., F. 121°; lagert sich bei 150° in die trans-Verb. um. — *α-Äthylglutaconsäuresemianilid*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, aus *α-Äthylglutaconsäureanhydrid* und Anilin in Bzl., Tafeln aus A., F. 149°. — *cis-α-Benzylglutaconsäuresemianilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, Nadeln aus verd. A., F. 143°; lagert sich bei 150° um.

α,β-Dimethylglutaconsäureoxyanhydrid (6-Oxy-3,4-dimethyl-*α*-pyron), $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ (VI.), war früher als normales Anhydrid beschrieben worden, Fl., Kp.₂₅ 183°, einbasisch. — *α,β-Dimethylglutaconsäureacetylanhydrid* (6-Acetoxy-3,4-dimethyl-*α*-pyron), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, aus *α,β-Dimethylglutaconsäure* bei 6-stdg. Erhitzen mit viel Acetylchlorid, rhombische Prismen aus Chlf. + PAe., F. 65°, ll. in Bzl., Chlf., unl. in PAe. — *α,β-Dimethylglutaconsäurechloranhydrid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, aus *α,β-Dimethylglutaconsäure* und

Acetylchlorid bei 100° in 10 Stdn., Fl., Kp.₂₅ 133°. — α,γ -Dimethylglutaconsäureanhydrid, $C_7H_9O_3$ (VIII.), aus 5 g α,γ -Dimethylglutaconsäure und 40 ccm Acetylchlorid auf dem Wasserbade, Öl, unl. in k. wss. Na_2CO_3 ; geht bei 150° in 10 Min. in α,γ -Dimethylglutaconsäureoxyanhydrid (6-Oxy-3,5-dimethyl- α -pyron), $C_7H_9O_3$ (IX.), über, Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 75°, ll. in Bzl., wl. in Ä., unl. in PAe., ll. in wss. Na_2CO_3 , einbasisch, die neutrale Lsg. färbt sich wie bei allen diesen Anhydriden an der Luft purpurn. — α,γ -Dimethylglutaconsäureacetylchloranhydrid (6-Chlor-3,5-dimethyl- α -pyron), aus α,γ -Dimethylglutaconsäure und Acetylchlorid bei 100° in 8 Stdn., F. 82–83°.

α,β -Dimethylglutaconsäuresemianilid, $CO_2H \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 139°, gibt bei 150° α,β -Dimethylglutaconsäureoxyanil (3-Oxy-2-phenyl-5,6-dimethyl-1,2-dihydropyridon, $C_{13}H_{13}O_2N$ (VII.), das auch aus α,β -Dimethylsäure und 1 Mol. Anilin bei 150° entsteht, Tafeln aus A., F. 125°; einbasische S.; sehr beständig. — α,γ -Dimethylglutaconsäuresemianilid, $C_{13}H_{15}O_2N = CO_2H \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus dem Anhydrid oder Oxyanhydrid der α,γ -Dimethylglutaconsäure u. 1 Mol. Anilin in Bzl., mkr. Nadeln aus verd. A., F. 165–166°; im letzteren Falle entsteht nebenbei etwas α,γ -Dimethylglutaconsäureanilid, $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nadeln aus A., F. 195°. — α,γ -Dimethylglutaconsäureoxyanil (3-Oxy-2-phenyl-4,6-dimethyl-1,2-dihydropyridon), $C_{13}H_{13}O_2N$ (X.), aus dem Semianilid bei 150° oder besser als der α,γ -Dimethylsäure bei 1-stdg. Kochen mit Anilin, Tafeln aus verd. A., F. 112°, einbasische S.; bei langsamer Neutralisation der durch Dissoziation langsam alkal. werdenden neutralen Lsg. scheidet sich α,γ -Dimethylglutaconsäureanil, $C_{13}H_{15}O_2N$ (XI.), ab, Nadeln aus A., F. 174°, wl. in A.; nach dem Erwärmen der neutralen Lsg. erhält man beim Ansäuern das Semianilid.

α,β,γ -Trimethylglutaconsäureanhydrid, $C_8H_{10}O_3$ (XIV.), aus der S. bei 1-stdg. Erhitzen (Wasserbad) mit Acetylchlorid, Fl., geht bei 150° in α,β,γ -Trimethylglutaconsäureoxyanhydrid, $C_8H_{10}O_3$ (XV.), über, das früher als Anhydrid beschrieben wurde, F. 119°, einbasisch, wird sehr leicht hydrolysiert. — α,β,γ -Trimethylglutaconsäuresemianilid, $C_{14}H_{17}O_2N = CO_2H \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus den beiden Anhydriden in Bzl. und 1 Mol. Anilin, Nadeln aus verd. A., F. 151°, ll. in Bzl., A.; verwandelt sich bei 150° in α,β,γ -Trimethylglutaconsäureoxyanil (3-Oxy-2-phenyl-4,5,6-trimethyl-1,2-dihydropyridon), $C_{14}H_{15}O_2N$ (XVII.), das man am besten aus der S. und 1 Mol. Anilin bei 150° in 15 Min. erhält, Nadeln aus verd. A., F. 103°, einbasische S.; wird leicht in das Semianilid verwandelt; in dauernd neutralisierter alkal. Lsg. entsteht α,β,γ -Trimethylglutaconsäureanil, $C_{14}H_{16}O_2N$ (XVI.), Nadeln aus A., F. 162°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 2208–41. Dez. 1911. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.) FRANZ.

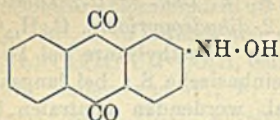
Louisa Stone Stevenson, *Die Fluorescenz des Anthracens*. Nach einem historischen Überblick über die Fluorescenzerscheinungen beim Anthracen werden die physikalischen u. die chemischen Theorien der Fluorescenz erörtert. Es wurde die Annahme geprüft, daß die *Fluorescenz die Folge einer Lichtkr.* ist, die nach einem der drei folgenden Schemen verlaufen kann:

1. $A + \text{Licht} \rightarrow B + \text{Fluorescenz}$, $B \rightarrow A$,
2. $A + \text{Licht} \rightarrow B$, $B \rightarrow A + \text{Fluorescenz}$,
3. $A + \text{Licht} \rightarrow B + \text{Fluorescenz}$, $B \rightarrow A + \text{Fluorescenz}$.

Es wurde weiterhin angenommen, daß das Licht eine Dissoziation bewirkt, u. daß die Fluorescenz mit dieser Dissoziation oder mit der Wiedervereinigung der Dissoziationsprodd. verknüpft ist. Eine Ionendissoziation liegt beim Anthracen und seinen Derivaten nicht vor, da die fluorescierenden Lsgg. nicht leiten. Wahrschein-

lich werden die H-Atome oder entsprechende substituierende einwertige Gruppen aus der Mesostellung abgespalten, u. die Abspaltung oder Wiederanlagerung dieser Teile muß von einer Lichtentw. begleitet sein. Da die Fluoreszenz auch bei der Chlorierung des Anthracens auftritt, wo also die Chloratome sich mit den dissoziierten Anthracenmolekülen vereinigen, so ist die Fluoreszenz der Wiedervereinigung der Dissoziationsprodd. zuzuschreiben. Auch die B. von *Dianthracen* im Lichte läßt sich durch die Lichtdissoziation des Anthracens erklären. Die Oxydation von Anthracendampf durch gasförmigen Sauerstoff ist kein lichtempfindlicher Vorgang. Bei der *Chlorierung des Anthracens* im Dunkeln wird Dichloranthracen gebildet, in Ggw. von Eisenspänen aber Dichloranthracentetrachlorid, in Ggw. von Phosphor oder im Lichte Hexachloranthracen. (Journ. of Physical Chem. 15. 845—65. Dez. [Mai] 1911. CORNELL Univ.) MEYER.

B. Scholl und Fritz Eberle, *Einige Betrachtungen über den Verlauf der Indanthrenschmelze des 2-Aminoanthrachinons und Versuche über 2-Hydroxylamino- und 2,2'-Azoxyanthrachinon*. Die Verss. bezweckten eine Entscheidung zwischen verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten bei der B. des Indanthrens in der Kalischmelze



des 2-Aminoanthrachinons. Das 2-Aminoanthrachinon kann sich dabei z. B. zu 2-Hydroxylaminoanthrachinon (Formel nebenst.) oxydieren, welches dann unter Wasserverlust in Indanthren übergeht; ferner kann durch Oxydation des 2-Aminoanthrachinons 2,2'-Hydrazoanthrachinon entstehen

und das daraus durch Semidinumlagerung gebildete 2-Amino-1,2'-dianthrachinonylamin wie 1-Amino-2,1'-dianthrachinonylamin (DPA. F. 30953) zu Indanthren oxydiert werden. — Die Verss. ergaben, daß das durch Reduktion von 2-Nitroanthrachinon erhaltene 2-Hydroxylaminoanthrachinon durch schm. Ätzkali nicht in Indanthren umwandelbar ist. In alkal. Lsg. oxydiert es sich an der Luft sehr leicht zu 2,2'-Azoxyanthrachinon, bei dessen Reduktion nur 2-Aminoanthrachinon, aber kein 2,2'-Hydrazoanthrachinon erhalten werden konnte; die zweite Möglichkeit für die B. des Indanthrens ließ sich also nicht nachprüfen. — Vermutlich geht das 2-Aminoanthrachinon in der Kalischmelze zunächst unter Wasserstoffverschiebung in Dihydro-2-amino-1,1'-dianthrachinonylamin und dieses dann unter Wasserstoffverlust in Dihydroindanthren über, dessen K-Salz das Endprod. der Schmelze darstellt.

Bei der Darst. von 2-Nitroanthrachinon aus 2-Aminoanthrachinon über 3-Nitro-2-nitroaminoanthrachinon und 3-Nitro-2-aminoanthrachinon trennt man das Mono- und Dinitronitroaminoanthrachinon durch k. Aceton, worin 3-Nitro-2-nitroaminoanthrachinon unl. ist. 2-Nitroanthrachinon gibt eine auch zur Kennzeichnung anderer Anthrachinonderivate verwertbare Aceton-Natronreaktion. Eine sehr verd. Lsg. in h. Aceton wird mit wenig verd. NaOH violett, mit mehr NaOH rötlichviolett, dann dunkelbraunrot. — Zur Darst. von 2-Hydroxylaminoanthrachinon behandelt man aus H₂SO₄ durch W. amorph gefälltes 2-Nitroanthrachinon in wss. Suspension 1/2 Stde. bei 45—50° mit einer wss.-alkoh. Lsg. von Traubenzucker u. KOH, fällt mit verd. Essigsäure und extrahiert den braungelben Nd. mit Aceton; Ausbeute minimal. Orangeroter, fester Rückstand (aus Aceton beim Abdunsten), sintert bei ca. 140°, F. unscharf 158—160°; intensiv grün l. in verd. NaOH. Die rote Lsg. in k. Aceton wird mit verd. NaOH grün, beim Durchschütteln purpurrot. — In ihren gefärbten alkal. Lsgg. liegen die Hydroxylaminoanthrachinone wahrscheinlich in Form von o-, bezw. p-chinoiden Oximen vor.

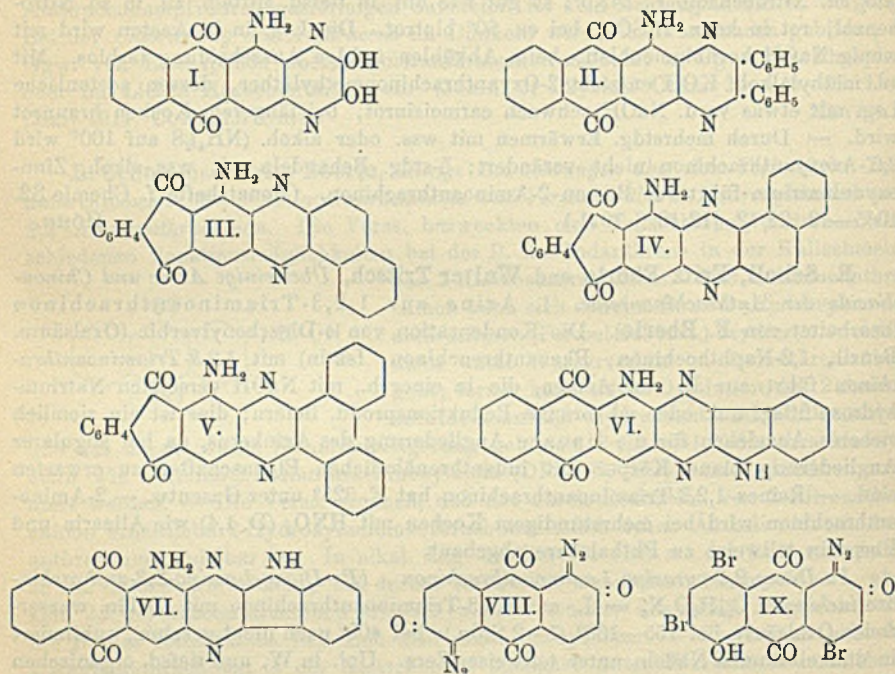
Der in Aceton unl. Rückstand von der Darst. des 2-Hydroxylaminoanthrachinons ist ein durch sd. Eg. trennbares Gemisch von 2-Nitroanthrachinon und

2,2'-Azoxyanthrachinon; dessen B. auf die Einw. von Hydroxylaminoanthrachinon auf intermediär gebildetes 2-Nitrosoanthrachinon zurückzuführen ist. Zur Darst. von 2,2'-Azoxyanthrachinon, $C_{28}H_{14}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(2)-N_2O(2')-C_6H_3(CO)_2C_6H_4$, kombiniert man die Reduktion des Nitroanthrachinons mit der Oxydation des Hydroxylaminoanthrachinons, indem man in verd. wss. KOH suspendiertes 2-Nitroanthrachinon mit wiederholt zugesetzter wss.-alkoh. Traubenzuckerlsg. bei 50° ganz langsam turbinirt. Kleine, hellbraune Prismen und prismatische Tafeln (aus sd. Nitrobenzol), F. 342,5°; so gut wie unl. in tiefsd. Mitteln, zll. in sd. Nitrobenzol, rot in konz. H_2SO_4 , bei ca. 90° blutrot. Die Lsg. in h. Aceton wird mit wenig NaOH kornblumenblau, beim Abkühlen infolge Ausscheidung farblos. Mit sd. methylalkoh. KOH entsteht 2-Oxyanthrachinonmethyläther, dessen acetonische Lsg. mit etwas verd. NaOH schwach carmoisinrot, bei längerem Kochen braunrot wird. — Durch mehrstdg. Erwärmen mit wss. oder alkoh. $(NH_4)_2S$ auf 100° wird 2,2'-Azoxyanthrachinon nicht verändert; 5-stdg. Behandeln mit wss.-alkoh. Zinnoxydnatrium führt zur B. von 2-Aminoanthrachinon. (Monatshefte f. Chemie 32. 1035—42. 22/12. [12/10.*] 1911.)
HÖHN.

R. Scholl, Fritz Eberle und Walter Tritsch, *Über einige Azine und Chinon-diazide der Anthrachinonreihe*. 1. Azine aus 1,2,3-Triaminoanthrachinon (bearbeitet von F. Eberle). Die Kondensation von o-Dicarbonylverb. (Oxalsäure, Benzil, 1,2-Naphthochinon, Phenanthrenchinon, Isatin) mit 1,2,3-Triaminoanthrachinon führt zur B. von Azinen, die in einer h., mit NaOH versetzten Natriumhydrosulfidlsg. unl. oder wl. braune Reduktionsprodd. liefern; dies ist ein ziemlich sicheres Anzeichen für die lineare Angliederung des Azinkerns, da bei angularer Angliederung blaue Körper mit indanthrenähnlichen Eigenschaften zu erwarten sind. — Reines 1,2,3-Triaminoanthrachinon hat F. 325° unter Gasentw. — 2-Aminoanthrachinon wird bei mehrstündigem Kochen mit HNO_3 (D. 1,4) wie Alizarin und Purpurin teilweise zu Phthalsäure abgebaut.

Pz-Dioxy-2,3-pyrazino-1-aminoanthrachinon (*Pz-Dioxy-1-amino-2,3-anthrachinoxalinchinon*), $C_{18}H_8O_4N_3 = I.$, aus 1,2,3-Triaminoanthrachinon mit 10 Tln. wasserfreier Oxalsäure bei 155—160° (1—2 Stdn.); bei 400° noch nicht geschm., sublimiert in dunkelbraunen Nadeln unter teilweiser Zers. Unl. in W. und tiefsd. organischen Mitteln, wl. in sd. Nitrobenzol und Chinolin mit brauner bis rotbrauner Farbe, gelb l. in konz. H_2SO_4 , durch W. wieder in roten Flocken fällbar. In viel sd. verd. NaOH löst es sich rot und scheidet sich beim Abkühlen als rotes Na-Salz aus. Unl. in w. alkal. Hydrosulfit. — *Pz-Diphenyl-2,3-pyrazino-1-aminoanthrachinon* (*Pz-Diphenyl-1-amino-2,3-anthrachinoxalinchinon*), $C_{28}H_{17}O_2N_3 = II.$, aus 1,2,3-Triaminoanthrachinon und Benzil in sd. Eg. (2 Stdn.); rote bis braunrote Nadelchen (aus h. CH_3OH), F. 241°, unzers. sublimierbar. Swl. in Ä. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, wl. in den übrigen tiefsd. Mitteln gelbrot bis rot, am leichtesten in Eg., rot in konz. H_2SO_4 . Wird durch Hydrosulfit und NaOH auch in der Wärme nicht gel. und äußerlich kaum verändert. — *2,3-(1',2')-Naphthazino-1- oder -4-aminoanthrachinon* (*1',2'-Naphth-1- oder -4-amino-2,3-anthrachinonazin*), $C_{24}H_{15}O_2N_3 = III.$ oder *IV.*, aus 1,2,3-Triaminoanthrachinon und 1,2-Naphthochinon in sd. Eg. (1 Stde.); dunkelbraun, nicht krystallisierbar (aus sd. Eg.), F. 266—267°, wl. bis unl. in tiefsd. Mitteln, zll. in sd. Nitrobenzol und Chinolin mit rotbrauner Farbe, dunkelbraun in konz. H_2SO_4 . Wird durch alkal. Na-Hydrosulfit äußerlich kaum verändert. — *2,3-(9',10')-Phenanthrazino-1-aminoanthrachinon* (*9',10'-Phenanthro-1-amino-2,3-anthrachinonazin*), $C_{28}H_{15}O_2N_3 = V.$, scheidet sich sofort aus beim Mischen h. Lsgg. von 1,2,3-Triaminoanthrachinon und Phenanthrenchinon in Eg.; rotbraune Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), F. 361°, unter teilweiser Zers. sublimierbar. Unl. in tiefsd. Mitteln, zll. in sd. Nitrobenzol, Anilin und Chinolin mit braunroter

Farbe, dunkelbraunrot in konz. H_2SO_4 ; wird durch Na-Hydrosulfit und NaOH in der Farbe kaum verändert. — 2,3-(α,β)-Indazino-1- oder -4-aminoanthrachinon (α,β -Indo-1- oder -4-amino-2,3-anthrachinonazin), $C_{22}H_{12}O_2N_4$ = VI. oder VII., aus 1,2,3-Triaminoanthrachinon und Isatin in sd. Eg.; dunkelbraun, undeutlich kristallinisch (aus sd. Eg.), F. über 400° . Dunkelbraungrün l. in konz. H_2SO_4 , wl. in h. alkal. Na-Hydrosulfitlg. zu einer rotbraunen Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle hellbraun angefärbt wird.



2. Chinonazide der Anthrachinonreihe (bearbeitet von W. Tritsch). Die von den Vff. erhaltenen Chinondiazide der Anthrachinonreihe lassen sich im Gegensatz zu den Chinondiaziden der Benzolreihe mit alkal. β -Naphthol oder R-Salz, α - oder β -Naphthylamin weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temp. zu Azofarbstoffen kuppeln; auch mit Resorcin in sodaalkal. Lsg., das nach A. BERNTHSEN am leichtesten kuppelt und noch in jenen Fällen Farbstoffe liefert, in denen alle anderen Komponenten, auch β -Naphthol, keine Resultate mehr geben, kuppeln sie erst beim Erhitzen und nur äußerst langsam. — Zur Darst. von diprim. 2,6-Dibromanthrachinon-1,5-bisdiazoniumsulfat, $C_{14}H_6O_10N_4Br_2S_2$, suspendiert man 2,6-Dibrom-1,5-diaminoanthrachinon durch Lösen in konz. H_2SO_4 und Fällen mit W. und diazotiert bei gewöhnlicher Temp. mit Natriumnitritlg.; gelbrote Krystalle, zers. sich ohne Verpuffung bei $185-186^\circ$. — Durch Lösen in k. W. und Kochen nach Zusatz von wenig verd. H_2SO_4 erhält man Anthrachinon-2,1,6,5-bis-chinondiazid, $C_{14}H_4O_4N_4$ = VIII.; Ausbeute 75% der Theorie. Metallisch grün glänzende Krystalle, im durchfallenden Licht (u. Mk.) hellbraun, verpufft bei raschem Erhitzen bei 156° ; unl. auch in h. tiefsd. Mitteln, ausgenommen h. Eg., der es ziemlich leicht mit rotbrauner Farbe aufnimmt und auf Zusatz von W. nicht wieder ausfallen läßt. Konz. HCl liefert ein hellbraunes Salz, das mit wenig h. W. gelbrot in Lsg. geht, konz. HNO_3 löst gelbrot, H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp.

schwach braunstichig rot, in der Siedehitze fuchsinrot. Mit NaOH reagiert es beim Erwärmen unter Gasentw. und B. einer braunroten Lsg., mit Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temp. unter Gasentw. Mit h. Sodalsg. entsteht eine rotgelbe, bei Ggw. von Resorcin langsam eine violettbraune Lsg. — Durch 2-stdg. Kochen von 2,6-Dibromanthrachinon-1,5-bisdiazoniumsulfat mit absol. A. entsteht 2,6-Dibromanthrachinon, $C_{14}H_8O_2Br_2$; Ausbeute ca. 80%. Gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 289—290° (korr.).

2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-diaminoanthrachinon, $C_{14}H_6O_2N_2Br_4$, wird durch 2-stdg. Schütteln von amorphem 1,5-Diaminoanthrachinon mit 30 Tln. W. und 3 Tln. Br bei Zimmertemp. erhalten. Man diazotiert es in konz. H_2SO_4 mit Nitrose bei 0°; durch Eingießen in Eiswasser, Filtrieren und Kochen des Filtrats erhält man 4,6,8-Tribrom-5-oxyanthrachinon-2,1-chinondiazid, $C_{14}H_5O_4N_2Br_3$ = IX. Braun, krystallinisch (aus Aceton), schwärzt sich und sintert über 300°; unl. in tiefsd. Mitteln außer Aceton, rot in konz. H_2SO_4 , dunkelbraun in verd. NaOH unter Zers. und Gasentw.; verhält sich gegen Resorcin etc. wie Verb. VIII. (Monatshfte f. Chemie 32. 1043—56. 22/12. [12/10.*] 1911.) HÖHN.

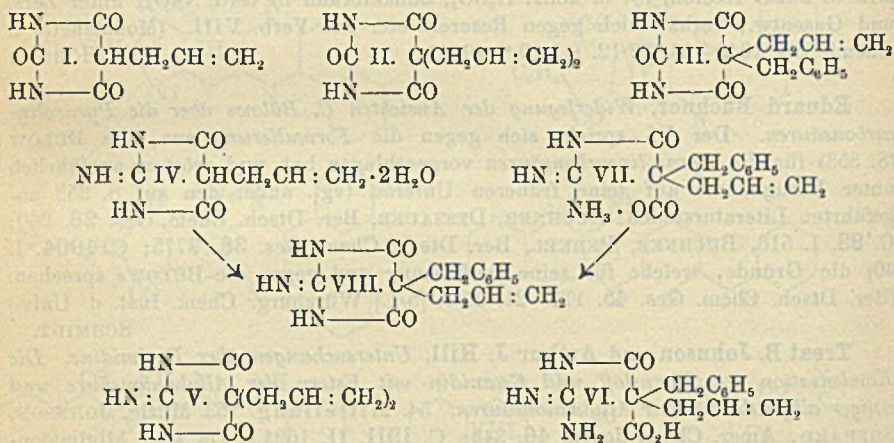
Eduard Buchner, *Widerlegung der Ansichten C. Bülow's über die Pyrazolincarbonsäuren*. Der Vf. spricht sich gegen die Formulierung aus, die BÜLOW (S. 353) für die Pyrazolincarbonsäuren vorgeschlagen hat, und erörtert ausführlich unter Bezugnahme auf seine früheren Unterss. (vgl. außer den auf S. 353 angeführten Literaturstellen: BUCHNER, DESSAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 260; C. 93. I. 516, BUCHNER, PERKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3775; C. 1904. I. 40) die Gründe, welche für seine Auffassung und gegen die BÜLOW's sprechen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 117—21. 25/1. [5/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Treat B. Johnson und Arthur J. Hill, *Untersuchungen über Pyrimidine. Die Kondensation von Harnstoff und Guanidin mit Estern der Allylmalonsäure und einiger alkylsubstituierter Allylmalonsäuren*. 54. Mitteilung. (53. Mittlg. JOHNSON, SHEPARD, Amer. Chem. Journ. 46. 345; C. 1911. II. 1694.) Da sich Allylmalonester bei der Kondensation mit Thioharnstoff anormal verhalten (vgl. JOHNSON, HILL, Amer. Chem. Journ. 45. 356; C. 1911. I. 1859), wurde das Verhalten dieser Ester gegen Harnstoff und Guanidin geprüft, um festzustellen, ob dabei die erwarteten Barbitursäurederivate entstehen. Es zeigte sich, daß Harnstoff sich bei Gegenwart von $NaOC_2H_5$ in normaler Weise mit Allylmalondiäthylester, Di-allylmalonsäurediäthylester und Benzylallylmalonsäurediäthylester unter Bildung von Allylbarbitursäure (I.), Diallylbarbitursäure (II.) und Allylbenzylbarbitursäure (III.) kondensiert. Beim Erhitzen mit KOH werden Allyl- und Diallylbarbitursäure glatt unter B. von allyl-, bzw. diallylmalonsaurem K gespalten, während bei der Allylbenzylbarbitursäure unter den gleichen Bedingungen eine glatte Verseifung nicht erreicht werden konnte. Die gleichen Schwierigkeiten bot das Verseifen des Allylbenzylmalonylguanidins. In jedem Falle wurde nicht reine Allylbenzylmalonsäure, sondern ein öliges Prod. von unbestimmter Zus. als Verseifungsprod. erhalten. Die Struktur der Allylbenzylbarbitursäure (III.) ergibt sich daraus, daß sie auch durch Einw. von Allyljodid auf das Ag-Salz der Benzylbarbitursäure erhalten werden konnte.

Auch Guanidin kondensiert sich in alkoh. Lsg. bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ in normaler Weise mit Allyl- u. Diallylmalonester unter B. von Allylmalonylguanidin (IV.) und Diallylmalonylguanidin (V.). Beide Pyrimidine werden beim Erwärmen mit KOH glatt zur Allyl-, bzw. Diallylmalonsäure verseift. Allylbenzylmalonester dagegen kondensiert sich mit Guanidin unter B. von Allylbenzyliminomalonharnsäure (VI.). Wahrscheinlich liegt das innere Salz dieser Säure (VII.) vor, da die Verb.

unterhalb 300° nicht schm., während von einer Iminomalonharnsäure zu erwarten wäre, daß sie beim Erhitzen CO₂ abspaltet und in ein Acylguanidin übergeht. Die entsprechenden Ureidodialkylmalonsäuren (vgl. FISCHER, DILTHEY, LIEBIGS Ann. 335. 334; C. 1904. II. 1380) gehen beim Erhitzen in Acetylharnstoffe über. Die Iminomalonharnsäure, bezw. deren inneres Salz ist bei Ggw. von SS. unbeständig. In überschüssiger kalter HCl suspendiert, geht sie sofort in das Hydrochlorid des *Allylbenzylmalonylguanidins* (VIII.) über. Dieses Salz wird durch W. dissoziiert u. in die freie Base übergeführt. Die Konstitution der Verb. VI., bezw. VII. ergibt sich daraus, daß sie durch Einw. von Benzyljodid auf das Ag-Salz des Allylmalonylguanidins (IV.) erhalten werden konnte. Die Ag-Salze des Benzylbarbitursäure und des Allylmalonylguanidins reagieren demnach mit Alkylhaloiden in der gleichen Weise. Die Alkylradikale werden an das C-Atom in 5-Stellung des Pyrimidinringes gebunden.



Experimentelles. *5-Allylmalonylharnstoff* (*Allylbarbitursäure*), C₇H₉O₃N₂ (I.); aus Harnstoff, Allylmalonester u. Natriumäthylat; fast farblose Platten (aus absol. A.), F. 167° ohne Aufbrausen, l. in W., unl. in Bzl. — *5-Allylmalonylguanidin*, C₇H₉O₃N₃·2H₂O (IV.); aus Guanidin, Allylmalonester und NaOC₂H₅; hexagonale Tafeln (aus Essigsäure), F. 265–266°, l. in W., unl. in A., Bzl. Gibt bei 120° sein Krystallwasser ab. — *5,5-Diallylmalonylharnstoff* (*Diallylbarbitursäure*), C₁₀H₁₃O₃N₂ (II.); aus Harnstoff, Diallylmalonester u. NaOC₂H₅; rhomboedrische Krystalle (aus 50%ig. A.), F. 173°, sl. in k. A., w. W., mäßig l. in Bzl. — *5,5-Diallylmalonylguanidin*, C₁₀H₁₃O₂N₃ (V.); aus Guanidin, Diallylmalonester und NaOC₂H₅; farblose, rhomboedrische Prismen (aus Essigsäure), schm. nicht unterhalb 300°. — *5,5-Allylbenzylmalonylharnstoff* (*5-Allyl-5-benzylbarbitursäure*), C₁₄H₁₄O₃N₂ (III.); aus Harnstoff, Allylbenzylmalonester u. NaOC₂H₅, sowie durch Einw. von C₆H₅J auf benzylbarbitursäures Ag; Prismen (aus verd. A.), F. 198°, l. in k. Ä., absol. A., unl. in W. — *Allylbenzyliminomalonharnsäure*, C₁₄H₁₇O₃N₃ (VI. oder VII.); nadelförmige Prismen (aus Essigsäure), schm. nicht unterhalb 300°. Geht bei Einw. von k. verd. HCl in das Hydrochlorid des *5,5-Allylbenzylmalonylguanidins*, (C₁₄H₁₅O₂N₃)₂·HCl, über. Die freie Base, C₁₄H₁₆O₂N₃ (VIII.), erhält man bei Einw. von W. auf das Hydrochlorid, sowie durch Einw. von C₆H₅CH₂J auf das Ag-Salz des 5-Allylmalonylguanidins. Feines, farbloses Pulver (aus Essigsäure), schm. nicht unterhalb 300°, unl. in W., A. — *Allylbenzylmalonsäure*, C(C₆H₅)(C₇H₇)(CO₂H)₂, wurde aus dem Äthylester durch 14-stdg. Kochen mit 3 Mol. KOH in 50%ig. A. dargestellt. Dickes,

nicht krystallisierendes Öl. $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$, körniges Pulver. (Amer. Chem. Journ. 46. 537—49. Dez. [11/8.] 1911. New Haven, Conn. Sheffield Lab. of YALE UNIV.)

ALEXANDER.

W. S. Hubbard, *Studien über die tryptische Verdauung der Seide*. I. Mitteilung. Auf 480 g Seide, welche durch wiederholtes Digerieren mit sd. A. und gründliches Waschen mit W. gereinigt war, ließ man bei 40° in Ggw. von CHCl_3 2—7 Monate lang 0,2%ige Sodalslg. u. einen Extrakt aus den Pankreasdrüsen von 3 Schweinen unter gelegentlichem Zusatz von etwas MERCK'schem Trypsin einwirken. Nach Beendigung des Vers. wurde filtriert. Im Filtrat ließen sich *Tyrosin*, *Tryptophan* und rechtsdrehende tryptische Peptone nachweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 2032—35. Dez. 1911. Ann Arbor, Michigan.) HENLE.

Physiologische Chemie.

A. Tschirch und F. Weil, *Beiträge zur Kenntnis der Radix Lapathi*. (Vgl. O. HESSE, LIEBIG'S ANN. 309. 51; C. 99. II. 998.) Vff. fanden in der Wurzel von *Rumex obtusifolius* (*Radix Lapathi*) *Emodinmethyläther*, *Chrysophansäure* u. *Frangulaemodin*. Diese Körper waren in der Hauptsache in Form von Glucosiden, in sehr geringer Menge in freiem Zustande in der Droge enthalten. Außerdem enthielt die Wurzel Tannoglucoside und eine S., die *Lapathinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{14}$, farblose Prismen aus Ä., F. 228—229° unter Gasentw. Diese leicht zers. S. ist ll. in W., A., Ä., Essigester, unl. in Chlf. u. PAe. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erzeugt in der Lsg. der S. einen himmelblauen, flockigen, mikrokrystallinischen Nd., der sich bei Luftzutritt violettrot färbt. Durch konz. H_2SO_4 wird die S. nicht gefärbt. Die *Lapathinsäure* reduziert ammoniakalische Silberlsg. Bei Zutritt von FeCl_3 fließen blaugraue Streifen von den Krystallen der S. ab. Kalilauge erzeugt eine gelbrote Lsg. — Die Wurzel enthielt außerdem 0,379% Fe. — Die getrocknete Wurzel von *Rumex alpinus* zeigte einen Gehalt von 13% Rohrzucker. (Arch. der Pharm. 250. 20—33. 9/1. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

K. Andriik, V. Bartoš und J. Urban, *Über die Variabilität des Gewichtes und des Zuckergehaltes der Zuckerrübenwurzeln und über die gegenseitigen Beziehungen dieser beiden Merkmale*. Das Gewicht der Rübenwurzel ist ein Merkmal, das der Variabilitätsfluktuation unterliegt; sie ist, insbesondere die individuelle, nach DE VRIES zu einem Drittel bis zur Hälfte erblich und unterliegt einer gewissen Gesetzmäßigkeit, die durch die Zahl von Individuen, in denen dasselbe Merkmal in gleichem Maße auftritt, gekennzeichnet ist. Um nachzuweisen, wie weit diese Gesetzmäßigkeit geht, haben Vff. das Einzelgewicht von Rübenwurzeln verschiedener Stämme einem statistischen Studium unterzogen. Es wurden 6 Stämme ausgewählt, davon 3 auf derselben Parzelle unter gleichen Bedingungen, die anderen 3 auf verschiedenen Parzellen und in verschiedenen Jahren gezüchtet. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen und graphischen Darst. niedergelegt. Die Endergebnisse sind: Das Gewicht der Rübenwurzel ist ein von der Fluktuationsvariabilität beherrschtes Merkmal und unterliegt dem QUETELET-GALTON'schen Gesetze. Die Spannung der Variabilität des Wurzelgewichtes ist bedeutend größer als diejenige des Zuckergehaltes. Die Variabilität des Wurzelgewichtes ist nicht für jeden Stamm die gleiche. Einem jeden Gewichte eines Individuums des betreffenden Stammes entspricht ein bestimmter, in den Grenzen der Variabilität des Zuckergehaltes dieses Stammes liegender Zuckergehalt und umgekehrt; gleichen Gewichten der Rübenwurzeln entspricht mithin keineswegs ein gleicher Zuckergehalt und umgekehrt. Das Korrelationsgesetz, nach dem mit steigendem Gewichte

der Rübenwurzeln ihr Zuckergehalt sinkt, hat bei den einzelnen Stämmen keine allgemeine Gültigkeit. (Vgl. ANDRLÍK und URBAN, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 369; C. 1911. I. 1426.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 193—210. Januar.)

RÜHLE.

F. Strohmmer, H. Briem und O. Fallada, *Zur Kenntnis der Saccharosebildung in der Zuckerrübe*. Im Einklang mit Unterss. von ANDRLÍK, URBAN und STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 1; C. 1907. II. 1865) haben Vff. mittels geeigneter Verss. gefunden, daß auch die zweijährige Samenrübe in ihren Assimilationsorganen während ihres Wachstums Zucker erzeugt, der nicht nur in den Stengeln, sondern auch in der Wurzel, sowie in etwaigen Neubildungen derselben zur Aufspeicherung gelangt.

Weiterhin wird Stellung genommen gegen eine Bemerkung von STEPHANI (KÜHN-Archiv I. 108 [1911]), der in frischen Rüben reduzierenden Zucker, im Mittel etwa 0,1%, fand. Dieser Befund wird auf Ursachen, die in dem angewendeten Verf. liegen, aber nicht auf Ggw. von Invertzucker zurückgeführt und die bisher vertretene Ansicht, daß Invertzucker nur ganz ausnahmsweise in geringer Menge vorkommen könne, aufrecht erhalten. — Die Einwendungen von GUTZEIT (Naturwissenschaftl. Zeitschrift f. Forst- u. Landwirtschaft 9. 481 [1911]) gegen die Anschauung, daß die Saccharose der Zuckerrübe bereits als solche im Rübenblatte gebildet wird und auch in dieser Form in die Wurzel wandert, sind hauptsächlich auf theoretischen Erwägungen, gestützt durch die bekannten Gesetze der Diffusion und des osmotischen Druckes, aufgebaut. Diese Einwendungen vermögen jene Anschauung, die experimentell besser begründet ist als diejenige GUTZEITS, wonach der Zucker als Monosaccharid aus den Blättern in die Wurzel wandert und erst hier zu Saccharose kondensiert wird, nicht zu erschüttern. (Vgl. FLODERER und HERKE, Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 385; C. 1911. II. 367.) (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 857—66. Chem.-techn. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.)

RÜHLE.

A. Stift, *Ein kleiner Beitrag zur Frage über den Einfluß des Lichtes auf die Entwicklung der Zuckerrübe*. Die Verss. geben eine weitere Bestätigung der Erfahrung, daß durch Lichtmangel das Wachstum der Blätter der Zuckerrübe in auffallender Weise auf Kosten der Wurzelentw. gefördert wird, und daß in Verbindung damit eine geringere Ablagerung des Zuckers in der Wurzel stattfindet (vgl. STROHMMER, BRIEM, FALLADA, Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 11; C. 1911. I. 1065). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 849—56. Wien.)

RÜHLE.

Oscar Loew, *Über die Assimilation von Nitraten in Pflanzenzellen*. Vf. weist im wesentlichen auf frühere Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 675; C. 90. I. 790) hin, in denen er zeigte, daß die chemische Energie des lebenden Protoplasmas von *Penicillium glaucum* vollständig zur Reduktion des Nitrats und zur Assimilation des Nitratstickstoffs ausreicht. Ähnlich verhält sich das Protoplasma gegenüber Sulfaten, während die Kohlensäureassimilation noch durch die Energie der Lichtstrahlen unterstützt werden muß. Vf. bespricht einige Arbeiten anderer Vff. und führt die chemische Tätigkeit der lebenden Zelle auf die große Stabilität der Proteine zurück, die sich bei den geringsten Einflüssen unter Verlust der synthetischen Eigenschaften der Zelle innerhalb des ganzen Protoplasten umlagern. Thermische Energie wird durch labile Atomgruppen schon bei niedriger Temp. in chemische umgelagert, während stabil gelagerte Atome durch thermische Energie erst bei Steigerung der Temp. chemisch beeinflußt werden können. (Chem.-Ztg. 36. 57—58. 16/1.)

LÖB.

Gustav Moßler, *Über den Einfluß verschiedener Kulturbedingungen auf das ätherische Öl von Mentha piperita*. Vf. kommt zu dem Schluß, daß für den Ertrag an Kraut u. für die Menge des daraus erhaltenen Öles die Düngung mit Stallmist von gleichem Nutzen ist. Superphosphatdüngung ist ohne merklichen Einfluß. Volldüngung liefert fast den doppelten Ertrag gegenüber der Düngung nur mit Stallmist. Die Kosten der Düngung machen sich in Anbetracht des besseren Ertrages bezahlt. Der Ertrag auf Moorboden ohne Düngung war sehr günstig. Die Resultate sind im Original in Tabellenform zusammengestellt. (Pharm. Post 45. 2—5. 3/1. Wien. Chem.-pharmaz. Unters.-Anstalt d. Ministeriums d. Innern.) ALEFELD.

J. F. Mc Clendon, *Die gesteigerte Durchlässigkeit des kontrahierten quergestreiften Muskels für Ionen*. Es wurde die elektrische Leitfähigkeit des Froschmuskels im Zustande der tetanischen Kontraktion gemessen. Sie erwies sich als wesentlich gesteigert gegenüber der Leitfähigkeit des Muskels im Ruhezustand. Man kann hieraus schließen, daß im Kontraktionszustand die Durchlässigkeit des Muskels für Anionen gesteigert ist. (Amer. Journ. Physiol. 29. 302—5. 1/1. New York. CORNELL University.) HENLE.

J. F. Mc Clendon, *Ein physikalisch-chemischer Versuch zur Erzeugung einäugiger Mißbildungen*. Durch Einbringen von Eiern des Seefisches Fundulus heteroclitus in Lsgg. von NaCl, LiCl, MgCl₂, NaOH, Äthylalkohol, Amylalkohol, Aceton u. Athyläther gelang es, cyclopische Embryonen zu erzeugen. Die zur Erzeugung der Cyclopie erforderliche Konzentration war stets nur wenig schwächer als die tödlich wirkende. (Amer. Journ. Physiol. 29. 289—97. 1/1.) HENLE.

J. F. Mc Clendon, *Über die Dynamik der Zellteilung. III. Künstliche Parthenogenese bei Wirbeltieren*. (Forts. von Amer. Journ. Physiol. 27. 240; C. 1911. I. 242.) Es ist dem Vf. gelungen, Froscheier sowohl durch mechanische Reizung, nämlich durch Druck oder Anstechen mit einer feinen Nadel, wie auch durch elektrische Reizung zur Segmentation zu veranlassen. (Amer. Journ. Physiol. 29. 298 bis 301. 1/1.) HENLE.

George F. White und William Crozier, *Vergleichende proteolytische Versuche mit Trypsin*. Gekochtes Rindfleisch, gekochter Kabliau und gekochter Hundshai (*Mustelus canis*) wurden getrocknet, analysiert, und abgewogene Mengen Substanz bei 36—38,5° in Ggw. von CHCl₃ 1/2—S Stdn. lang der Einw. einer Lsg. von MERCK'schem Trypsin u. Soda unterworfen. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde filtriert, und im Filtrat sowohl der Gesamt-N wie auch der Amino-N bestimmt. Ein aliquoter Teil des Filtrats wurde durch Kochen mit konz. HCl vollständig hydrolysiert und das Prod. der Hydrolyse ebenfalls auf seinen Gehalt an Amino-N untersucht. Am schnellsten löslich gemacht unter der Einw. des Trypsins wurde das Fleisch des Kablias, es folgte das des Hundshais, u. am längsten dauerte die Verdauung des Rindfleisches. Die vom Kabliau gewonnenen proteolysierten Lsgg. enthielten am meisten Amino-N, die vom Hundshai am wenigsten. — Mit den Resultaten der unter Verwendung von Rindfleisch u. Kabliau an Hunden angestellten Stoffwechselverss. stimmen die Ergebnisse der künstlichen Verdauungsverss. überein. Sie lehren, daß Fleisch vom Hundshai im Organismus langsam verdaut wird u. das N-Gleichgewicht aufrecht zu erhalten vermag, u. zwar besser als Rindfleisch oder Kabliau. Die Verwendung des *Hundshais als Nahrungsmittel* kann demgemäß nur empfohlen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 2042—48. Dez. 1911. Richmond, Virginia. Richmond College.) HENLE.

Arthur F. Coca, *Die Gegenwart mehrerer giftiger Stoffe im Schlangengift*. Durch die Unterss. bringt Vf. eine neue Stütze für die Annahme zweier getrennter toxischer Substanzen im *Cobragift*. Der schädigende Einfluß des Cobragiftes auf Kaulquappen, der zuerst von OVERTON beobachtet worden war, wird nicht durch ein Neurotoxin, sondern durch einen 2. Bestandteil des Cobragiftes verursacht, der von dem Neurotoxin durch Behandlung mit einer Lecithin-Chloroformmischung oder mit Rinderblutkörperchen in Rohrzucker getrennt werden kann. Vermutlich wirkt der für Kaulquappen giftige Bestandteil direkt auf die Haut- und Keimepithelien und ist identisch mit dem lipolytischen Hämotoxin. (*Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap.* I. Tl. 12. 134—42. 17/1. 1912. [19/9. 1911.] Lab. f. experim. Pathol. d. Med. Coll. d. CORNELL-Univ.) PROSKAUER.

H. A. Mattill und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken. VIII. Die Ausnutzung des aufgenommenen Fettes unter dem Einfluß mäßigen und reichlichen Wassertrinkens während der Mahlzeiten*. (Forts. von WREATH und HAWK, *Journ. Americ. Chem. Soc.* 33. 1601; C. 1911. II. 1871.) Mehrere junge Leute lebten längere Zeit hindurch (11—28 Tage lang) von einer gleichmäßigen und konstanten Diät; während dieser Zeit nahmen sie zunächst geringe Mengen W. während der Mahlzeiten zu sich, alsdann erhielten sie mehrere Tage hindurch größere Wassermengen zu jeder Mahlzeit (bis zu insgesamt 5 l täglich), und während der letzten Versuchstage tranken sie wieder die gleichen Mengen wie bei Beginn der Verss. Während der ganzen Versuchszeit wurde der Fettgehalt der Faeces bestimmt, und zwar wurden die Faeces nach jeder einzelnen Defäkation in frischem Zustand analysiert. In allen Fällen hatte der Wassergenuß eine Abnahme des in den Faeces zur Ausscheidung gelangenden Fettes zur Folge und verursachte demgemäß eine bessere Ausnutzung des Nahrungsfettes. Meist überdauerte die bessere Fettausnutzung die Periode der gesteigerten Wasseraufnahme noch um einige Tage. Große Wassermengen waren wirksamer als mäßige Mengen; und bei Personen, die nicht gewohnt waren, W. zu den Mahlzeiten zu trinken, waren die Resultate deutlicher als bei gewohnheitsmäßigen Wassertrinkern. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 33. 1978—98. Dez. 1911. University of Illinois.) HENLE.

H. A. Mattill und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken. IX. Die Verteilung des bakteriellen Stickstoffs und der übrigen Formen von Fäkalstickstoff, und die Ausnutzung des aufgenommenen Eiweißes unter dem Einfluß reichlichen und mäßigen Wassertrinkens während der Mahlzeiten*. Die Verss., über welche in dieser Arbeit berichtet wird, unterscheiden sich von den im vorstehenden Referat beschriebenen lediglich insofern, als die Faeces diesmal statt auf ihren Fettgehalt auf ihren Gehalt an N, und zwar an Gesamt-N, Bakterien-N u. Extraktiv-N, untersucht worden sind. Die Verss. lehren, daß unter dem Einfluß reichlichen Wassergenusses (1 l bei jeder Mahlzeit) eine bessere Ausnutzung des Nahrungseiweißes statthat, eine Tatsache, die sich in einer Abnahme des N-Gehaltes der Faeces äußerte. Die Abnahme betraf alle Formen des Fäkal-N. Bei Aufnahme mäßiger Wassermengen (500 ccm pro Mahlzeit) waren wesentliche Änderungen in der Verwertung des Nahrungseiweißes nicht zu beobachten. (*Journ. Americ. Chem. Soc.* 33. 1999—2019. Dez. 1911. University of Illinois.) HENLE.

H. A. Mattill und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken. X. Die Menge der Faeces und ihr Gehalt an Kohlenhydraten unter dem Einfluß mäßigen und reichlichen Wassertrinkens während der Mahlzeiten*. Es wird über Verss. berichtet ähnlich denen, welche im zweitvorstehenden Referat beschrieben sind, mit dem Unterschiede jedoch, daß diesmal der Gehalt der Faeces an Kohlenhydraten be-

stimmt worden ist. Unter dem Einfluß reichlichen Wassertrinkens war die Ausnutzung der Kohlenhydrate der Nahrung eine bessere, als wenn nur geringe Wassermengen zu den Mahlzeiten genossen wurden. Auch nahm die Menge der Faeces, und zwar sowohl ihr Trockengewicht, wie auch die in ihnen zur Ausscheidung gelangende Feuchtigkeit, unter der Einw. des Wassertrinkens ab. (Forts. s. S. 428.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 2019—32. Dez. 1911. University of Illinois.)

HENLE.

R. G. Hoskins, *Die sihenische Einwirkung von Epinephrin auf den Darm*. Es wurde die Einw. wässriger Adrenalinlsgg. wechselnder Konzentration auf isolierte Segmente vom Dünndarm des Kaninchens untersucht. Bereits unter der Einw. sehr stark verd. Lsgg. (1 : 500 000 000) erfolgte eine erhebliche Beeinträchtigung der Darmperistaltik. Bei noch stärkerer Verdünnung war die rhythmische Tätigkeit des Darms zuweilen gesteigert. (Amer. Journ. Physiol. **29**. 363—66. 1/1. HARVARD Medical School.)

HENLE.

Chas. E. Vanderkleed, *Empfindlichkeit von Meerschweinchen gegen Herztionika*. Nach genauer Beschreibung der Versuchsanordnung gibt Vf. in 4 Tabellen eine Zusammenstellung seiner Verss. mit leichten und schweren männlichen und weiblichen Meerschweinchen. Danach beträgt die letale Dosis (M. L. D.) 0,0000500 bis 0,0000525. Die korrespondierenden Werte für Frösche sind: *Rana pipiens* (männlich) 0,00000032, *Rana pipiens* (weiblich) 0,00000038, *Rana catesbiana* 0,00000052. (Amer. Journ. Pharm. **84**. 14—23. Januar. Philadelphia, Pa. Lab. von H. K. MALFORD Co.)

GRIMME.

Leo Loeb, *Über die Wirkung der intravenösen Injektion von wässrigen Organextrakten und die entgiftende Wirkung frischen Serums*. Läßt man Blutserum und Gewebsextrakt eine Zeitlang gemischt, so findet eine von der Art des Serums und Gewebsextraktes abhängige, starke Abschwächung der gerinnungserregenden Wrkg. des Extraktes statt. Erwärmen gewisser Extrakte auf 56° zerstört zu einem großen Teil den Bestandteil des Extraktes, der mit einem Bestandteil des Serums sich zu einer gerinnungshemmenden Substanz verbindet, während die Gewebskoaguline durch diese Erwärmung in viel geringerem Maße angegriffen werden. Die gerinnungshemmende Wrkg. des Serums ist bis zu einem gewissen Grade spezifisch. Diese Tatsachen dürften die von DOLD mitgeteilten Befunde, denen zufolge Serum die Giftigkeit der Gewebsextrakte aufhebt (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **10**. 57; C. 1911. II. 569) erklären. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **12**. 189—93. 17/1. 1912. [27/9. 1911.] St. Louis. Pathol. Lab. d. BERNARD FREE Skin- and Cancer Hosp.)

PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Slator, *Über Dioxyceton als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung*. In gleicher Weise wie früher für die Milchsäure (Journ. Chem. Soc. London **93**. 217; C. 1908. I. 1569) wird jetzt für das *Dioxyceton* der Nachweis erbracht, daß es nicht Zwischenprod. der alkoh. Gärung (BUCHNER, MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1773; C. 1910. II. 329) sein kann, da es unter Bedingungen, unter denen Traubenzucker vollständig vergoren wird, durch Hefe nicht merklich angegriffen wird, so daß überhaupt zweifelhaft ist, ob Dioxyceton durch Hefe direkt vergoren wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 43—46. 25/1. 1912. [9/12. 1911.] Burton-on-Trent.)

FRANZ.

H. Itō, *Gärung von Quittensaft*. Durch Einmischen von 47 kg Quitten wurden 45 l Quittenwein folgender Zus. gewonnen: D.¹⁸ 1,021, A. 6,4 Vol.-%, Extrakt 8,112%, Zucker (als Glucose) 3,888%, Glycerin 0,340%, Gesamtsäure (als Weinsäure) 0,886%, flüchtige S. (als Essigsäure) 0,617%, nicht flüchtige S. (als Weinsäureester) 2,698%, flüchtige Ester (als Essigäther) 0,084%, nicht flüchtige Ester (als neutraler Weinsäurediäthyläther) 2,6% und Asche 0,286%. Als Gärungserreger wurden *Saccharomyces apiculatus* und *Torula pulcherrima* nach angegebenem Verf. isoliert. Ihre biologischen u. chemischen Eigenschaften werden des näheren beschrieben. (Journ. Agric. Tokyo I. 337—44. 28/3. 1911.) GRIMME.

T. Takahashi und H. Satō, *Einige neue Varietäten von Willia anomala als Gärungserreger für Saké*. Vff. beschreiben vier neue Varietäten von Willia anomala an der Hand einer Tafel, ihre Wachstumsbedingungen und geben Anweisungen zur Züchtung von Reinkulturen. Als Gärungsoptimum ergab sich eine Temp. von 17—22°. Mit frischer unvergorener Saké angesetzte ergaben nach 10-tägiger Gärung im Vergleich zu Handelssaké folgende Analysenwerte:

	Handels- saké	Varietät I	Varietät II	Varietät III	Varietät IV	Mischung aus II, III u. IV.
Dichte	0,9930	0,9931	0,9923	0,9929	0,9928	0,9930
100 cem enthalten %:						
Alkohol	17,60	16,98	17,90	17,10	17,00	17,00
Extraktivstoffe	3,8056	3,9680	3,9568	3,9792	3,9170	3,9552
Gesamtsäure	0,1770	0,1770	0,1770	0,1770	0,1770	0,1770
Flüchtige Säure	0,0360	0,0360	0,0300	0,0360	0,0360	0,0360
Nicht flüchtige Säure	0,1416	0,1416	0,1475	0,1416	0,1416	0,1416
Asche	0,0440	0,0488	0,0488	0,0480	0,0444	0,0472
Glycerin	1,1840	1,1524	1,1460	1,1244	1,1028	1,1646
Glucose	1,1984	1,1842	1,1460	1,2048	1,1874	1,1606
Dextrin	0,5900	0,5676	0,5480	0,6678	0,5682	0,5272
Rohprotein	0,7158	0,7140	0,7140	0,7175	0,7105	0,7215
Reinprotein (nach STUTZER)	0,0403	0,0402	0,0385	0,0420	0,0455	0,0402
Fuselöl (nach TAKAHASHI)	0,1500	0,1500	0,1500	0,1500	0,1500	0,1500
Aldehyd (als Acetaldehyd)	0,0159	0,0035	0,0088	—	0,0070	—
Furfurol	0,0010	0,0010	0,0007	0,0008	0,0007	0,0009
Aminosäuren (als Glykokoll)	—	0,2126	0,1890	—	—	0,1939
Farbtiefe (Jod) cem auf 100 W.	0,85	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
Farbtiefe (Kal. bichrom.) cem auf 100 W.	1,2	1,4	1,4	1,0	1,4	1,4

Die zur Best. der Farbtiefe benutzte Jodlsg. enthielt 1,27 g J und 1,8 g KJ, die Bichromatlsg. 1,94 g im Liter. (Journ. Agric. Tokyo I. 227—68. 28/3. 1911.) GRIMME.

T. Takahashi und H. Satō, *Beziehungen zwischen der Menge von Aminosäuren zur Beschaffenheit von Saké*. Vff. haben in zahlreichen Handelsmustern von Saké den Gehalt an Aminosäuren bestimmt und erhielten als Mittelwerte für 1. Qualität 0,197%, für 2. Qualität 0,233%, und für minderwertige Ware 0,268%. Je besser also die Qualität, desto geringer der Gehalt an Aminosäuren. (Journ. Agric. Tokyo I. 269—74. 28/3. 1911.) GRIMME.

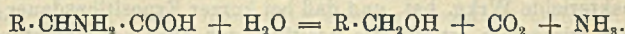
T. Takahashi und T. Yamamoto, *Assimilation und Bildung von Aminosäuren durch Saccharomyces Saké und andere Gärungserreger*. Je 100 cem sterilisierter Kojiextrakt wurde mit der betreffenden Hefe versetzt und 7 Tage bei 25° gehalten.

Täglich wurde einmal umgeschwenkt. Sodann wurden in 50 cem die Aminosäuren nach SÖRENSEN bestimmt (C. 1908. I. 144), die andere Hälfte wurde destilliert u. im Dest. der Gehalt an Fuselöl nach TAKAHASHI bestimmt. In einer Tabelle sind die Resultate der Verss. mit 62 Sakéhefen zusammengestellt. Eine andere Versuchsreihe bezieht sich auf Bier- u. Weinhefen in Vergleich zu Saké. Der Kojiextrakt enthielt 0,176% Aminosäuren. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle niedergelegt:

Hefenart	Aminosäuren %		Fuselöl
	Gefunden	Verbraucht oder gebildet	
Champagnerhefe	0,112	-0,064	Viel
Tarulahefe (rote Varietät)	0,206	+0,030	Mittel
Obergärige Bierhefe (Holland)	0,123	-0,53	Mittel
Untergärige Bierhefe (München)	0,023	-0,153	Wenig
Pombehefe	0,153	-0,023	Mittel
Weinhefe (STEINBERG)	0,147	-0,069	Viel
Sakéhefe (Willia anomala Hansen)	0,057	-0,119	Mittel

Je mehr Aminosäuren also durch das Wachstum der Hefen verbraucht sind, desto weniger Fuselöl wird gebildet. (Journ. Agric. Tokyo 1. 275—81. 28/3. 1911.)
GRIMME.

K. Kurono, *Bildung von Fuselöl durch Sakehefe*. Vf. hat Gärungsversuche mit Sakéhefe in Zuckerlsgg. mit Zusatz der verschiedensten Eiweißstoffe allein u. mit Ammoniumsalzen zur Erforschung der Frage gemacht, ob aus Eiweißverb. Fuselöl gebildet werden kann. Die Spaltung könnte wie folgt gedacht werden:



Aus seinen zahlreichen Verss., die sich im Rahmen eines kurzen Referats nicht wiedergeben lassen, ergibt sich, daß Fuselöl vor allem aus Leucin gebildet wird. Zusätze von Ammoniumcarbonat oder -phosphat verhindern die B. Das beste Verhältnis der letzteren zu Leucin ist 2—3:1. Glykokoll bildet bei der Gärung Essigsäure und Essigester. (Journ. Agric. Tokyo 1. 283—94. 28/3. 1921.)
GRIMME.

K. Kurono, *Ein Asparagin spaltendes Enzym in Hefe*. Die Verss. wurden ausgeführt mit Bier- und Sakéhefe. Das Enzym wurde isoliert entweder durch Zerreiben der Hefe mit Quarzsand und Auslaugen mit W., oder durch Ausziehen mit ganz schwacher NaOH (50 cem $\frac{1}{1}$ -n. NaOH auf 1 l W., Vermischen mit 500 g Hefe, 2 Tage bei 37° im Thermostaten stehen lassen und nach dem Abkühlen filtrieren). Diese Lsgg. wurden mit Asparagin, Harnstoff, Leucin, Formamid und Butylamid 48 Stdn. im Brutschrank gehalten u. dann der Gehalt an NH_3 bestimmt. Asparagin wird sehr energisch angegriffen (aus 1 g 0,129 g NH_3), Formamid ganz schwach (aus 1 g Spuren NH_3), die anderen Amide gar nicht. Dabei war es gleichgültig, ob das Enzym mit W. oder Lauge ausgezogen war, und ob der Vers. in alkal. oder saurer Lsg. ausgeführt wurde. (Journ. Agric. Tokyo 1. 295—30. 28/3. 1911.)
GRIMME.

T. Mitsuda, *Hefen aus „Sho-yu“-Maische*. Genaue biologische Beschreibung von 5 Gärungserregern, Angaben über Gärungsenergie und -optimum. Beigefügt sind 9 Abbildungen. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. Agric. Tokyo 1. 345—55. 28/3. 1911.)
GRIMME.

Sydney G. Paine, *Die Permeabilität der Hefezelle*. Es wurden quantitative Verss. angestellt, betreffend die Durchlässigkeit von Hefezellen für Alkohol, NaCl, Ammoniumsulfat, CuSO_4 , Na_2HPO_4 , Na-Hexosephosphat und Na-Arseniat. Die Diffusionsfähigkeit des *Äthylalkohols* erwies sich als von der der anorganischen Salze durchaus verschieden. Beim Einbringen von Hefe in verd. A., dessen Konzentration 5–20% betrug, war das Verhältnis der Konzentration innerhalb der Zellen zu der außerhalb derselben annähernd konstant und unabhängig von der absoluten Konzentration. Alkohol diffundierte ganz leicht in die Zellen; das genannte Verhältnis war aber nicht gleich eins, sondern betrug etwa 0,85. Es scheint, daß nicht das gesamte in der Zelle enthaltene W., welches beim Erhitzen auf 98° entweicht, für die Diffusion von A. zur Verfügung steht. — Die untersuchten Salze wurden alle aus mäßig konz. Lsgg. durch die Hefe aufgenommen; NaCl u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auch aus verd. Lsgg. Während aber beim A. die innerhalb von 3 Stdn. in die Hefe eintretende Menge annähernd gleich war der Menge, welche bei längerem Eintauchen aufgenommen wurde, verlief der Prozeß bei den Salzen sehr langsam. NaCl trat aus $\frac{1}{10}$ molarer Lsg. in 3 Stdn. nicht ein. Nach 20-stünd. Einw. einer $\frac{1}{10}$ molaren Na-Phosphatlsg. war ein Eintritt von P in die Hefe nicht nachzuweisen; dagegen war das Resultat deutlich positiv bei Verwendung einer konzentrierteren (0,3 molaren) Lsg. — Die Frage, wie weit die verschiedenen Substanzen in die Zelle eindringen, muß vorläufig unbeantwortet bleiben. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 289–307. 8/12. 1911. London. LISTER Institute.) HENLE.

W. M. Thornton, *Der Einfluß ionisierter Luft auf Bakterien*. Es wurde die Einw. von Luft, die durch positive oder negative Spitzenentladung ionisiert worden war, auf Kulturen von *Bacillus anthracis*, *B. pyocyaneus*, *Sarcina lutea*, *Pneumococcus*, *B. coli commune*, B. FRIEDLÄNDER, *B. typhosus*, *B. cholerae asiatica*, *B. dysenteriae SHIGA* untersucht. Es zeigte sich, daß ionisierte Luft eine ausgesprochen baktericide Wrkg. hat, und daß bei kurzer Expositionsdauer die negative Entladung viel wirksamer ist als die positive, daß aber bei mehrstündiger Einw. die positive Entladung nahezu den gleichen Erfolg hat wie die negative. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 280–88. 8/12. 1911. Newcastle-on-Tyne.) HENLE.

A. F. Hayden und W. Parry Morgan, *Über den Einfluß der Bestandteile einer Bakterienemulsion auf den opsonischen Index*. Durch wiederholtes Aufschwemmen von Bakterienemulsionen mit NaCl-Lsg., Zentrifugieren und Abpipettieren der über dem Nd. schwimmenden, mehr oder weniger klaren Fl. gelingt es, den in der Emulsion enthaltenen Bakteriendetritus nahezu vollständig zu entfernen und eine lediglich aus ausgewaschenen Bakterien bestehende Emulsion zu gewinnen. Unterwirft man eine solche Emulsion der Einw. eines in der üblichen Weise hergestellten phagocytären Gemisches, so zeigt sich, daß die Phagocytose einen wesentlich höheren Grad erreicht als in Ggw. des Bakteriendetritus. Daß die Ggw. von Detritus die Phagocytose beeinträchtigt, beruht, wie besondere Verss. ergaben, darauf, daß der Detritus dem Serum das opsonische Vermögen nimmt, also selbst als Receptor wirkt. Zur Best. des opsonischen Index von *Blutserum* eignet sich aber eine Suspension ausgewaschener Bacillen nicht; vielmehr ist die Ggw. von Detritus zwecks Gewinnung brauchbarer Zahlen unerläßlich. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 320–26. 8/12. [2/11.*] 1911. St. MARY'S Hospital.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

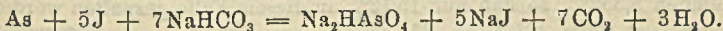
Utz, „*Cellosa*“, *hygienische Handwaschtabletten*. Nach Unterss. des Vfs. bestehen die Tabletten im wesentlichen aus einer Mischung von feingepulvertem

Coniferenholz und Seife. Die Reinigungskraft war sehr gut. (Pharm. Zentralhalle 53. 9. 4/1.) GRIMME.

Costantino Gorini, *Das Verhalten der säureabbildenden Bakterien (acidoproteolytischen Bakterien) des Käses gegenüber niedrigen Temperaturen hinsichtlich ihrer Mitwirkung beim Reifen der Käse.* (Vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 284; C. 1911. II. 1955.) Die Ergebnisse seiner Verss. und Erörterungen faßt Vf. wie folgt zusammen: Die säureabbildenden Bakterien, besonders die acidoproteolytischen Kokken, vermögen sich auch bei Temp. unter 10° zu entwickeln, können also, im Gegensatz zu den eigentlichen Milchsäurebakterien, im Innern der Käse auch während des Überwinterns der Käse in Reifungsräumen wirken, wie dies besonders bei Käsen mit lange dauernder Reifung (Parmesan, Sbrinz usw.) der Fall ist. Die proteolytischen Enzyme der säureabbildenden Bakterien können bei noch niedrigeren Temp., unterhalb 5°, wirken, bei denen also das Mikrobenleben im allgemeinen zum Stillstand kommt. Diese Fähigkeit der proteolytischen Enzyme bestätigt, daß man, um den Einfluß der säureabbildenden Bakterien in den verschiedenen Reifungsphasen der Käse anzunehmen, nicht die Fortdauer ihres Lebens in allen Phasen nachzuweisen braucht. Es genügt eine hinreichend üppige Entwicklungsperiode zu Beginn des Reifens; für die Fortsetzung ihrer Tätigkeit sorgen dann die von ihnen erzeugten intra- und extracellulären Enzyme. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 13—17. 1/1. Mailand. Bakt. Lab. der Kgl. Landw. Hochschule.) RÜHLE.

Höft, *Zur Beurteilung der Käseausbeute aus den Lactodensimetergraden der Molke.* (Vgl. Vf., Milch-Ztg. 40. 248; C. 1911. II. 491.) Die Berechnung der in den Käse übergegangenen fettfreien Trockenmasse aus den Unterschieden zwischen den Lactodensimetergraden von Milch und Molken ist nicht vollständig richtig, weil außer den Molken immer mehr oder weniger Käsestaub verloren geht, dessen Menge weder in den Lactodensimetergraden der Molken zum Ausdruck kommt, noch daraus zu ermitteln ist. Ob die in der Käsemasse befindliche Fl. völlig der abgeschiedenen Molke gleicht, ist unentschieden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 17—18. 1/1.) RÜHLE.

Aubrey V. Fuller, *Spontane Oxydation von arsenige Säure enthaltenden Konservierungsflüssigkeiten.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß As₂O₃-haltige Konservierungsflüssigkeiten rapid im Gehalte zurückgehen. Die Best. von As₂O₃ geschah wie folgt: 50 ccm der Lsg. werden mit verd. H₂SO₄ angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt. 3-maliges Ausschütteln gewährleistet vollständige Erschöpfung, Verjagen des Ä., Aufnehmen des Rückstandes in W. u. unter Zugabe von NaHCO₃ mit 1/10-n. Jodlsg. titrieren (Indicator: Stärke), 1 ccm 1/10-n. Jodlsg. = 0,00495 g As₂O₃. — Zur Best. des Gesamt-As werden 50 ccm in einem 100 ccm-Meßkolben mit verd. HCl eben angesäuert (Indicator: Methylorange) u. auf 100 ccm aufgefüllt. Filtrieren durch ein quantitatives Filter. 20 ccm werden mit einem großen Überschuß einer Lsg. von 20 g Zinnchlorid und 40 g Weinsäure in 1 l konz. HCl in einer Glasstopfenflasche versetzt und 3 Stdn. bei 35—40° stehen gelassen. Die As-Verbb. werden dadurch zu metallischem As reduziert. Nd. abfiltrieren und Lösen in einem Überschuß von 1/10-n. Jodlsg. unter Zusatz von Na-Bicarbonat oder -phosphat. Zurücktitrieren mit 1/10-n. Thiosulfatlsg.:



Die Verss. des Vfs. erstrecken sich auf den Nachweis der Oxydation durch organische Substanzen. Er konnte nachweisen, daß durch Bakterien die Oxydation

rapide unterstützt wird, in einer Lsg. mit 0,236% As_2O_3 waren nach 10 Tagen nur noch 0,011% nicht oxydiert. Als Hemmungsmittel erwies sich als am praktischsten ein Zusatz von Fichtenteer, wodurch die Oxydation auf ein Minimum zurückgedrängt wird. (U.S.P. Department of Agriculture, Circular 182. 1—8. 9/9. 1911. Washington D.C. Sep. vom Vf.) GRIMME.

Gallois, *Über einige Verfälschungen des Safrans*. Vf. berichtet über 3 Proben von verfälschtem Safran. Die Gesamtasche betrug 36,8, 32 u. 38,1%, davon waren in W. unl. 0,7, 0,6, 9,1%; der Rest bestand in der Hauptsache aus Borax. Der zum Vergleich dienende reine Safran enthielt 5,5% Gesamtasche, wovon 2% in W. unl. waren. Die vegetabilische Trockensubstanz nach Extraktion mit sd. W. und Abzug der in W. unl. Asche betrug bei den 3 verfälschten Safranen 10,2, 11,0, 14,4%, beim reinen Safran 33,3%. Als weiteres Mittel zur Beurteilung eines Safrans diente dem Vf. die Best. des Reduktionsvermögens des wss. Auszuges. Dieser Wert betrug, auf Glucose berechnet, bei den 3 verfälschten Safranen 6,1, 7,37, 5,8%, beim reinen Safran 21%. Aus dem Verhältnis zwischen gefundener Glucose und dem Glucosewert des reinen Safrans u. dem Verhältnis zwischen der vegetabilischen Trockensubstanz der Probe und derjenigen des reinen Safrans berechnet Vf. eine Verfälschung von ca. 70, 65 und 75%. In der einen Probe bestand die vegetabilische Trockensubstanz aus einem Gemisch von Safran u. Griffeln. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 5—11. 1/1.) DÜSTERBEHN.

Eyvind Böttker, *Kleine Laboratoriumsmitteilungen*. Oxalsäure zeigt keinen einheitlichen F. Der F. liegt je nach der Art des Erhitzens und der Menge der S. zwischen 99,5 u. 101,5°. — *Hippursäures Ba*, $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{N})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Blättchen aus W., getrocknet bei 120°. — Ein Margarinekonservierungsmittel erwies sich als Kaliumfluorid, dem reichliche Mengen Kieselsäurehydrat beigemischt waren. Gahns Amykos, ein Haut- und Mundwasser, enthielt in 100 ccm W. 3 g Glycerin und 4 g Borsäure, ferner Pfefferminz- u. Nelkenöl 3:1. Ein teures Haarfärbemittel „Sublimior“ besteht aus 1 g Glycerin, Bleiacetat, 5 g Na-Thiosulfat nebst 10 g Glycerin gelöst in 90 g Rosenwasser. „Crème Simon“ besteht aus Glycerin, das mit ZnO und Stärkemehl zu einem Brei angerührt und parfümiert ist. (Chem.-Ztg. 36. 105. 27/1. Kristiania.) ALEFELD.

Pharmazeutische Chemie.

Marc Bridel, *Über die Zusammensetzung eines aus einer nicht in Gärung gewesenen Enzianwurzel durch Maceration bereiteten, wässrigen und eines durch Perkolation gewonnenen alkoholischen Extraktes*. (Vgl. S. 87, 88 u. 438.) Bereitet man aus einer an der Luft getrockneten Enzianwurzel nach der Vorschrift des Kodex von 1908 ein wss. Extrakt, so erhält man ein Prod., welches noch 75% der durch Invertin hydrolysierbaren Kohlenhydrate enthält, in dem aber 85,58% des Gentiopikrins gespalten sind. Extrahiert man dagegen die Wurzel nach dem Perkolationsverf. mit 60%ig. A. unter Anwendung der vom Kodex für Aconitextrakt angegebenen Vorschrift, so erhält man eine bessere Ausbeute an Extrakt — 52,5% anstatt 46%. Das alkoh. Extrakt enthält nicht nur nahezu die Gesamtmenge der durch Invertin hydrolysierbaren Kohlenhydrate, sondern auch eine beträchtliche Menge an Gentiopikrin, nämlich 8,352%, so daß nur 15,12% in diesem Falle gespalten worden sind. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 11—15. 1/1.) DÜSTERBEHN.

F. Herrmann und W. Lenz, *Heusmanns Blasenmervenbonbons „Euoctura“*.

Die Tabletten dürften neben Stärke und Milchzucker lediglich eisenhaltigen weißen Bolus enthalten. (Arbb. aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 8. 41. 1911.)

DÜSTERBEHN.

F. Herrmann, *Kurpfuschersalbe*. Die Salbe bestand aus einem Gemisch von Vaseline und Ceresin mit den pulverisierten gelben Randblüten einer Kompositenart. (Arbb. aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 8. 41—42. 1911.)

DÜSTERB.

W. Lenz, *Rheuma-Digonal*. Besteht im wesentlichen aus einer mit Kalkwasser versetzten Eigelb-Terpentinölemulsion, die etwa 3% A., vermutlich in Form eines Pfefferausuges, enthält. (Arbb. aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 8. 42—43. 1911.)

DÜSTERBEHN.

L. Spiegel, *Die chemische Natur der Vasotoninlösung*. Polemik gegen das Gutachten von GRÜNHUT (vgl. MÜLLER, S. 283; vgl. auch das folgende Ref.) (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 578—81.)

DÜSTERBEHN.

L. Grünhut, *Entgegnung*. Vf. wendet sich gegen die von SPIEGEL (s. vorstehendes Ref.) an seinem Gutachten (S. 283) geübte Kritik. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 21. 581—82. Wiesbaden.)

DÜSTERBEHN.

Georg Heyl, *Über die Prüfung des Benzaldehyds auf Chlorverbindungen*. Vf. kritisiert die Methode des D.A.B.V. (Tränken von Filtrierpapier mit 1 g Benzaldehyd und Verbrennen unter einem mit W. befeuchteten Bechergläse, Aufnehmen des Kondenswassers mit W. und Versetzen mit AgNO₃) und empfiehlt statt dessen wie folgt zu arbeiten: Man verrührt in einem Porzellantiegel 1—2 g chlorfreien Kalk mit 10—15 Tropfen Benzaldehyd, schichtet darüber noch etwas Kalk u. erhitzt über freier Flamme zunächst vorsichtig, sodann bis zur Rotglut. Nach dem Erkalten wird die M. in einem geräumigen Bechergläse mit 6 ccm W. gelöst, mit HNO₃ angesäuert und die Lsg. filtriert. Nach Zusatz von AgNO₃ darf keine Trübung entstehen. Vf. konnte so noch 1 Tropfen Monochlorbenzol in 50 g Benzaldehyd nachweisen. (Apoth.-Ztg. 27. 49—50. 20/1. Darmstadt.)

GRIMME.

Agrikulturehemie.

A. Eichinger, *Über Weidedüngungsversuche in Westusambara*. Die Verss. wurden auf 4 verschiedenen Pflanzungen, Phosphorsäure-, Kali- und Stickstoffdüngern, ausgeführt, einestils um die größtmögliche Steigerung des Grasertrages zu konstatieren, anderenteils um festzustellen, ob durch die Düngung das Wachstum von Unkräutern, hauptsächlich Farnen, zurückgedrängt werden könnte. Aus den beigegebenen Tabellen ergibt sich, daß Stickstoffdüngung stets am besten wirkte, während Superphosphat teilweise direkt schadete. Die angestellte chemische Bodenanalyse ergab in dem Rohboden merkwürdigerweise sehr hohe Mengen von Stickstoff (0,308—0,574%). Dadurch wurde die schon in Amani gemachte Beobachtung, daß in Lateritböden der Stickstoff sehr schlecht ausgenutzt wird, bestätigt. Vf. warnt davor, nur auf Grund der chemischen Analyse einen Boden zu bonifizieren, der praktische Vers. gibt immer die besten Aufschlüsse. (Der Pflanz 7. 698—707. Dezember 1911. Amani. Biolog.-Landwirtsch. Inst.)

GRIMME.

Y. Kida, *Einfluß von Reiskleie auf die Düngerwirkung der Phosphorsäure in Ölkuchen*. Die P₂O₅ in Ölkuchen ist zu größtem Teile organischer Natur, so enthält z. B. Sojakuchen bei einem Gesamtgehalt von 1,311% 0,114% als Lecithin,

0,236% als Nuclein und 0,640% als Phytin, die korrespondierenden Zahlen für Rapskuchen sind 2,251%, 0,091%, 0,204% und 0,873%. Durch den Einfluß von Feuchtigkeit und Luft wird aus den organischen Verbb. allmählich anorganische P_2O_5 abgeschieden. Vf. stellte durch seine Verss. fest, daß ein Zusatz von Reiskleie infolge ihres hohen Gehaltes an Phytase diese Abscheidung beschleunigen. (Journ. Agric. Tokyo 1. 367—79. 28/3. 1911.) GRIMME.

Klein, Schweinefütterungsversuche mit Trockenkartoffelflocken und Preßkartoffeln. (Vgl. Vf., Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 70; C. 1911. I. 1152.) *Preßkartoffeln* werden hergestellt, indem frische, zerriebene Kartoffeln durch Saugwrg. und anschließende starke Pressung vom größten Teile des Fruchtwassers befreit werden und die weitere Abgabe von W. bis zur Luftbeständigkeit durch mäßige Erwärmung der schon ziemlich trockenen M. bewirkt wird; sie sind eine krümelige, graue M. Es sollte festgestellt werden, ob Preßkartoffeln den Trockenkartoffelflocken an Nährwrg. gleichkommen oder sie übertreffen. Die verwendeten Flocken und Preßkartoffeln hatten folgende Zus. in %:

	Flocken	Preßkartoffeln
Trockensubstanz	87,67	85,58
Rohprotein	6,67	3,19
Fett	0,18	0,19
N-freie Extraktstoffe	75,91	78,28
Rohfaser	1,50	2,28
Asche	3,42	1,64

Daneben wurde verfüttert süße Magermilch, Molken, Gerste und entfettetes Fischfuttermehl. Der im Jahre 1910 ausgeführte Vers. ergab, daß die Kartoffelflocken den Preßkartoffeln überlegen waren. Erstere wurden immer gern aufgenommen, während bei letzteren die Aufnahme von größeren Gaben Schwierigkeiten bereitete. Eine Erklärung hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß den Flocken entweder nur in diesem besonderen Falle oder im allgemeinen eine bessere Haltbarkeit als den Preßkartoffeln zukommt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 41. 6—13. 1/1. Proskau. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

V. Schumow-Deleano und E. Dittler, Einige Versuche zur Bestimmung des Krystallisationsvermögens von Mineralien. An dem DOELTERSchen Heizmikroskop wurde ein Netzkokular angebracht, welches das Gesichtsfeld in 180 Maschen teilt, von denen mindestens 50 durch die fl. Mineralschmelze bedeckt wurden. 0,005 g des feinsten und reinsten Mineralpulvers wurden bis zur Dünflüssigkeit geschmolzen und möglichst rasch auf die gewünschte Temp. abgekühlt, wobei durch leises Klopfen gegen die Ofenwandung die Schmelze zum Krystallisieren zu bringen versucht wurde. In diesem Stadium wurde die Temp. 10 Min. konstant gehalten u. dann rasch gesteigert, bis die ersten Zentren zur Ausbildung gelangten, worauf nach 10 Min. die Abkühlung fortgesetzt wurde. Die mikroskopische Methode hat den Vorteil, daß die B. der Kerne direkt verfolgt werden kann. Infolge der Unterkühlung wurde bei Fe-armen Mineralien ein Maximum der Kernzahl erst 100 bis 180°, bei Fe-haltigen Stoffen erst 50—80° unter dem F. konstatiert. Die Resultate der sich auf Diopsid, Spinell, Gehlenit, Melilith, Hedenbergit u. Ägirin erstreckenden Verss. sind im Original nachzulesen. Spinell, Gehlenit und Melilith zeigten ein viel größeres Krystallisationsvermögen, als beispielsweise Diopsid und Ägirin,

Hedenbergit stand etwa in der Mitte. Beigegeben sind neue F.-Bestst. für Melanit, Almandin, Hedenbergit und Akmit. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 753—57. 15/12. 1911. Wien.)
ETZOLD.

C. Doelter, *Unterscheidung künstlicher Saphire und Rubine von natürlichen.* Der neue künstliche, nach Angabe von VERNEUIL mit Eisenoxyd und Titandioxyd gefärbte, nicht amorphe Sapphir wurde nach längerer Bestrahlung mit einem schwächeren Radiumpräparat (ca. 200 mg RaCl_2) nicht wie die meisten natürlichen Saphire gelb, sondern etwas violett. Der in Boulogne hergestellte Kunstrubin verhält sich in Kathodenstrahlen abweichend vom natürlichen, indem letzterer nicht das starke Nachleuchten und auch ein anderes Phosphoreszenzlicht hat. Beim Erhitzen in Kohlenoxyd wurde der natürliche Rubin vorübergehend grau. Ob alle Rubine sich so verhalten, bleibt dahingestellt, da Vf. beispielsweise einen unzweifelhaften Birmarubin nicht zur Verfügung hatte. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 753. 15/12. 1911. Wien.)
ETZOLD.

L. Duparc, M. Wunder und R. Sabot, *Nachtrag über den Beryll von Madagaskar.* (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 131 und LACROIX u. RENGAGE, Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 123; C. 1911. II. 1264. 387.) Vf. analysierten *Aquamarin* (1. von Ambatolampy, 2. von Sahanivotry) u. *Beryll* (3. von Tsilaiséna [rosafarben]). Die Analysen und die optische Prüfung zeigen, daß die drei Mineralien trotz der abweichenden Färbung eine Gruppe bilden und scharf von dem durch die Vf. früher untersuchten Beryll von Maharitra abweichen, welch letzterer mit dem sibirischen *Woroblewit* VERNADSKYS übereinstimmt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	MnO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Glühverl.	Summe	D.
1.	64,56	18,02	0,61	13,49	—	0,32	1,43	0,12	1,96	100,51	2,7186
2.	64,28	17,44	1,05	13,89	—	0,28	1,18	0,30	1,85	100,29	2,7181
3.	64,76	18,14	—	13,76	0,003	0,15	0,73	0,04	2,24	99,82	2,7165.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 239—42. November 1911.)

ETZOLD.

F. Rinne, *Baueritisierung, ein kristallographischer Abbau dunkler Glimmer.* Geinsam mit DREIBRODT durchgeführte Verss. bezweckten die künstliche Nachahmung der in der Natur bei der Verwitterung des Biotits auftretenden Bleichung. 2 g feinsten Pulvers wurden bei 30° lange Zeit der Einw. von dest. W. ausgesetzt, durch das ständig CO_2 geleitet wurde. Das Material war nach 3 Monaten in durchfallenden Lichte grünlich u. gelbbraunlich, im auffallenden grau oder bräunlich geworden, seine optische Prüfung zeigte nichts von kristallographischem Zerfall, dagegen war SiO_2 von 35,05 auf 43,05% gestiegen (für wasserfreie Substanz gerechnet von 35,68 auf 46,47%). Die Lsg. enthielt ganz geringe Mengen von SiO_2 , im wesentlichen waren nur die basischen Bestandteile zum Teil entwichen. Wurde statt reinen Wassers eine Lsg. (Kaliumcarbonat) bei dem Vers. verwendet, so wurde mehr Kieselsäure ausgelaugt. Mit den energischer und rascher wirkenden SS. (HCl , H_2SO_4) gelangt man zu Pseudomorphosen von Kieselhydrat (SiO_2 , $x\text{H}_2\text{O}$) nach dem Ausgangsmaterial, ohne daß Kieselsäure, wie Verss. zeigten, in Lsg. ging. Auch hier liegt kristallographischer Abbau vor, die Kieselhydratblättchen verhalten sich noch ganz wie einheitliche Krystalle, sind also noch wohlgeordnete Reste des Krystallgebäudes vom Biotit. Sie zerfallen selbst dann nicht, wenn sie durch Glühen in SiO_2 übergeführt werden, die Doppelbrechung der Kieselblättchen behält vielmehr ihr Zeichen und wird verstärkt. Die nach sechsstündiger Behandlung mit h. HCl erhaltenen und geglühten Blättchen wiesen 98,5% SiO_2 auf und hatten D. 2,348 gegenüber 3,042 des Biotits. Vf. schlägt vor,

den Bleichungsvorgang der dunkeln Glimmer *Baueritisierung* und die diesen Vorgang aufweisende Substanz *Bauerit* zu nennen. Der letztere ist also kein Mineral mit fester chemischer Zus., sondern das im „krystallographischen Abbau begriffene Material und das krystalline Endprodukt“. Die Stellung dieses Bauerits zu in der Literatur bekannten und benannten Umwandlungsprodd. des Biotits (beispielsweise dem Pseudobiotit KNOPS oder dem Voigtit TSCHERMAKS wird nicht erörtert. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 63. 441—45. [23/10.* 1911.] Leipzig.) ETZOLD.

R. Tronquoy, *Struktureigentümlichkeiten einiger Glimmer*. Die eingehende optische Unters. des *Muscovits* aus granitischen Gesteinen von Villeder bei Ploërmel führt Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Beim *Muscovit* kann die chemische Zus. innerhalb gewisser Grenzen schwanken, wodurch eine isomorphe Reihe entsteht. — 2. Die Doppelbrechung nach p variiert innerhalb weiter Grenzen je nach der chemischen Zus. Die Anwachszonen eines Krystalls können ganz verschiedene Doppelbrechung aufweisen. — 3. Das Auftreten gewisser Flächen steht in Beziehung zur chemischen Zus. — 4. Der *Muscovit* ist triklin, und die immer der Normale zu g^1 nahe liegende optische Achsenebene ändert ihre Stellung mit der chemischen Zus. Nur für einige bestimmte Fälle der chemischen Zus. ist das Mineral monoklin. — 5. Die *Muscovit*krystalle können sich nach g^1 durch Drehung um eine dazu senkrechte Achse verzwilligen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 252 bis 266. November 1911.) ETZOLD.

Ferdinand Gonnard und Philippe Barbier, *Analysen einiger Augite und Hornblenden aus dem vulkanischen Zentralplateau Frankreichs*. Seit 1876 sind keine Hornblenden u. Augite aus Zentralfrankreich analysiert worden. Vf. analysierten 1. die Hornblende, welche sich in großen Krystallen und Bruchstücken solcher im Peperin des Puy von Chaumonteix findet, 2. eine Hornblende von Pardines, 3. den Augit, welcher häufige, einfache oder verzwilligte Krystalle in den vulkanischen Sanden des Puy de la Rodde bildet, und 4. den einfachen oder verzwilligten Augit von Maillargues (Cantal).

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	Summe
1.	45,25	1,03	18,11	14,28	12,23	8,77	—	99,67
2.	52,20	0,44	6,16	11,02	12,77	16,26	1,03	99,88
3.	45,18	3,44	8,10	10,21	19,21	13,81	—	100,01
4.	45,50	3,12	10,93	6,46	19,01	13,94	0,91	99,87.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 228—35. November 1911.)

ETZOLD.

Ferdinand Gonnard und Ph. Barbier, *Analysen einiger französischer Feldspäte*. 1. Der *Mikroklin* von Runchy (Roche du Moulin) findet sich mit Biotit und einem silberweißen Glimmer (Hallit) vergesellschaftet in einem Pegmatit. — 2. Der *Mikroklin* von Vizézy, 10 km von Montbrison, setzt mit Rauchquarz, Chlorophyllit und grünlichem Apatit einen Pegmatit zusammen. — 3. Der *Orthoklas* von Pardines bildet Einschlüsse im Basalt, enthält selbst solche von Apatit und Magnetit

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	Summe
1.	66,64	18,59	Sp.	Sp.	4,34	10,29	99,86
2.	66,01	18,36	—	—	4,41	11,02	99,80
3.	66,43	19,00	1,22	0,38	7,36	5,37	99,76
4.	66,56	19,18	0,52	—	6,56	6,94	99,76.

und entstammt jedenfalls einem tiefer liegenden Granit. — 4. Der *Orthoklas* des Puy de Montaudou ist gleichfalls in Basalt eingeschlossen, sein Pulver wurde zur

Entfernung des beigemengten CaCO_3 mit schwacher HCl behandelt. (Bull. Soc. franç. Minéral. 34. 235—39. November 1911.) ETZOLD.

N. L. Bowen, *Die Zusammensetzung des Nephelins*. Die Zus. des Nephelins ist noch nicht einwandfrei aufgeklärt. Der künstliche Natronnephelin DOELTERS und anderer, NaAlSiO_4 , ist dem natürlichen optisch und kristallographisch recht ähnlich. Vf. fand, daß dieses Kunstprod. schwer rein zu erhalten ist, weil das benutzte Na_2CO_3 zum Teil entweicht; der alsdann vorhandene SiO_2 -Überschuß wird in fester Lsg. gehalten. So mögen auch im natürlichen Nephelin SiO_2 und Na_2O voneinander unabhängig sein. In einem Dreieck mit SiO_2 , $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ als Ecken liegen die den Nephelinanalysen entsprechenden Punkte zerstreut, sie müßten aber auf einer Geraden angeordnet sein, wenn das Mineral eine Verb. des Natronnephelins mit irgendeinem Kalisilicatmoleküle wäre. Aus Na_2O , Al_2O_3 , $2 \cdot 2\text{SiO}_2$ wurde unter 1200° eine vollkommen homogene M. mit den Eigenschaften von (Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2) erhalten, die überschüssige SiO_2 war in Lsg. gegangen. Die Löslichkeitsgrenze festzustellen, gelang nicht, das Endglied würde wahrscheinlich Albit, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, gewesen sein. So führen die Synthesen zu der Auffassung des Nephelins als Verb. der Moleküle NaAlSiO_4 , KAlSiO_4 und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, wie bereits von SCHALLER vermutet worden ist. Bei dieser Auffassung der Zus. des Nephelins wird es möglich, aus dem Vorkommen desselben mit Feldspäten Schlüsse auf seinen Sättigungsgrad mit SiO_2 zu machen, Orthoklas wird einen silicifizierenden Effekt haben, und die volle Sättigung wird nur bei Ggw von Albit erwartet werden können. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 49—53. Januar. Massachusetts Institute of Technology, Boston.) ETZOLD.

Austin F. Rogers, *Baddeleyit von Montana*. Das Mineral bildet kleine Krystalle und bis 3 mm große blasenartige Gebilde in einem gneisartigen Korundsyenit (Mikroklinmikroperthit, Biotit, Korund, zurücktretend Muscovit, Sillimanit u. Zirkon). Die Krystalle sind vierseitige Prismen oder dicke Tafeln. Härte 6. Halbmetallischer Glanz. Starke Doppelbrechung. Vor dem Lötrohr kaum schmelzbar, wohl aber im Sauerstoffgebläse, durch starke H_2SO_4 zersetzbar. Als Gesteinsgemengteil ist der Baddeleyit augenscheinlich auf kieselsäurearme Magmen beschränkt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 54—56. Januar. STANFORD University, California.) ETZOLD.

P. Krusch, *Die Phosphatlagerstätten bei Es-Salt im Ostjordanlande*. Die Unters. ergab, daß zwischen Kalkschichten konkordant eingelagerte, Trümmergesteine darstellende Phosphatlager (Plateauphosphate) mit einem mittleren Gehalt von 50% Phosphat vorliegen, und daß längs einer Verwerfung eine gangartig erscheinende Zone auftritt, in welcher der Phosphatgehalt auf 80 und mehr % ansteigt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 397—406. Dezember 1911. Berlin.) ETZOLD.

Hoyer, *Beiträge zur Kenntnis der Manganerzlagerstätten in der spanischen Provinz Huelva*. Die Lagerstätten sind Tonschiefern u. Porphyroiden konkordant eingeschaltete linsenförmige Körper, die aus teils gebänderten, dichten, teils massig struieren, carbonatisch-silicatischen Manganerzen mit Eisenkiesel u. Hornstein bestehen, oberflächlich oxydiert sind u. wahrscheinlich zu den effusiven Diabasen in Beziehung stehen. Für Handelszwecke bestimmte Analysen werden angeführt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 407—32. Dezember 1911. Bonn.) ETZOLD.

U. Panichi, *Über Mineralien, die das Eisenvorkommen von Buca della Vena bei Stazzema (Apuanische Alpen) begleiten*. Die vorherrschende M. ist im wesentlichen ein *Ferromanganalcit*, D. (des Pulvers) 2,88, der Zus. CaO 52,58, FeO 1,21,

MnO 0,98, CO₂ 43,10 und H₂O 2,46%. In den Höhlungen dieser MM. finden sich farblose Calcitkrystalle, ferner Manganit, Magnetit, manganreicher Siderit, Hornblende und Rhodochrosit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 568—71. 19/11. 1911. Florenz.)
ROTH-Cöthen.

C. Minnich, *Die Fortschritte der Goldaufbereitung und ihre Beziehung zur Lagerstättenlehre*. Vf. erklärt das Seifengold und Berggold, Mühlgold u. Schlichgold und berichtet über die Fortschritte der Goldaufbereitung. Dann folgen Angaben und Erörterungen über die Flüchtigkeit des Goldes, insbesondere auch beim Rösten tellurhaltiger Erze, und weiter über Goldverluste beim Schmelzen. Bei der Feinzerkleinerung der Erze u. Sulfide gemachte Erfahrungen sprechen dafür, daß das Gold Metallsulfiden nur mechanisch beigemischt ist. Die vielfach konstatierte relativ leichte Löslichkeit des Goldes (Beispiele im Original!), läßt vermuten, das goldhaltige Wasser bei der Entstehung des Seifengoldes eine Rolle gespielt haben. Den Schluß bilden Erwägungen, ob die Einteilung in drei Zonen auch auf die Goldlagerstätten ausgedehnt werden kann, u. endlich ein Ausblick in die Zukunft, welcher eine noch lange anhaltende große Goldproduktion erhoffen läßt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 432—66. Dezember 1911. München.)
ETZOLD.

H. Stremme und **B. Aarnio**, *Nachtrag zu unserer Arbeit: „Die Bestimmung des Gehaltes anorganischer Kolloide in Gesteinen“*. Vf. wollen dem 2. Satz über ihre Arbeitsergebnisse in der zitierten Arbeit (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 329; C. 1911. II. 1881) folgenden Wortlaut geben: ASHLEY schlug vor, die Entfärbung des Malachitgrüns durch zersetzte Gesteine und Tone als eine Absorptionswirkung der Kolloide und die Messung der Entfärbung als eine Best. des Kolloidgehaltes anzusehen. Malachitgrün gehört zu den Farbstoffen, die durch Alkali und Kalk entfärbt werden. Alle diese Farbstoffe, die mit Gesteinsbestandteilen andersgefärbte oder farblose Verbb. eingehen, sind zur Best. von Absorptionswirkungen der Gesteine ungeeignet. Wir erzielten günstigere Ergebnisse mit Hilfe der beständigen Farbbase Methylenblau. (Ztschr. f. prakt. Geologie 19. 467. Dez. 1911. Berlin u. Helsingfors.)
ETZOLD.

Otto Riedel, *Chemisch-mineralogisches Profil des älteren Salzgebirges im Berlepschbergwerk bei Stafffurt*. Die Arbeit ist eine Anwendung der Untersuchungsergebnisse VAN'T HOFFS über die Gleichgewichtszustände der Salzminerale auf ein die ältere primäre und die ältere descendente Salzfolge durchschneidendes Profil, welches durch die 3. und 4. Firstensohle im Berlepschbergwerk geschaffen worden ist. Hierbei wurden Mischproben einer gravimetrisch-optischen und dann einer chemischen Unters. unterworfen und die gewonnenen Resultate tabellarisch und graphisch zusammengestellt. Ein theoretischer Teil berichtet schließlich über die Bildungstemperatur, die Krystallisationsbahnen u. die Mengenverhältnisse der ausgeschiedenen Mineralien. Die Unters. begann damit, daß die Probe in einer Mühle auf möglichst einheitliche Korngröße (0,8—1 mm) gebracht und dann in einem etwas abgeänderten LUEDECKESCHEN Gefäß (cf. DREBRODT, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 425; C. 1911. II. 582) mittels Tetrabromäthans nach der Schwere in Portionen zerlegt wurde, welche letztere dann mikroskopisch bestimmt und event. u. Mk. weiter gereinigt wurden. Diese gravimetrisch-optische Methode ist ausgezeichnet als Vorprüfung zur Analyse u. unentbehrlich für die Umrechnung der ermittelten Element- in Mineralprocente. Vor der Dünnschliffunters. hat sie den Vorteil, daß sie einen Überblick über sämtliche Gemengteile gibt, eine rohe quantitative Schätzung gestattet und auch bei Mischproben größerer, nicht homogener Salzmineralfolgen nicht versagt. Sie ermöglicht schließlich das Auffinden sehr

kleiner Mengen eines Minerals und ist deshalb für die Festlegung der hangenden und liegenden Grenze des Auftretens eines solchen im Profil von großem Wert. — Die Carnallitbest. erfolgte nicht nach der in der Praxis üblichen Methode durch Titration des alkohollöslichen Cl, sondern durch Best. des alkohollöslichen Mg als Magnesiumammoniumphosphat. Jene Titration ist bedenklich wegen der teilweisen Löslichkeit von NaCl u. KCl in A. und wegen der Konzentrationsänderung infolge der B. von Alkoholdämpfen. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. Ztschr. f. Krystallogr. 50. 139—73. 16/1. Leipzig.) ETZOLD.

J. C. Branner, *Ein Kohlenwasserstoff aus dem Diamant- und Carbonatdistrikt von Bahia, Brasilien*. Im Liegenden der Diamantseifen finden sich bis mannskopf-große Klumpen einer Substanz, die von den dortigen Bergleuten *Gelo* (Eis) genannt wird, im feuchten Zustand eine tintenschwarze Fl. abgibt, beim Trocknen aber in erbsengroße, eckige, pechschwarze, undurchsichtige Körner zerfällt u. alsdann W. nicht wieder aufnimmt. Der Bruch ist muschelrig, die Härte 2,2, D. 1,51, die ganze M. sehr bröckelig. Die Analyse ergab 19,43 W., 35,47 brennbare, flüchtige Substanz, 40,06 gebundenen Kohlenstoff u. 5,07 Rückstand (Tonerde mit etwas Kieselsäure, Kalk u. Magnesia). Der KW-stoff ist unl. in W., A., Ä., PAe., Chlf., Bzn., CS₂, HCl, dagegen zu dunkelbrauner Fl. l. in konz. H₂SO₄, HNO₃ u. starker Kalilauge. Die Leitfähigkeit ist gering, etwa wie bei der bituminösen Kohle, jedoch sind Elaterit, Asphalt und Albertit bessere Isolatoren. Eine genetische Beziehung zum Diamant besteht nicht, und anderwärts werden ganz andere Stoffe als *Gelo* bezeichnet. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 25—26. Jan. Stanford Univ. Californien.) ETZOLD.

A. Rakusin, *Über die vergleichende Zusammensetzung von korrespondierenden Erdölen*. Es werden 18 Erdöle aus Bibi-Eybat auf den relativen Gehalt korrespondierender Erdöle an gleichnamigen Destillaten untersucht. Das Diagramm (Ordinate Fraktion, Abszisse die den Lagerungstiefen direkt proportionalen spezifischen Gewichte) zeigt, daß die prozentischen Ausbeuten an innerhalb gleicher Temperaturintervalle aufgefangenen Fraktionen bei korrespondierenden Rohölen den spezifischen Gewichten der letzteren und mithin auch deren Lagerungstiefen, indirekt proportional sind. (Petroleum 7. 288—89. 20/12. 1911.) BLOCH.

K. Bergwitz, *Die Registrierung des atmosphärischen Potentialgefälles mit Hilfe des Einfadens- und Zweifadenelektrometers nach Wulf*. Von den beiden Formen des WULF'schen Elektrometers wurde das Zweifadeninstrument für die Registrierung des Endpotentials als geeigneter gefunden, weil es das Hilfspotential und seine Veränderungen mitregistriert und auch das Vorzeichen des atmosphärischen Potentials eindeutig liefert. (Physikal. Ztschr. 13. 28—30. 1/1. 1912. [25/11. 1911.] Braunschweig.) BYK.

J. Schwertschlager, *Das Auftreten von Wasserdampf bei vulkanischen Eruptionen*. Vf. berichtet, daß er sowohl auf dem Stromboli wie auf dem Vesuv von dicken, nebelartigen Eruptionswolken umgeben wurde, aber keine Spur von ätzenden Gasen, scharfem Geruch oder Bestäubung durch Salze wahrnehmen konnte, so daß es sich offenbar um Wasserdampf mit höchstens minimalsten Beimengungen handelte (vgl. damit die bekannten Analysenresultate von BRUN). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 777—82. 15/12. 1911. Eichstätt.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

H. Baubigny, *Das Fluorescein als Mittel zum Nachweis des Broms*. Vf. verteidigt PRIBRAM (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 457; C. 1907. I. 179) und LABAT (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 503; C. 1911. II. 230) gegenüber die von ihm ausgearbeitete Methode zum Nachweis von Spuren von Brom (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 654; C. 97. II. 1157) mit Hilfe von Fluoresceinpapier. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 12—17. 5/1.)
DÜSTERBEHN.

A. Leclère, *Nachweis des weißen Phosphors in Gegenwart von unterphosphoriger Säure und Arsen*. Wird bei der GUTZEITSchen Probe der H in alkal. Fl. aus Al und Kalilauge entwickelt, so geben nur weißer P u. arsenige S. eine positive Rk. Arsensäure, Kakodylsäure, Methylarsinsäure, Hypophosphite und Antimonverb. bilden unter diesen Bedingungen keine gasförmigen H-Verbindungen. Andererseits wird As_2O_3 in alkalischer Lösung durch Alkalipersulfate augenblicklich zu As_2O_5 oxydiert, während der weiße P nicht merklich angegriffen wird. Auf diese Weise läßt sich weißer P auch in Ggw. von As_2O_3 durch die GUTZEITSche Probe nachweisen. Man bringt in ein Reagensglas nacheinander 10 ccm 35—40%ig. Kalilauge, 0,5 ccm einer 10%ig. Natriumpersulfatlsg., die zu prüfende Fl. und zwei Stückchen Al, worauf man die Röhre in ein mit W. von 15° gefülltes Gefäß stellt. Man bringt jetzt in dem Reagensrohr in 1—2 cm Abstand von der Fl. einen Wattebausch und über diesem ein Stückchen mit ammoniakalischer Silbernitratlsg. getränktes und wieder getrocknetes Papier an und verschließt das Röhrechen mit einem zweiten Wattebausch. — Die gleiche Methode läßt sich zum Nachweis von arseniger S. in Ggw. von weißem P verwenden, wenn man die Fl. nicht mit Persulfat, sondern mit HNO_3 oxydiert. Hierdurch geht der Phosphor in H_3PO_4 und die As_2O_3 in As_2O_5 über. Bei der darauffolgenden Behandlung der Fl. mit SO_2 wird nur die As_2O_5 zu As_2O_3 reduziert, welche dann nach Entfernung des überschüssigen SO_2 mit Al und Kalilauge unter B. von AsH_3 reagiert. — Es empfiehlt sich, gleichzeitig einen blinden Vers. anzustellen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 15—18. 1/1.)
DÜSTERBEHN.

M. Wagenaar, *Mikrochemische Reaktion auf Mangan*. Ein mikrochemisch leicht nachweisbares Doppelsalz des Mangans erhält man, wenn man die zu untersuchende Mn-haltige Lsg., welche neutral oder sehr schwach sauer reagieren muß, mit K-Chromat versetzt. Es entstehen dunkelbraune, rosettenförmig gruppierte, doppelbrechende Krystalle. (Pharmaceutisch Weekblad 49. 14—15. 6/1. Harderwijk.)
HENLE.

J. J. Hazewinkel, J. S. de Haan und G. L. van Welie, *Bestimmung des Zuckergehaltes von Mühlenampas*. Man bereitet ein gutes Durchschnittsmuster, dessen Gewicht etwa 2 kg betragen soll, zerkleinert das Material in einer Hack- oder Schneidemaschine, wägt 20 g der zerkleinerten Substanz ab, kocht diese $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit 250 ccm W. unter Ersatz des verdampfenden W., läßt erkalten, fügt 5—10 ccm basischen Bleiacetats hinzu, wägt, rührt gut durch, filtriert und polarisiert. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 1911. 381—85. Sep. v. Vff.)
HENLE.

F. Strohmmer und O Fallada, *Studien über die Raffinosebestimmung in Rohzuckern nach der Inversionsmethode*. Bei Unterss. von Rohzuckern auf ihren Raffinosegehalt nach dem HERZFELDSchen Verf. sowie der bei der Affination dieser

Rohzucker erhaltenen Abläufe, ergab sich, daß der aus den Rohzuckeranalysen berechnete Raffinosegehalt nicht gut mit dem tatsächlich in den Abläufen gefundenen übereinstimmte. Deshalb wurden Verss. durchgeführt mit künstlich hergestellten Rohzuckern, deren Zus. berechnet werden konnte, da sie Gemenge von reinstem, raffiniertem Krystallzucker mit Affinationsabläufen waren. Untersucht wurden diese Gemenge nach dem Verfahren von HERZFELD, dem Verfahren von HERLES (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 37. 579) und von ANDRLÍK und STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 417; C. 1907. I. 1757). Hierbei ergab sich, daß der Rohzuckergehalt nach der CLERGETSchen Formel wie nach der Raffinoseformel und der Gehalt an Raffinose, je nach dem angewandten Verf. bei ein u. derselben Probe nicht unerheblichen Schwankungen unterliegt. Die weiteren nach HERZFELDS Originalvorschrift (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1888. 906; C. 88. 1245) ausgeführten umfangreichen Verss. ergaben, daß bei dem HERZFELDSchen Verf. die aus den Raffinosewerten der Affinationssirupe berechneten Raffinosegehalte der verwendeten Rohzucker mit den in diesen letzteren analytisch gefundenen Raffinosemengen deshalb nicht übereinstimmen können, weil die Konzentrationsverhältnisse bei der Unters. der Sirupe andere sind als bei der Unters. der Rohzucker. Vorausgesetzt, daß die in den Abläufen erhaltenen Pluspolarisationen wirklich von Raffinose herrühren, so können erst Raffinosemengen über 0,2% mit einiger Sicherheit gefunden werden. Bei Unterss. über den Einfluß der Nichtzuckerstoffe der Rohzucker auf das Ergebnis der Raffinosebest. ergab sich, daß die Nichtzuckerstoffe in jenen Mengen, wie sie in normalen Rohzuckern enthalten sind, keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis der Raffinosebest. mittels des Inversionsverf. ausüben, u. daß die durch dieselben hervorgerufenen Abweichungen von der Wirklichkeit nicht größer sind als die Unterschiede, die durch die Beobachtungsfehler hervorgerufen werden. Zu diesen Verss. hatten Gemische aus Krystallzucker und zuckerfreien Nichtzuckersirupen gedient, deren optisches Verhalten vorher ermittelt wurde. Zur Darst. solcher zuckerfreier Nichtzuckerlsgg. wurde das von STROHMER u. ČECH (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 17. 747 [1888]) angegebene Verf. benutzt, nach dem Melasse und Abläufe mittels Vergärens durch Preßhefe von Zucker befreit werden. ANDRLÍK und STANĚK (l. c.) haben bei der Unters. von Osmosewässern und Melassen den Einfluß der Nichtzuckerstoffe dadurch auszuschalten gesucht, daß sie auch die direkte Polarisation in saurer Lsg. vornehmen und hierbei die Inversion der Saccharose durch Zusatz von Harnstoff verhindern. Vff. haben dies Verf. auch im vorliegenden Falle angewendet u. gefunden, daß selbst ein Zusatz von 15 g Harnstoff die Inversion nicht hindern konnte, so daß dies Verf. für die Raffinosebest. im Rohzucker nicht anwendbar erscheint. Es wird aber auch die Ausführung der direkten Polarisation in saurer Lsg. keinen Einfluß auf das Ergebnis der Raffinosebest. nach HERZFELD ausüben; deshalb wurde auch der Vorschlag von PELLET (S. 690), die direkte Polarisation in schwefligsaurer Lsg. auszuführen, nicht hinsichtlich seiner Anwendbarkeit bei der Raffinosebest. in Rohzucker geprüft. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 40. 867—88. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerindustrie.) RÜHLE.

L. Radlberger, *Titrimetrische Methoden der Invertzuckerbestimmung in ihrer Verwendung für die Zuckerfabrikpraxis*. Nach vorläufigen, nur orientierenden Verss., bei denen verschiedene diesbezügliche Verff. geprüft wurden, scheint das Verf. von BANG („Eine Methode der Invertzuckerbestimmung“ von IVAR BANG, Berlin, J. SPRINGER, 1909, u. HOPPE, Archiv f. Chemie u. Mikroskopie 3. 263 [1910]) am geeignetsten zu sein. Es beruht darauf, daß eine Lsg. von Kupfercarbonat und K_2CO_3 , mit Rhodankalium versetzt, bei der Reduktion mit Dextrose nicht Cu_2O ,

sondern quantitativ weißes Cu-Rhodanür ausscheidet. Das nach der Reduktion noch vorhandene CuO wird mit Hydroxylamin in der Kälte reduziert. Bei großem Überschuß von Rhodankalium findet keine Abscheidung von Cu-Rhodanür statt, weil dieses bei der fortgesetzten Reduktion gebildete Rhodanür als farblose Verb. in Lsg. bleibt. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 40. 889—98. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

Friedrich Schubert, *Methode zur Bestimmung der Stärke in der Kartoffel*. Vf. hat hierzu sein früher (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 38. 17; C. 1909. I. 1608) für Gerste ausgearbeitetes Verf. zugrunde gelegt. Bei Verwendung von 200 (MOHRsche) cem-Kolben, einer Temp. von 20° und 200 mm-Polarisationsrohr sind anzuwenden für a) VENTZKESche Skala (1° = 0,2941 g Stärke) 29,41 g Substanz, b) Kreisskala (1° = 0,8514 g Stärke) 17,028 g (= 20 × 0,8514). Die Ablesungswerte, bei a) mit 2, bei b) mit 10 multipliziert, ergeben direkt den Prozentgehalt an Stärke. Das Muster wird derart entnommen, daß aus 10 bis 25 Kartoffeln mittels eines Bohrers Stoppel entnommen und diese zu einem groben Brei verrieben werden. Die Abbaulsg. enthält 13% NaCl und 1,3% HCl. Zur Ausführung des Vers. wird die Substanzmenge in einen 200 cem-Kolben mit der Abbaulsg. gespült; das Reaktionsgemisch soll den Kolben bis etwa zur Hälfte füllen. Dann wird 4 Stdn. im stark kochenden Wasserbade erhitzt, mit k. W. fast bis zur Marke aufgefüllt, auf 20° abgekühlt, genau auf die Marke eingestellt, filtriert u. polarisiert. Die verwendete Apparatur (Wasserbad) wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben; zu beziehen von St. BAUMANN, Wien. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 40. 899—905. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

Annibale Ferraro, *Bemerkungen über den Säuregehalt von Mehl und seiner Zubereitungen und über den Nachweis von Spuren feinstgemahlener Kleie*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die Best. des Säuregehaltes in Mehl etc. nur im Auszuge mit neutralem A. ausgeführt werden darf, in wss. Auszuge kann durch den Gehalt an Diastase, B. von Säure stattfinden, wodurch ein höherer Gehalt bei der Analyse gefunden wird. — Der Nachweis von Kleie erfolgt am besten im Kleber, der durch Auswaschen der Substanz mit W. hergestellt wird. Wenn die Stärke, die den größten Teil des Mehles ausmacht, so entfernt ist, lassen sich die Schalen leicht u. Mk. auffinden. (Boll. Chim. Farm. 50. 910—12. Dezember [November] 1911. Genua. Militärhospital.) GRIMME.

Eug. Collin, *Mikroskopische Untersuchung der Konfitüren*. Nach einer kurzen Definition des Begriffes Konfitüre und einer Beschreibung der offiziellen Methode zur Unters. der Konfitüren teilt Vf. eingehend die Merkmale mit, an denen man die im Handel befindlichen Prodd. erkennen kann. Beschrieben wird die mkr. Unters. der Konfitüren von Himbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen, Mirabellen, Reineclauden, Pflaumen, Äpfeln, Birnen, Quitten, Johannisbeeren, Preiselbeeren, Rhabarber, Kastanien u. Soja. Besprochen werden ferner die Fälschungen durch Ersatz der deklarierten Früchte durch andere, der Nachweise der künstlichen Farbstoffe, sowie derjenige von Gelose und Stärke, insbesondere Buchweizenstärke. (Ann. des Falsifications 4. 613—35. Dezember 1911.) DÜSTERBEHN.

J. Tillmans, *Schnell auszuführende Vorprüfung der Milch auf Wasserzusatz (Nitratnachweis)*. (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 20. 676; C. 1911. I. 347; TILLMANS und SPLITTGERBER, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 401; C. 1911. II. 1709.) Das Verf. besteht darin, daß 5 cem der zu prüfenden

Milch in einem Schüttelzylinder mit 15–20 ccm Diphenylaminreagens übergossen werden. Dann wird kräftig durchgeschüttelt und die entstehende Färbung beobachtet. Vf. gibt folgende Übersicht:

Salpetersäuregehalt:	Verhalten der Mischung:
Salpetersäurefreie Milch	{ sofort nach dem Schütteln weißlich trübe, nach 3–5 Min. Rosa bis Gelbrot.
1–2 mg im Liter	kein Unterschied gegen vorher.
3 mg im Liter	{ nach 1–2 Min. deutliche Grünfärbung, nach 5 Min. schwaches Gelbgrün bis Gelb.
4 mg im Liter	schnelle Grünfärbung, nach 3 Min. Optimum.
5–20 mg im Liter	sofort kräftige Grünfärbung, fluoreszierend.

Das Reagens wird in folgender Weise bereitet: 0,085 g Diphenylamin werden in einem 500 ccm-Meßkolben mit 190 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 + 3) übergossen. Darauf wird konz. H_2SO_4 (D. 1,84) zugegeben und umgeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich so sehr, daß das Diphenylamin sich löst. Man füllt mit konz. H_2SO_4 fast bis zur Marke auf, läßt abkühlen, füllt dann ganz bis zur Marke auf und mischt. Salpetersäurefreie, nach dem Kontaktverfahren hergestellte H_2SO_4 kann von der Firma Dr. BACHFELD & Co., Frankfurt a. M., Kaiserstr. 33, bezogen werden. Die Firma F. und M. LAUTENSCHLÄGER, Berlin, Frankfurt a. M., München, liefert einen Kasten mit Reagens und allen Utensilien. (Chem.-Ztg. 36. 81. 23/1. Frankfurt a. M. Chem.-Hygien. Abt. des Städt. Hygien. Inst.)

JUNG.

W. E. Burge, *Die Trennung von Rennin und Pepsin mit Hilfe des elektrischen Stromes*. Leitete man durch eine Lsg., die Pepsin und Rennin enthielt, 24 Stdn. lang einen elektrischen Strom von 10 Milliampère hindurch, so verschwand die Fähigkeit der Lsg., Fibrin zu verdauen, vollständig, wogegen die Wirksamkeit des Rennins, wie sie sich äußerte in der Fähigkeit, frische Milch gerinnen zu machen, unverändert erhalten blieb. (Amer. Journ. Physiol. 29. 330–34. 1/1. JOHNS HOPKINS University.)

HENLE.

X. Rocques, *Analyse der Branntweine in dem besonderen Falle, wo man nur über Proben von sehr geringem Volum verfügt*. Vf. zeigt, wie man in einer Probe von 100 ccm den Alkoholgehalt, die Acidität, den Extraktgehalt, sowie den Gehalt an Estern und höheren Alkoholen ermittelt. Notwendig ist, dieselben Bestst. zum Vergleich an einem Muster des gleichen Branntweins von bekannter Güte auszuführen. Stehen 120–125 ccm zur Verfügung, so läßt sich auch der Gehalt an Aldehyd, Furfurol und fixen SS. bestimmen. (Ann. des Falsifications 4. 641–42. Dezember 1911.)

DÜSTERBEHN.

F. Lehmann und A. Müller, *Über die Cinnameinbestimmung im Perubalsam*. Vf. weisen darauf hin, daß die Vorschrift des D. A. B. V. die Volumvermehrung der Ätherschicht durch das von ihr gel. Cinnamein nicht berücksichtigt, weshalb sie vorschlagen, die äth. Lsg. nicht abzumessen, sondern zu wägen. Auch haben Vf. festgestellt, daß die Extraktion des Cinnameins rascher vor sich geht, wenn man dem Perubalsam zuerst das W., dann den Ä. und diesem Gemisch erst die Natronlauge zusetzt. Man verfährt also wie folgt. Man wiegt 2,5 g Perubalsam und 5 g W. ab, schwenkt um, gibt 30 g Ä. hinzu, schüttelt 1 Minute, setzt 5 g Natronlauge zu, schüttelt wiederum 1 Minute lang und läßt 10 Minuten stehen. Man läßt jetzt die wss. Schicht bis auf ca. 3 ccm ablaufen, gibt 0,5 g Traganth hinzu, schüttelt kräftig durch, gießt nach 3–5 Min. die Hauptmenge (25–28 g) in ein tariertes Kölbchen, verdunstet den Ä. auf dem Wasserbade, trocknet den

Rückstand $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stdn. bei ca. 100° und wägt. (Arch. der Pharm. 250. 1—5. 9/1. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. K. Benson und Carl Pollock, *Eine neue, rasch ausführbare Probe für Anstriche*. Die Schutzwrkg. verschiedener Anstriche für Metalloberflächen wird in der Weise gemessen, daß in einer einfachen elektrolytischen Zelle mit einer n. Salzlsg. als Elektrolyt die Korrosion der mit dem betr. Anstrichmittel versehenen Stahlanode unter sonst gleichen Bedingungen festgestellt wird. Als Kathode dient Platin. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 670—71. Sept. [20/7.] 1911. Washington. Lab. f. Techn. Chem. d. Univ.) HÖHN.

F. R., *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Schmierölen*. Vf. hat im Anschluß an die von der Zollbehörde herausgegebenen „Tafeln zu den Bestst. über die Zollbehandlung der Mineralöle“ eine Tabelle zur Ermittlung der wahren D. von Schmierölen bei 15° aus der scheinbaren D. zusammengestellt, mittels der sich durch einfache Addition des hinter dem jeweiligen Temperaturgrad stehenden Korrekturfaktors die wahre D. aus der mittels Aräometer ermittelten ergibt. Für Schmieröle verwendet man meist die vom Verein für Mineralölindustrie zu Halle geeichten Spindeln. Vf. beschreibt noch, wie man am genauesten die Aräometer abliest; die Standzylinder sollen einen Durchmesser von mindestens 5 cm und eine Höhe von 40 cm haben; das Aräometer ist mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde im Öl zu lassen, bevor man abliest. (Seifensieder-Ztg. 38. 1433. 27|12. 1911.) ROTH-Cöthen.

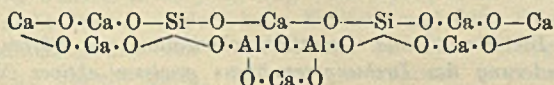
W. Herzberg, *Zollschwierigkeiten bei Pergamyn- und Pergamentersatzpapieren*. Die Pergamynpapiere erhalten ihren Charakter durch geeignete Mahlung der Rohstoffe und durch scharfes Glätten der Bahn, also durch den Arbeitsvorgang, nicht aber durch irgendwelche Zusätze, wie Paraffin. Echtes Pergamentpapier wird nur erzielt durch Behandeln des Rohpapiers in starker H_2SO_4 (50—54° Bé.), also durch ein chemisches Verf., Pergamentersatzpapier durch geeignetes Mahlen der Faser, also ein mechanisches Verf. Die Zollschwierigkeiten bestehen darin, daß von den Pergamynpapieren behauptet wird, sie hätten Zusätze von gewissen Stoffen erhalten, und daß Pergamentersatzpapiere u. gewisse Cellulosepackpapiere als echte Pergamentpapiere begutachtet werden. Um dem vorzubeugen, ist es nötig, den betreffenden Stellen Unterlagen zur Erkennung und Unterscheidung solcher Papiere voneinander zu geben. Als Material hierfür wird mitgeteilt: 1. *Nachweis von Paraffin in Pergamynpapieren*. Man extrahiert das Papier mit Ä., verseift den äth. Rückstand mit alkoh. KOH, behandelt den eingetrockneten Rückstand hiervon mit Ä., nimmt den äth. Rückstand mit h. Essigsäureanhydrid auf u. läßt erkalten. War Paraffin in dem Papier vorhanden, so scheidet es sich jetzt aus. Meist genügt es, festzustellen, ob das Papier durch die Behandlung mit Ä. seinen Glanz und seine Transparenz verliert; Pergamynpapiere verändern sich hierbei nicht. — 2. *Erkennungsmerkmale für echtes Pergamentpapier*. Ein handgroßes Stück des Papiers wird in 2—3%ig. NaOH unter Umrühren gekocht; nichtpergamentiertes Papier zerfällt dabei, echtes Pergamentpapier behält seine Form. Einfacher führt die „Kauprobe“ zum Ziele; nichtpergamentiertes Papier läßt sich zu einem Faserklumpen zerkauen, Pergamentpapiere nicht (vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 247; C. 1911. II. 733). (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 464—67. Abt. 3. [papier- u. textilt. Prüfungen.]) RÜHLE.

Technische Chemie.

Gg. Erlwein, *Herstellung und Verwendung des Ozons*. Auszug aus einem Vortrage, in dem die elektrische und elektrokinetische technische Ozondarst. ausführlich besprochen wird. Es wird die Verwendung des Ozons in der chemischen Industrie kurz gestreift und ausführlicher die Anwendung in der Lüftungstechnik und bei der Trinkwassersterilisation geschildert. Den Schluß bilden Erwähnungen über Einrichtung u. Aufgabe einer Reihe ausgeführter Ozonwasserwerke. (Arbeiten auf den Gebieten der Großgasindustrie Nr. 3. 1—15; Sep. v. Vf.) MEYER.

Wilhelm Kochmann, *Die katalytische Oxydation des Ammoniaks*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. weist auf die katalytische Oxydation des NH_3 als eine der wirtschaftlich wichtigsten Aufgaben zur besseren Nutzbarmachung unserer heimischen Quellen an gebundenem N hin, erörtert die bestehenden Verff. zur katalytischen Ammoniakverbrennung und teilt mit, daß er nichtmetallische Katalysatoren aufgefunden habe (ohne sie zu nennen!), die eine kontinuierliche Oxydation bei verhältnismäßig niedriger Temp. quantitativ ermöglichen. Es wird bei dieser Gelegenheit vom Vf. eine Ofenkonstruktion beschrieben (mit Figur im Text), die sich bei den vorliegenden Verss. bewährt hat. (Arbb. aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 8. 81—90. 1911.) DÜSTERBEHN.

Ernst Jänecke, *Über die Konstitution der Portlandzementklinker*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. diskutiert eingehend die Zus. der Portlandzementklinker und die Lage derselben im System $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, bespricht an der Hand verschiedener Diagramme die diesem System angehörigen binären u. ternären Verb., besonders die im Portlandzementklinker möglichen Verb. Während nach den bisherigen Unterss. ein Prod. der Zus. $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ein Gemisch von vier Verb. ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und, bei unvollständiger Einstellung des Gleichgewichtes, CaO) sein sollte, ergaben die thermischen und mkr. Verss. des Vfs., daß dieses Prod. eine wohldefinierte, bei 1382° kongruent schmelzende Verb. darstellt. Die Verbindung $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ist mit dem Hauptbestandteil des Zementes, dem *Alit* TÖRNEBÖHMS identisch; Vf. stellt für diesen vorläufig die Konstitutionsformel:



auf. Als Belit, Celit, Felit werden die Verb. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und CaO angenommen. Letzterer kann im kalkarmen Klinker vollständig fehlen, und an seine Stelle eine andere kalkarme ternäre Verb. treten. Weiter zeigt Vf., daß die experimentellen Resultate von SHEPHERD, RANKIN und WRIGHT (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 19; C. 1911. II. 126) mit der neuen Verb. durchaus vereinbar sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 200—22. 30/12. [9/9.] 1911; Chem.-Ztg. 35. 1289—91. 21/11. 1911. Hannover. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Heyn und O. Bauer, *Rosten von Eisen bei Gegenwart von Hochofenschlacke*. Zuweilen wird Hochofenschlacke zum Aufschütten bei Eisenbahnunterbau verwendet; da solche Schlacke stets Sulfidschwefel enthält, kann daraus bei Ggw. von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff H_2SO_4 entstehen; es besteht die Gefahr, daß diese H_2SO_4 eisernes Schwellenmaterial angreift. Durch geeignete Verss. sollte festgestellt werden, ob dieser schädliche Einfluß tatsächlich irgendwie erheblich

ist und ob Eisen, das mit solchen Schlacken in Berührung steht, bei Ggw. von W. und O stärker angegriffen wird als unter gleichen Bedingungen ohne Schlacke. Verwendet wurden 4 Schlacken mit 1,76—2,97% Sulfidschwefel (mit feuchter CO₂ entwickelten sic H₂S) und Plättchen (45 × 30 × 0,5 mm) aus Flußeisen (C 0,04, Si 0,01, Mn 0,59, P 0,034, S 0,025, Cu 0,16%). Nach 22-tägigem Verweilen in den Versuchsfl. wurden die Plättchen vorsichtig gereinigt und zurückgewogen; die Gewichtsabnahme gibt ein Maß für die Stärke des Angriffs. Es wurden 3 Versuchsreihen ausgeführt. Bei der ersten (a) tauchten die Plättchen einmal völlig, das andere Mal zur Hälfte in die Versuchsfl., die sich in Standzylindern befand, unter. Am Boden der Zylinder befanden sich 43 g fein pulverisierte Hochofenschlacke, aufgefüllt wurden sie mit destilliertem W., die Schlacke wurde zweimal des Tags aufgerührt. Bei der zweiten Versuchsreihe (b) war die Anordnung die gleiche; die Zylinder wurden aber täglich mit der Versuchsfl. frisch gefüllt; letztere wurde hergestellt, indem 1200 g Schlacke von etwa Erbsengröße mit 250 cem W. 1 Stde. lang gerührt wurden; nach dem Absetzen wurde die klare Fl. abgegossen und mit destilliertem W. auf 880 cem aufgefüllt. Bei der dritten Versuchsreihe (c) wurden die Plättchen in geeigneter Weise mit der Schlacke in unmittelbarer Berührung bei Ggw. von W. und O gehalten.

Bei a ergab sich, daß die nur halb eingetauchten Plättchen in allen Fällen stärker angegriffen waren als die ganz eingetauchten; die Einw. der 4 Schlacken-sorten ist verschieden. Bei b waren wesentliche Unterschiede in der Stärke des Angriffes zwischen den halb und ganz eingetauchten Plättchen nicht festzustellen. In allen 3 Versuchsreihen waren Vergleichsverss. angesetzt worden; bei a mit destilliertem W., bei b wurde das W. mit Kies angerührt, bei c war die Schlacke durch Kies ersetzt worden. Wurden die bei diesen Vergleichsverss. festgestellten Gewichtsabnahmen = 100 gesetzt, so waren die Gewichtsabnahmen bei Verwendung der 4 Schlacken bei:

a		b	c	a		b	c
Plättchen zur Hälfte untergetaucht			Plättchen in Berührung mit der Schlacke	Plättchen zur Hälfte untergetaucht			Plättchen in Berührung mit der Schlacke
61	83		434	156	95		468
110	87		456	266	126		491

(Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 29. 454—61. Abt. 4 [Metallographie]) RÜHLE.

H. Pellet, *Die direkte und Inversionspolarisation von Säften, Sirupen und Mclassen. Veränderung des Drehungsvermögens gewisser aktiver Nichtzuckerstoffe. Einfluß der Alkalien und der Wärme. Arme Rüben, beladen mit reduzierenden Stoffen.* Die vorstehend angeregten Fragen werden eingehend kritisch erörtert. Im besonderen wird dargetan, daß durch die Saturation der Diffusionssäfte eine geringe Verminderung der Polarisation in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von DELTOUR (Sucrerie Belge 1908. 16/6. Nr. 20) eintritt, die für Säfte von 12 bis 15% zwischen 0,04 u. 0,12 schwankt; ferner, daß durch die beiden Polarisationen der kristallisierende Zucker zu gering gefunden wird, was Anlaß zu dem Schlusse gibt, daß die direkte Polarisation nicht die wirkliche Menge des kristallisierenden Zuckers anzeigt. Wegen des übrigen Inhalts kann auf das Original verwiesen werden (vgl. Vf., Ann. Chim. analyt. appl. 16. 215; C. 1911. II. 394). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 29. 363—75. Dez. [4/12.*] 1911.) RÜHLE.

P. Carles, *Weinstein und Weinhefe. Die Abfälle der Weinsteinfabriken.* Vf. macht auf den Wert dieser Abfälle als Düngemittel aufmerksam. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 29. 380—81. Dezember 1911.) RÜHLE.

L. Rosenthal, *Perillaöl*. D.¹⁰ 0,9305; $n_D^{40} = 1,4753$; maximale O-Aufnahme 25,9%; freie S. 2,51%; VZ. 190,6; Jodzahl nach HÜBL 196,3; Ausbeute an hexabromierten Glyceriden 54,1%; MAUMENÉsche Probe 124°. Fettsäuren: D.²⁰ 0,9235; $n_D^{60} = 1,4662$; Neutralisationszahl 199,1; Jodzahl nach HÜBL 199,9; Hexabromide (F. 172—174°) 45,6%; MAUMENÉsche Probe 130°. Hellgelbes Öl von angenehmem Geruch und nicht unangenehmem Geschmack. Zeigt beim Aufstreichen auf Glas die Erscheinung des tropfen- und streifenförmigen Zusammenlaufens. Auf 250 bis 260° erhitztes Öl wird heller und trocknet gleichmäßig auf. Perillaöl auf 270° erhitzt: freie S. 1,9%; VZ. 179,8; Jodzahl 191,7; $n_D^{40} = 1,4762$. Öl, das 7 Stdn. auf 250° erhitzt war, zeigte freie S. 1,1%; VZ. 197,8; Jodzahl 130,5; $n_D^{40} = 1,4829$. Nach 1-jährigem Stehen sank die Jodzahl von 194,7 auf 174,7. Kobaltsikkative liefern mit Perillaöl sehr helle und schnell trocknende Firnisse von hohem Glanz und Härte, während das mit Pb u. Mn behandelte Öl ungleichmäßig unter B. von Flecken und Streifen auf trocknet. (Farbenzeitung 17. 739—40. 6/1. Leipzig. Lab. F. WILHELMI.) ALEFELD.

C. Niegemann, *Über Jodzahlen. Jodzahlen von Leinöl*. Die Durchschnittswerte der einzelnen Leinöle wurden gefunden zu: 1. aus indischer Saat 183,8; aus argentinischer Saat 179,3; aus nordrussischer Saat 190,1; aus südrussischer Saat 171,7. Als typische Jodzahl würde sich hieraus 181,5 ergeben. Eine Jodzahl 160 erscheint hiernach auch bei Firnissen zu niedrig. (Farbenzeitung 17. 789 bis 790. 13/1. 944. [27/1.] Köln. Lab. C. NIEGEMANN.) ALEFELD.

H. Wolff, *Über Jodzahlen von Leinöl*. Erwiderung auf vorstehende Abhandlung. (Farbenzeitung 17. 850. 20/1. Berlin.) ALEFELD.

Ferdinand Breth, *Zur Kenntnis des Transformatoröles*. Als Transformatoröl eignet sich am besten ein leichtes Spindelöl mit 3—5° E. Viscosität bei 20° und 150—160° Flammpunkt. Die größere Verdampfbarkeit dieses Öles muß mit den Vorteilen (große Isolationsfähigkeit, kleine Verharzbarkeit und Billigkeit) in Kauf nehmen. Die Verharzungsprobe ist zur Beurteilung des Öles zu empfehlen, wo sie aber nicht möglich ist, kann auch die helle Farbe des Öles genügende Garantie für seine gute Qualität bilden. — Das Verharzungsprod. bildet einen stark oxydierten, wasserstoffarmen Asphalt, ein schwarzbraunes Pulver mit spezifischem Gewicht des W., welches in Bzl. Ä., CS₂, konz. H₂SO₄ l., in Bzn., A. u. Schmieröl unl. ist und nicht schm., sondern beim Erhitzen verkohlt. Seine Menge ist vom Grade der Raffination und von der Viscosität des Öles abhängig. — Die Verharzungsprobe besteht darin, daß das Öl während 70 Stdn. auf 120° unter gleichzeitigem Durchleiten von O erhitzt, nachher mit leichtem Bzn. verd., über ein getrocknetes, gewogenes Filter filtriert, der Rückstand mit Bzn. nachgewaschen und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Oder es wird der Rückstand auf dem Filter in Bzl. gel., und sein Gewicht nach Abdampfen des Benzols bestimmt. (Petroleum 7. 290—91. 20/12. 1911. Mezötelegd.) BLOCH.

G. Hauser, *Die Vorteile der Fettsäuredestillation für die Seifenfabrikation*. Für den modernen Seifenfabrikanten ist die Fettsäuredest. heute ebenso wichtig, wie sie schon lange für den Stearin- und Kerzenproduzenten ist, da dadurch auch die schlechtesten Rohmaterialien zur Aufarbeitung herangezogen werden können. Allerdings müssen diese schon vor der Autoklavierung durch intensive Behandlung mit H₂SO₄ von der größten Menge organischer Verunreinigungen, Schmutz etc. befreit werden. Bei der Spaltung darf bei darauffolgender Dest. der Fettsäuren ihr Neutralfettgehalt nicht höher als 2% sein. Die Zers. der Reaktivseife in den

Spaltungsfettsäuren erfolgt mit verd. H_2SO_4 , woran sich die Acidifizierung mit starker H_2SO_4 schließt. Vor der Dest. sind die Fettsäuren sorgfältig zu waschen und völlig zu trocknen, dann verläuft auch die Dest. in modern konstruierten App. mit überhitztem Wasserdampf unter Anwendung eines Vakuums ohne Schwierigkeiten. Die Vorteile der Fettsäuredest. sind einmal die Separierung des Destillats in verschiedene Fraktionen mit verschiedenem F., dann die erzielte Titererhöhung der Destillate, ferner die Geruchs- und Farbenverbesserung der Fettsäuren. Der verbleibende Blasenteer findet guten Absatz in der Isoliermaterialienindustrie und der Schwarzlackfabrikation. Zu empfehlen ist auch dem mit Dest. arbeitenden Fabrikanten, Olein und Stearin herzustellen. (Seifensieder-Ztg. 38. 1427—28. 27/12. 1911.)
ROTH-Cöthen.

S. H. Higgins, *Einwirkung des Bleichprozesses auf das Gewicht und die Festigkeit von Textilstoffen*. Leinengarne enthalten so viele Fremdstoffe, daß während der Kochprozesse ein Gewichtsverlust bis zu 30% eintreten kann, während dieser bei *Baumwolle* nur ca. 5% beträgt; entsprechend dieser starken Verminderung der Fasersubstanz sinkt auch die Festigkeit der Faser. Die Unterss. des Vfs. zeigen, daß die Gewichts- u. Festigkeitsverminderung bei richtig geleitetem Verf. lediglich schon beim Bäuchen erfolgt und deshalb nicht zu vermeiden ist. Bei richtigem Bleichen werden nur die Nichtcellulosestoffe entfernt, während die Zugfestigkeit der reinen Faser nicht merklich vermindert wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1295—96. 30/11. [24/10.*] 1911.)
HÖHN.

S. H. Higgins, *Schäden beim Bleichen: Die Schwächung von Leinenwaren durch Metalloxyde*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 185; C. 1911. I. 1462; BRIGGS, Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 397; C. 1911. I. 1725.) *Kupferhydroxyd* verursacht in mit W. angerührtem Bleichkalk eine lebhaftere Entw. von Sauerstoff, während die äquivalente Menge metallischen Kupfers (aus $CuSO_4$ -Lsg. durch Zn gefällt) beträchtlich langsamer wirkt, und anscheinend nur in dem Maße, als sich das Cu oxydiert, so daß als wirksamer Katalysator für die O-Entw. das *Kupferoxyd* anzusehen ist. Ähnliche Verhältnisse bestehen bei Fe, Co und Ni. Mit Kupfersulfatlsg. getränktes Leinen wird beim Bleichen unter Bedingungen, bei denen der Stoff sonst nicht merklich geschwächt wird, fast völlig zerstört, während *Eisenchlorid* weniger intensiv wirkt, aber auch beträchtliche Verminderung der Festigkeit hervorruft. Kupferseifen (l. c.) schädigen wie Kupferoxyd. — Metallisches Zink oder Zinkhydroxyd ist, abgesehen von Oxydation des ersteren, ohne Einw. auf die Bleichlsg. und verursacht beim Bleichen keine Schäden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1296—98. 30/11. [24/10.*] 1911.)
HÖHN.

Maximilian Toch, *Fischöl als Malmittel*. Es ist zu unterscheiden zwischen wirklichen Fischölen u. nichttrocknenden Pseudofischölen, wie Wal-, Meerschwein- und Seehundöl. Ein charakteristisches Anzeichen für die Verwendbarkeit eines Fischöls als Malmittel ist seine Jodzahl. *Walöl* hat je nach Reinheit D^{20} 0,9195 bis 0,9187, JZ. 136,1—142,9, *Stockfischleberöl* D^{20} 0,9196, JZ. 147,3, *Meerschweinöl* D^{20} 0,9233, JZ. 132,3, *Seehundöl* D^{20} 0,9227, JZ. 143,0. Von den wirklichen Fischölen ist das *Menhadenöl* für Malzwecke das geeignetste; D^{20} je nach Raffination 0,9237—0,9250, JZ. 150,4—154,5. Es ist schwach gelb und zeigt nur schwachen Fischgeruch. Letzterer ist nach den Unterss. des Vfs. auf phosphorhaltige Zersetzungsprodd. zurückzuführen. Für sich und besonders in Verb. mit Pigmenten, die keine katalytische Trockenwrkg. besitzen, gibt Menhadenöl keine zufriedenstellenden Resultate, dagegen liefert es in Mischung mit mindestens 25% Leinöl dauerhafte und nicht hygroskopische Anstriche. — Die weiteren Ausführungen be-

ziehen sich auf die Verwendbarkeit des Menbadenöls für Herst. von Lackleder und Firnissen. (Journ. of Ind. and Eugin. Chem. 3. 627—28. Sept. [20/7.] 1911.)
HÖHN.

A. Bouchonnet, *Einwirkung der Hitze auf die Ocker. Allotrope Modifikationen.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 345; C. 1911. I. 1714.) Wie Vf. l. c. erwähnt hat, nehmen gewisse Ocker, wenn sie vorsichtig erhitzt werden und rot geworden sind, bei der Temp. des schm. Ag eine gelbbraune Farbe an. Diese besondere Ockerart, vom Vf. α -Varietät genannt, erhält man aus allen natürlichen Ockerarten, wenn man dieselben in einem Muffelofen mit besonderer Regulierungsvorrichtung, welcher innerhalb 2 Stdn. seine Maximaltemp. von 950—970° erreicht, 40—50 Minuten auf diese Temp. erhitzt. Die künstlich aus gefällttem Eisenoxyd gewonnenen Ocker u. der gewöhnliche Kolkothar geben diese α -Varietät dagegen nicht. Bei einer 970° übersteigenden Temp. färbt sich die α -Varietät allmählich dunkel und ballt zusammen; oberhalb 1200° schm. sie zu einer schwärzlichen, schaumigen M., die bei 1600° hart, glasartig u. schwarz wird u. Glas ritzt.

Die α -Varietät unterscheidet sich in ihren Eigenschaften sehr von dem natürlichen gelben Ocker und der roten Modifikation. Die D. steigt vom natürlichen gelben Ocker zur schwarzen, bei 1600° erhältlichen Modifikation. Als D. der α -Varietät fand Vf. Werte von 3,02 bis 3,77. Alle Modifikationen sind lichtbeständig. Die Plastizität eines Ockers nimmt mit steigender Erhitzungstemp. ab und geht in einzelnen Fällen bereits bei 800—850° verloren. Die α -Varietät ist körnig, wird aber in staubfein gepulvertem Zustand wieder plastisch, was bei der schwarzen Modifikation nicht der Fall ist. Während die rote Modifikation nicht magnetisch ist, besitzt die α -Varietät diese Eigenschaft. Bei längerem Erhitzen auf 950—980° oder beim Erhitzen auf höhere Temp. nimmt der Magnetismus ab, um von 1200° ab wieder zu steigen. Die schwarze Modifikation ist wieder stark magnetisch. Der gelbe und rote Ocker ist in SS. I., die α -Varietät u. die übrigen Modifikationen sind dagegen in den SS., mit Ausnahme von HF, unl.

Die B. der α -Varietät ist anscheinend von einer molekularen Kondensation des Eisenoxyds begleitet, denn diese Varietät enthält häufig weniger FeO als die rote Modifikation. Der bei höherem Erhitzen von neuem wieder einsetzende Magnetismus ist auf eine Umwandlung des Fe_2O_3 in Fe_3O_4 zurückzuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 6—12. 5/1. Inst. f. angew. Chem.)
DÜSTERBEHN.

Eduard Marckwald, *Stand und Aussichten des Kautschukplantagenbaues in Deutsch-Ostafrika.* Schilderung von Reiseindrücken. (Gummi-Ztg. 26. 282—83. 24/11. 318—19. 1/12. 369—71. 8/12. 406—7. 15/12. 1911.)
ALEXANDER.

Fritz Frank, *Über Plantagenkautschuk und die Einzelbedingungen, welche für dessen Verwendbarkeit von Bedeutung sind, unter spez. Berücksichtigung von Manihot und Kickxia.* In dem auf dem Internationalen Kautschuk-Kongresse in London gehaltenen Vortrag bespricht Vf. den Einfluß der Bodenverhältnisse, sowie den Einfluß, den Gewinnung, Aufbereitung, Vorverarbeitung und Art der Versendung auf die Qualität des Plantagenkautschuks ausüben. Aus seinen Betrachtungen zieht Vf. den Schluß, daß unter geeigneten Bedingungen die Plantagenkautschuke in volle Konkurrenz mit den Wildkautschuken zu treten vermögen. (Gummi-Ztg. 26. 160—62. 3/11. 1911.)
ALEXANDER.

H. Wolff, *Über Pechöl.* Vf. hat 5 Pechöle untersucht, die in ihrem Verhalten sehr voneinander abweichen. I. D.¹⁵ 0,971; n_D^{15} = 1,564; Kp. 210—350° (75% des Harzöles); Trockenzeit 60 Stdn.; VZ. 17,5; SZ. 8,1; nach 3-tägigem Stehen an der Luft VZ. 41,3; SZ. 11,7. II. D.¹⁵ 0,990; n_D^{15} = 1,591; Kp. 205—350° (47% des

zeit 72 Std.n.; VZ. 28,5; SZ. 2,0; nach 3 Tagen VZ. 61,5; SZ. 21,5. III. D.¹⁵ 0,945; $n_D^{15} = 1,548$; Kp. 215–350° (79%); Trockenzeit 72 Std.n. VZ. 30,5; nach 3 Tagen VZ. 58,5; SZ. 15,5. IV. D.¹⁵ 0,927; $n_D^{15} = 1,532$; Kp. 180–350° (89%); Trockenzeit 8 Tage; VZ. 21,2; nach 3 Tagen VZ. 35,7; SZ. 15,6. V. D.¹⁵ 0,907; $n_D^{15} = 1,525$; Kp. 150–350° (92%). Trockenzeit über 14 Tage; VZ. 9,5; SZ. 2,5; nach 3 Tagen VZ. 12,8; SZ. 5,3. Über die Verwendbarkeit des Öles läßt sich daher noch kein allgemeines Urteil abgeben. (Farbenzeitung 17. 743. 6/1. Berlin.) ALEFELD.

S. R. Trotman, *Schäden und Verfärbungen, die bei der Fertigstellung von Garnwaren auftreten*. Als Ursache von Faserschwächungen und Verfärbungen bei der Schlußbehandlung von Baumwollgarnwaren werden besprochen: Anwendung fehlerhafter Stärke oder von schlechtem Leim; Bakterienwachstum; Zers. von Bläuungstoffen; Säuregehalt etc. von Schlichten; Berührung mit Metallen; Einw. von Anilindämpfen beim Lagern neben frisch mit Anilinschwarz gefärbter Ware. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1294–95. 30/11. [25/10.*] 1911.) HÖHN.

A. Frank, *Verwertung der Moore durch Gewinnung von Kraftgas und Ammoniak*. Vortrag gehalten auf der 13. Jahresversammlung des Niedersächsischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern am 29. September 1911 zu Osnabrück. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 49–53. 20/1. 1912. [Dezember 1911.] Charlottenburg.) ALEFELD.

Karl Feldmann, *Die Verwertung von Naturgasen durch Verbrennung unter Dampf- und Destillierkesseln*. Schilderung der Verwendung der Naturgase zu Heiz- und Kraftzwecken in verschiedenen Gebieten ihres Vorkommens mit Skizzen u. Angabe von Rauchgasanalysen. (Petroleum 7. 285–88. 20/12. 1911. Drohobycz.) BLOCH.

R. Fric, *Über die Veränderungen, welche die Nitrocellulosen und die sich von denselben ableitenden Pulver unter dem Einfluß der Hitze erleiden*. Vf. studierte diese Veränderung durch die Best. der inneren Reibung der Lagg. der Nitrocellulosen und der sich von diesen ableitenden Schießpulver in Aceton oder einem anderen Lösungsmittel. Die Ausflußzeit von 25 ccm Lsg. aus einer Capillarröhre von 2 mm innerem Durchmesser und 20 cm Länge nahm bei den zuvor erhitzten Nitrocellulosen u. Pulvern mit steigender Temp. ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 31–32. [2/1.*].) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12n. Nr. 243543 vom 25/11. 1909. [16/2. 1912].

Paul Askenasy, Karlsruhe i. B., und **Joseph Neustadt**, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisen so verbrennt, daß ein wesentlich aus Eisenoxydul bestehendes Reaktionsprod. entsteht, aus dem man die Elektroden formt. Das Verf. läßt sich beispielsweise so durchführen, daß man durch ein vertikal gestelltes, am unteren Ende glühend gemachtes Eisenrohr von oben her Sauerstoff durchleitet. Das Eisen fängt dann zu brennen an u. brennt langsam ab, während eine in der Hauptsache aus Oxydul bestehende Schmelze, welche nur einen kleinen Gehalt an Eisenoxydul besitzt, herabtröpft. Bei einem Vers. mit einem Eisenrohr von 10 mm Durchmesser und 2–3 mm Wandstärke erfolgte der Vorgang so, daß das Rohr in jeder Minute um etwa 10 cm kürzer wurde.

Kl. 12i. Nr. 243544 vom 21/7. 1910. [16/2. 1912].

Franz Brandenburg, Lendersdorf bei Düren, *Apparat zum Eindampfen, Kochen u. dgl. von Schwefelsäure und anderen Flüssigkeiten mit seitlich sitzenden, gheizten Behältern*, dadurch gekennzeichnet, daß an der Wandung des eigentlichen Verdampfgefäßes ein oder mehrere Ansätze angebracht sind, die mit dem Inneren des Verdampfgefäßes durch Heber in Verb. stehen. Beim Erhitzen der Ansätze entsteht durch die Ansätze u. Heber hindurch eine sehr lebhaft Zirkulation. Wenn infolge dieser Zirkulation die in dem Gefäß enthaltene Fl. genügend erwärmt ist, so tritt ein Verdampfen und Kochen der Fl. an der Oberfläche ein, während der Schlamm sich auf dem Boden des Gefäßes absetzt.

Kl. 12k. Nr. 243469 vom 21/1. 1911. [13/2. 1912].

Gaston Philippe Guignard, Melun, Seine et Oise, und **Henri Louis Adolphe Marie Watrigant**, Lille, Nord, Frankr., *Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoffsäure aus Gasen durch Absorption in alkoholischer Alkalilauge*. Es wird der Absorptionslauge von Zeit zu Zeit etwas Alkalimetall zugesetzt, um das bei der Rk. entstehende W. zu binden. Hierdurch wird eine Zers. des Alkalicyanids in Formiat und Ammoniak vermieden.

Kl. 12o. Nr. 243581 vom 26/8. 1908. [16/2. 1912].

Alfred Wohl, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zur Darstellung von Cellulose- oder Hydrocelluloseestern organischer Säuren* durch Einw. von Säureanhydriden mit oder ohne Zugabe eines Verdünnungsmittels bei Tempp. oberhalb 100° u. in Ggw. von weniger als $\frac{2}{10}\%$ Schwefelsäure bei aschefreier, bezw. dem Aschengehalt entsprechend größeren Mengen bei aschehaltigen Cellulosesorten. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß die Herst. von Acetylverbb. der Cellulose irgendeiner Hydrolysierungsstufe überhaupt nicht eindeutig an eine bestimmte Reaktionstemp. geknüpft ist, sondern bei jeder Reaktionstemp. unterhalb des Kp. des Essigsäureanhydrids und selbst darüber ausgeführt werden kann, wenn nur die Säuremenge, die als Katalysator wirkt, der Temperaturstufe entspricht. Bei den in Betracht kommenden überaus geringen Säuremengen spielt bereits das wechselnde Säurebindungsvermögen verschiedener Cellulosesorten eine entscheidende Rolle u. muß bei der Bemessung der SS. berücksichtigt werden. Dieses Säurebindungsvermögen stellt die Bindung der starken SS. durch die in der Cellulose in wechselnder Menge enthaltenden Alkali- und Erdalkalisalze schwacher organischer SS. dar, deren Menge durch die Alkalität der Asche gemessen werden kann. Für eine Reaktionstemp. von 110–120°, bei der man die anzuwendende Säuremenge noch bequem bemessen kann, so daß ein gleichmäßiger Reaktionsverlauf bei jeder Operation gesichert ist, beträgt diese erforderliche Menge an Schwefelsäure das 2–3fache derjenigen Säuremenge, die zur Neutralisation der Asche erforderlich ist, mindestens aber etwa $\frac{1}{10}\%$ auf Cellulose.

Kl. 12o. Nr. 243582 vom 20/7. 1909. [16/2. 1912].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von ungesättigten Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ aus den natürlichen Ölen, welche die Glyceride der entsprechenden Fettsäuren der Ölsäurereihe enthalten*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Öle bei niedriger Temp. mit Brom sättigt, die auf diese Weise gebildeten bromierten Öle durch Erhitzen mit alkoh. Ätzkali oder Ätznatron unter Druck entbromt u. die rohen Fettsäuren der Stearolsäurereihe nötigenfalls durch Überführung in saure Alkalisalze von den öligen Verunreinigungen befreit und dann aus Alkohol oder ähnlichen Lösungsmitteln umkristallisiert. Die rohe Stearolsäure wird zweckmäßig dadurch gereinigt, daß man sie in alkoh.-ammoniakal.

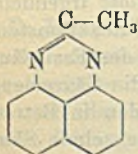
Lsg. durch Zusatz von Magnesiumsalzen zunächst von den festen Verunreinigungen und dann durch gründliches Auspressen auf rein mechanischem Wege von den öligen Bestandteilen befreit. Man erhält die Säuren der Stearolsäurereihe in fast theoretischen Ausbeuten, und zwar *Stearolsäure* aus Oliven- oder Süßmandelöl, *Behenolsäure* aus Rüb- oder Rapsöl, künftliches *Erdnußöl* liefert Stearolsäure.

Kl. 12_p. Nr. 243425 vom 14/6. 1910. [13/2. 1912].

August Lohmann, Kassel, und Joseph Nerking, Düsseldorf, *Verfahren zur Darstellung von organischen Rhodanverbindungen*, darin bestehend, daß man tierische oder vegetabilische *Eiweißstoffe*, gegebenenfalls unter Zusatz solcher Stoffe, welche die in W. unl. Eiweißstoffe in Lsg. bringen, mit solchen Rhodansalzen, die mit Eiweißlsgg. von mäßiger Konzentration keine Fällungen geben, in Ggw. von W. bei unter der Koagulationstemp. des zu verwendenden Eiweißkörpers liegenden Tempp. behandelt u. aus den so erhaltenen Lsgg. die *Rhodaneiweißverb.* entweder durch Eindampfen im Vakuum oder durch Ausfällen mit A. abscheidet. Die Prodd. sollen therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12_p. Nr. 243545 vom 19/3. 1911. [15/2. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten aus Perimidin und dessen Derivaten*. Es wurde gefunden, daß sich *Perimidin* und seine Derivate (vgl. LIEBIGS Ann. 365. 83 und ff.) mit Leichtigkeit in *Indophenole* überführen lassen, wenn man diese Körper entweder mit Aminophenolen oder deren Derivaten zusammenoxydiert, oder wenn man sie mit Chinonchlorimid oder dessen Derivaten kondensiert. Die erhaltenen Indophenole zeigen die bekannten Eigenschaften dieser



Körperklasse u. lassen sich beispielsweise zu Leukoverbb. reduzieren, die durch die Einw. oxydierender Mittel wiederum in die Indophenole übergehen. — Das Indophenol aus *2-Methylperimidin* (nebensteh. Formel) und *2,6-Dichlor-p-aminophenol* scheidet sich in feinkristallinischem Zustande mit rotvioletter Farbe aus und bildet nach dem Trocknen ein dunkles Pulver mit Bronzeglanz, das sich in Natronlauge mit rein blauer Farbe l. — Die wss. Lsg. von Perimidinchlorhydrat gibt mit Natronlauge u. *Chinonchlorimid* eine tiefblaue Lsg., aus der bei Zusatz von Säure das gebildete Indophenol mit rotvioletter Farbe ausgeschieden wird.

Die erhaltenen Indophenole zeigen die bekannten Eigenschaften dieser Körperklasse u. lassen sich beispielsweise zu Leukoverbb. reduzieren, die durch die Einw. oxydierender Mittel wiederum in die Indophenole übergehen. — Das Indophenol aus *2-Methylperimidin* (nebensteh. Formel) und *2,6-Dichlor-p-aminophenol* scheidet sich in feinkristallinischem Zustande mit rotvioletter Farbe aus und bildet nach dem Trocknen ein dunkles Pulver mit Bronzeglanz, das sich in Natronlauge mit rein blauer Farbe l. — Die wss. Lsg. von Perimidinchlorhydrat gibt mit Natronlauge u. *Chinonchlorimid* eine tiefblaue Lsg., aus der bei Zusatz von Säure das gebildete Indophenol mit rotvioletter Farbe ausgeschieden wird.

Kl. 12_p. Nr. 243583 vom 23/7. 1909. [16/2. 1912].

Walther Wolf & Co., G. m. b. H., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Nucleineisenverbindungen*, darin bestehend, daß man entweder *Nucleinsäuren* tierischer oder pflanzlicher Herkunft auf *Eiseneiweißverb.* oder tierisches oder pflanzliches Eiweiß, deren Derivate oder Abbauprodd. auf nucleinsaures Eisen oder l. Eisensalze auf ein Gemisch von Eiweißstoffen und Nucleinsäuren, bzw. die aus diesen erhältlichen Verb. einwirken läßt. Die Zus. der neuen Verb. schwankt je nach Art der angewandten Eiweißkörper u. der Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten. Die Verb. werden durch SS. ausgefällt; sollen sie in der Wärme abgeschieden werden, so wählt man zweckmäßig Tempp., die nicht über 80° liegen. Die Dauer des Erhitzens kann ungefähr 2 Stdn. betragen. — Die Prodd. sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12_a. Nr. 243332 vom 17/5. 1911. [13/2. 1912].

Hugo Stoltzenberg, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Betainchlorhydrat aus Melasseschlempc, Melasse oder anderen Abläufen der Rübenzuckerfabrikation*,

darin bestehend, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe mit gasförmiger Salzsäure sättigt, die so durch Zers. des Zuckers entstandenen Huminsubstanzen von der salzsauren Lsg. abfiltriert, alsdann die Lsg. längere Zeit in der Kälte stehen läßt, die ausgeschiedenen Alkalichloride und das Glutaminsäurechlorhydrat von dem in Lsg. verbleibenden *Betainchlorhydrat* abtrennt und die zweckmäßig im Vakuum zur Sirupdicke eingedampfte Lsg. mit A. versetzt.

Kl. 12 q. Nr. 243546 vom 21/10. 1909. [13/2. 1912].

Karl W. Rosenmund, Berlin, Carl Mannich, Friedenau b. Berlin, und Willy Jacobsohn, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von p-Oxyphenylisopropylamin*. Die Darst. des p-Oxyphenylisopropylamins erfolgt durch Einw. von reduzierenden Mitteln auf das *p-Methoxybenzylmethylketoxim*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, und Verseifung der entstandenen Methoxybase mit Mineralsäuren, vorzugsweise Jodwasserstoffsäure. — Das *p-Methoxyphenylisopropylamin*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, ist ein stark alkal. Öl, Kp.₂₅ 158°; das Chlorhydrat krystallisiert aus Aceton in farblosen Blättchen, F. 210°. — Das Jodhydrat des *p-Oxyphenylisopropylamins* krystallisiert aus Aceton-Ä. und schm. bei 155°; die freie Base krystallisiert aus Bzl. in weißen Rosetten vom F. 125—126°; sie ist in A., W., Chlf. und Essigester l. Mit Eisenchlorid tritt keine Färbung ein. Das p-Oxyphenylpropylamin hat bei der therapeutischen Verwendung eine länger andauernde Wrkg. als das p-Oxyphenyläthylamin.

Kl. 22 a. Nr. 243470 vom 19/2. 1911. [13/2. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241678 vom 1/2. 1911; C. 1912. I. 179.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle*. Das Verf. besteht darin, daß man Aminodiaryläthersulfosäuren diazotiert, mit 1-Naphthylamin-6- oder -7-sulfosäure, bezw. dem Gemisch dieser SS. kombiniert und das weiterdiazotierte Zwischenprod. mit 2-Naphthol vereinigt. Vor den Farbstoffen des Hauptpatents zeichnen sich die neuen Kombinationen durch etwas lebhaftere Nuance und noch bessere Waschechtheit aus. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von 4-aminodiphenyläther-2-sulfosaurem Natrium.

Kl. 22 a. Nr. 243488 vom 25/2. 1910. [13/2. 1912].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle*, darin bestehend, daß man die Tetrazoleverb. aus *m,m'*-Dichlorbenzidin ($\text{NH}_2 : \text{Cl} = 1 : 3$) mit einem Molekül einer o-Oxycarbonsäure der Benzolreihe und in alkal. Lsg. mit einem Molekül 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure oder den in der Aminogruppe alkylierten oder arylierten Derivaten der 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure kombiniert. Die erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Wolle in saurem Bade rötlich- bis gelblichbraune Nuancen, die die Eigenschaft besitzen, auch ohne Nachbehandlung mit Chromsalzen gegen weiße Wolle und Baumwolle walkecht zu sein.

Kl. 22 b. Nr. 243489 vom 15/9. 1909. [14/2. 1912].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, daß sich α -Halogenanthrachinone in Ggw. eines salzsäurebindenden Mittels mit primären aromatischen Diaminen, wie beispielsweise p-Phenylendiamin, Benzidin usw., unter B. von Küpenfarbstoffen kondensieren lassen; es ist zweckmäßig, in Ggw. eines geeigneten Lösungsmittels zu arbeiten und Kupferchlorür oder ein anderes als Katalysator wirkendes Metallsalz zuzusetzen. Man erhält Farbstoffe, in welchen

1 Mol. des betreffenden Diamins mit 2 Mol. Halogenanthrachinon kondensiert ist; die Rk. läßt sich jedoch auch so leiten, daß auf 1 Mol. Diamin nur 1 Mol. des Halogenanthrachinons zur Kondensation kommt. — Der Farbstoff aus (1 Mol.) *Benzidin* und (1 Mol.) α -Chloranthrachinon (durch Erhitzen mit Nitrobenzol, Kupferchlorür u. Natriumacetat) wird durch Trocknen in ein schwarzbraunes Pulver verwandelt, das sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, in 25%ig. Oleum mit schmutziggrüner Farbe löst u. in Natronlauge unl. ist. In den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist der Farbstoff nahezu unl.; in Anilin l. mit carmoisinroter, in Phenol mit violetter, in Nitrobenzol mit fuchsinroter Farbe. Auf Baumwolle erzeugt der Farbstoff aus der Hydrosulfküpe klare, violette Töne. — Aus (1 Mol.) *p*-Phenylendiamin und (2 Mol.) α -Chloranthrachinon erhält man einen Farbstoff in Form eines schwarzvioletten Pulvers, das sich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe und in 25%ig. Oleum mit gelbbrauner Farbe löst; in Natronlauge ist der Farbstoff unl. In Anilin löst sich das Prod. mit blauvioletter, in Phenol u. Nitrobenzol mit violetter Farbe, während es in den sonstigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nahezu unl. ist. Der Farbstoff ergibt auf Baumwolle aus der Hydrosulfküpe klare, violette Nuancen. Das Kondensationsprod. aus 1 Mol. *p*-Phenylendiamin und 1 Mol. α -Chloranthrachinon l. sich in konz. Schwefelsäure bläulichgrün, in 25%ig. Oleum schmutziggrün, in Anilin schmutzigrotbraun, in Phenol schmutziggraublau, in Nitrobenzol schmutzigolive. — Der Farbstoff aus 1 Mol. *Benzidin* und 1 Mol. *Chloranthrachinon* l. sich in konz. Schwefelsäure rotviolett, in der Hitze blauviolett, in 25%ig. Oleum blau; Lsg. in Anilin fuchsinrot, in Phenol violett, in Nitrobenzol rotbraun.

Kl. 22b. Nr. 243490 vom 19/5. 1909. [14/2. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von aromatischen Acidylderivaten der Aminoanthrachinone, bzw. von gemischten Acidylharnstoffderivaten der Anthrachinonreihe. Es wurde gefunden, daß das reine, von salzsaurem β -Aminoanthrachinon freie β -Anthrachinonylharnstoffchlorid, wie es mittels überschüssigen Phosgens auf β -Aminoanthrachinon, zweckmäßig in Nitrobenzol, erhalten wird, oder auch das aus dem reinen β -Anthrachinonylharnstoffchlorid durch Erhitzen herstellbare β -Anthrachinonylisocyanat, beim Erhitzen mit aromatischen Carbonsäuren, z. B. Benzoesäure, Zimtsäure, im wesentlichen in der Weise reagieren, daß unter Kohlensäureentw. aromatische Acidyl-derivate der Aminoanthrachinone gebildet werden. So erhält man beispielsweise beim Erhitzen von reinem β -Anthrachinonylharnstoffchlorid mit Benzoesäure in Nitrobenzol *Benzoyl- β -aminoanthrachinon*; hierbei entsteht infolge einer Nebenrk. gleichzeitig ein in Nitrobenzol wl. gelber Küpenfarbstoff, welcher vermutlich als β, β -Dianthrachinonylharnstoff anzusprechen sein dürfte. Zimtsäure liefert das *Cinnamyl- β -aminoanthrachinon*. Ähnlich wie die unsubstituierten aromatischen Carbonsäuren reagieren auch die substituierten, wobei, im Falle die Substituenten aus reaktionsfähigen Gruppen, wie NH_2 , OH, bestehen, eine gleichzeitige Einw. des Anthrachinonylharnstoffchlorids auf diese Gruppen stattfindet. So erhält man beispielsweise beim Erhitzen von *p*-Aminobenzoesäure oder *p*-Oxybenzoesäure mit 2 Mol. β -Anthrachinonylharnstoffchlorid in Nitrobenzol (zweckmäßig unter Zusatz trocknen Alkalicarbonats) Prodd., welche in der Küpe die Faser in gelben Tönen anfärben; die Zus. dieser Prodd. ist noch nicht näher untersucht.

Kl. 22b. Nr. 243586 vom 2/11. 1909 [15/2. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Man gelangt zu Küpenfarbstoffen, welche im Gegensatz zu anderen Anthrachinonakridonderivaten blau

oder nach Blau nuanciert sind und sich durch Echtheitseigenschaften auszeichnen, wenn man *4-Aminoanthrachinonyl-1-anthranilsäure* oder deren Derivate, die z. B. durch Kondensation von *1,4-Diaminoanthrachinon* oder der entsprechenden Leukoverb. oder von deren Derivaten mit *o*-Chlorbenzoesäure erhalten werden können, mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorsulfosäure, Chlorzink, behandelt. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. des Esters der *4-Aminoanthrachinonylanthranilsäure* (blaues Pulver, Lsg. in konz. Schwefelsäure blaugrün) aus *1,4-Leukodiaminoanthrachinon* und *o*-Chlorbenzoesäureester durch Erhitzen mit Kupferchlorür, Natriumacetat u. Nitrobenzol; ferner ist die Überführung der durch Verseifung erzeugten *4-Aminoanthrachinonylanthranilsäure* in den blauen Acridonfarbstoff durch Einw. von Chlorsulfosäure beschrieben.

Kl. 22b. Nr. 243587 vom 6/3. 1910. [15/2. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*. Das durch Kondensation von Thiosalicylsäure und α -Chloranthrachinon und nachträgliche Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln erhältliche orangefarbene *Anthrachinonthioxanthon* ist als Farbstoff wertlos, da es zu farbschwach ist und außerdem nur wenig Verwandtschaft zur Faser besitzt. Auch die 5- u. 8-Aminoanthrachinonthioxanthone sind unschöne, rote Farbstoffe. *4-Aminoanthrachinonthioxanthon* u. seine Derivate sind dagegen wertvolle, nach Blau nuancierte Farbstoffe. Man kann diese Farbstoffe herstellen, indem man *1,4-Chloraminoanthrachinon* mit *Thiosalicylsäure* oder deren Derivaten zu den entsprechenden *4-Aminoanthrachinonylthiosalicylsäuren* umsetzt und diese mit wasserentziehenden Mitteln, wie z. B. Schwefelsäure, Chlorsulfosäure, Chlorzink, behandelt. In den neuen Farbstoffen ist die Aminogruppe durch Radikale, wie Benzoyl, Phenyl, Naphthyl, Anthrachinonyl usw., substituierbar, wodurch die Eigenschaften nuanciert werden. — Das Thioxanthon aus *4-Aminoanthrachinonyl-1-thiosalicylsäure* und Chlorsulfosäure ist ein blaues Pulver; Lsg. in alkal. Hydrosulfit blau, färbt die pflanzliche Faser blau.

Kl. 22c. Nr. 243491 vom 9/2. 1910. [14/2. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Trisulfosäuren der Safraninreihe*, darin bestehend, daß man *p-Aminodiphenylaminmonosulfosäuren*, deren Homologe oder deren Substitutionsprodukte, wobei die Verwendung von *p*-Nitro-*p'*-aminodiphenylaminsulfosäuren ausgeschlossen ist, zusammen mit Monosulfosäuren tertiärer Amine zu Indaminen oxydiert u. die Indamine mit Sulfosäuren primärer Amine bei Ggw. eines Oxydationsmittels in Trisulfosäuren der Safraninreihe überführt. Es entstehen Farbstoffe, welche sich durch blaue Nuance auszeichnen u. die wertvolle Eigenschaft besitzen, in mineral-saurem Bade auf Wolle gut zu färben und mitgefärbte baumwollene Effektfäden rein weiß zu lassen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *p-Aminophenyl-p'-tolylamin-o-sulfosäure* u. von *p-Amino-p'-äthoxydiphenylamin-o-sulfosäure*.

Kl. 26c. Nr. 243473 vom 31/8. 1910. [14/2. 1912].

Willy Winter, Brüssel, *Vorrichtung zur ununterbrochenen Herstellung eines brennbaren Gases aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen*. Die Carburier-, sowie die Luftzerteil- und Druckausgleichvorrichtungen sind in den die Luft aufnehmenden Behälter freihängend eingebaut, also allseitig von Luft umspült, wobei die Luft aus einem erweiterten Düsenrohr gegen den Boden des Carburiergefäßes geleitet wird.

Kl. 29b. Nr. 243636 vom 1/9. 1910. [15/2. 1912].

Ernst Beck, Schaffhausen, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung spinnbarer, für die Herstellung von Kleiderstoffen geeigneter Fasern aus frischen Flachsfasern oder Abfallspinnfäden von Flachs*, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohmaterial nach Auflockerung und Reinigung in einer Schwefelnatrium und das dem Türkischrotöl ähnliche Rosulfon enthaltenden Flotte verhältnismäßig kurze Zeit (etwa 1½ Stde.) gebrüht, dann ausgeworfen und verhältnismäßig lange Zeit (etwa 24 Stdn.) zugedeckt abgelagert wird.

Kl. 39b. Nr. 243347 vom 14/1. 1911. [12/2. 1912].

Gustav Koller, **Julius Herbabny** und **Oskar Jolles**, Wien, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse*, darin bestehend, daß man den durch Lösen des Blutkuchens in Alkalien u. durch Fällung mit S. in bekannter Weise erhaltenen Nd. mit sulfurierten Ölen und gegebenenfalls mit einer Kautschuklsg. vermischt und nach Zusatz von Füllmitteln mit Formaldehyd nachbehandelt.

Kl. 42i. Nr. 243391 vom 21/2. 1911. [13/2. 1912].

Paul Ernst Preschlin, Schladern a. Sieg, *Apparat zum Feststellen von Wasserverunreinigungen durch Säuren oder Alkalien mit Hilfe eines über Rollen laufenden Lackmuspapierstreifens*, dem in regelmäßigen Zeitabschnitten eine Probe des zu untersuchenden Wassers zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Probenzubringer durch eine Kurvenscheibe in Bewegung versetzt wird, die gleichzeitig den Vorschub des Lackmuspapierstreifens vermittelt.

Bibliographic.

- Bordas**, M. F., et **Roux**, M. E., *Manuels pratiques d'analyses chimiques*. Paris et Liège. 8.
- Calvet**, M. L., *Alcools*. 1911. VIII u. 376 pg. Mark 4,80. — **Delehay**, H., *Huiles minérales*. 1911. 215 pg. Mark 3,20. — **Jacom**, L., *Matières tannantes*, Cuirs. 1911. 249 pg. Mark 4. — **Méker**, P., *Soude, Potasse-sels*. 1911. 245 pg. Mark 4.
- Ebert**, H., *Lehrbuch der Physik*. Nach Vorlesungen an der Technischen Hochschule zu München. (2 Bände.) Bd. I: Mechanik; Wärmelehre. Leipzig 1912. gr. 8. XX u. 561 SS. mit 160 Figuren. Leinenband. Mark 14.
- Görland**, A., *Die Hypothese*. Ihre Aufgabe und ihre Stelle in der Arbeit der Naturwissenschaft. Göttingen 1911. 8. 104 SS. Mark 1,50.
- Lunge**, G., und **Berl**, E., *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*. 6. ungarbeitete u. vermehrte Auflage. Band IV. Berlin 1911. gr. 8. XIX, 1061 und (Tabellen) 58 SS. mit 4 Tafeln und 56 Figuren. Mark 24.
- Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände, 1910—11. 764, 893, 1068 u. 1138 SS. mit 4 Tafeln u. 507 Figuren. Mark 84.
- Müller**, P., *Lehrbuch der Technischen Physik (Mechanik, Wärmelehre, Optik)*. Teil I: Mechanik. Berlin 1911. kl. 8 mit 144 Figuren. cart. Mark 2,50.
- Ochs**, R., *Einführung in die Chemie*. Lehr- u. Experimentierbuch. Berlin 1911. gr. 8. VIII und 502 SS. mit 1 farbigen Tafel und 218 Figuren. Leinenband. Mark 6.