

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

83. JAHRGANG (5. FOLGE. 16. JAHRGANG) 1912. I.

~~2476/III~~
ZWEITES QUARTAL. APRIL BIS JUNI
SEITE 1073—2090.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN
1912.

CHEMISCHES
ZENTRALBLATT



P. 52/12/I 6

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

88. JAHRGANG (5. FOLGE 16. JAHRGANG) 1912 I.

ZWITES QUARTAL APRIL BIS JUNI
HEFT 1018-1040

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BERLIN

KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLANDER & SOHN

1912

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 14.

3. April.

Apparate.

Halsey Durand, *Eine Filtriervorrichtung*. Vf. schlägt zum Filtrieren schwer filtrierbarer Ndd. vor, dieselben mittels eines BÜCHNERSchen Trichters abzusaugen unter Benutzung folgenden Filters. Die Filterplatte wird doppelt mit Filtrierpapier bedeckt, dasselbe durch Anfeuchten gut passend gemacht und mit Seesand, der mit S. gewaschen und ausgeglüht ist, $1-1\frac{1}{2}$ cm hoch bestreut. Die Benutzung von Seesand eignet sich auch für Goochziegel. Vf. hat mit Erfolg Bleiacetat, Eisen- und Aluminiumhydroxyniederschläge, sowie viele Drogen über Seesand filtriert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 872. November 1911. New York City. Dept. of Health.)
STEINHORST.

Fritz Taurke, *Kombinierter Extraktions- und Abdestillierapparat*. Der im Original abgebildete App. unterscheidet sich von der gewöhnlichen Soxhletröhre nur dadurch, daß im Ablauf ein Dreiwegehahn angebracht ist, der es ermöglicht, nach der Extraktion durch eine Hahndrehung das Lösungsmittel abzutreiben u. während der Extraktion leicht Proben zu nehmen gestattet. Bezugsquelle CARL GOERCKI, Dortmund. (Chem.-Ztg. 36. 214. 24/2.)
ALEFELD.

Ernst Pieszczyk, *Vermeidung des Stoßens siedender Flüssigkeiten*. Hierzu wird ein dünnes Glasröhrchen einerseits scharf abgeschnitten und in das andere Ende ein Platindraht eingeschmolzen, der zum leichteren Herausnehmen in einer Öse endet. Das Röhrchen wird senkrecht in die Fl. eingestellt; selbst bei langem Kochen entweicht die Luft nicht vollständig daraus, so daß der Siedeverzug vermieden wird. (Chem.-Ztg. 36. 198. 20/2. Halle a/S.)
ALEFELD.

G. Urbain, *Über eine Laboratoriumswage mit elektromagnetischer Kompensation zur Untersuchung von Systemen, welche mit merkbarer Geschwindigkeit Gase entwickeln*. Die vom Vf. konstruierte Wage dient dem Zweck, sehr rasch aufeinander folgende Wägungen von Substanzen auszuführen, die ihr Gewicht infolge Abgabe von Gasen (z. B. durch Wasserverlust beim Trocknen) beständig verändern; sie ermöglicht ferner, die Wägung bei beliebiger, konstanter Temp. sowie im Vakuum vorzunehmen. Das Prinzip der Wage ist die Ersetzung der Gewichte durch die mittels eines Solenoids bewerkstelligte Anziehung einer magnetisierten Nadel, die vertikal am einen Ende des Wagebalkens aufgehängt ist. Die am anderen Ende des Wagebalkens befindliche Schale bewegt sich in einem elektrisch geheizten Widerstandsofen, dessen Temp. durch ein empfindliches Thermolement geregelt werden kann. Durch Regulierung der Intensität des das Solenoid durchfließenden Stromes wird die Wage in der Nullstellung und die magnetisierte Nadel stets in derselben Lage erhalten; die Anziehung ist dann der Stromintensität proportional. Eine besondere Vorrichtung gestattet die direkte Ablesung des Gewichtes. Durch Verwendung von Strömen sehr schwacher Intensität erreicht man, daß die magnetische Feldstärke des Solenoids sehr klein ist und der hindurchgehende Strom die

Nadel nicht erwärmt; infolgedessen verändert sich der Magnetismus der Nadel nicht und gewährleistet konstante Resultate. Die Wage ist aus Glas oder Quarz konstruiert; die Länge des Balkens ist ca. 8 cm, der Durchmesser ca. $\frac{1}{100}$ mm; die Schneiden sind aus Platin. Die Tragfähigkeit beträgt etwa 100 mg, die Empfindlichkeit ist von der Größenordnung $\frac{1}{100}$ mg. Die Wage befindet sich in einem Kasten, der sich evakuieren läßt und ein geeignetes Absorptionsmittel für die von der zu wägenden Substanz produzierten Gase enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 347—49. [5/2.*])

BUGGE.

Wladimir Skinder, Automatische Druckpipette. Die Pipette (Fig. 29) dient dazu, zwei Fll., die auf gleiche Temp. gebracht werden müssen, miteinander reagieren zu lassen. Sie besteht aus dem hohlen Stift *D* und dem Mantel *C*, die oben und unten mit Schliffen versehen sind. Bei *a* befindet sich eine kleine Öffnung, bei *b* geht eine solche durch den unteren Schliff und durch den Mantel hindurch. Soll der App. gefüllt werden, so öffnet man die Schliffe durch Hindurchdrücken des Stiftes und Eintauchen in die Fl. Beim Herausheben schließt sich der App. von selbst. Durch Übereinanderstellen der Öffnungen bei *b* fließt die Fl. aus, es verbleibt eine bestimmte Menge in der Pipette. Man spült das Innere des Stiftes mit *W.* durch Heben und Senken im Becherglas aus. Man kann nun die beiden Fll. im Gefäß auf gleiche Temp. bringen. Man verbindet den aus dem App.



Fig. 29.

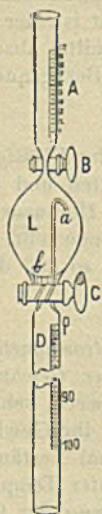


Fig. 30.

ragenden Teil des Stiftes mit einem Druckballon; durch den Druck wird der Mantel gehoben, und nun erst tritt die Rk. ein. Durch ein Loch im Stift *D* in der Entfernung von 2—3 cm vom oberen Schliff kann man die Fll. auf gleichem Niveau halten, muß aber die Öffnung beim Füllen mit einem Gummischlauch verschließen. Die Herst. des App. hat die Firma Verein. Fabr. f. Lab.-Bedarf, Berlin N, übernommen. (Chem.-Ztg. 36. 166. 10/2.)

JUNG.

E. Rochereau, Über einen neuen Universalgasometer. Die obere, in cem eingeteilte Röhre *A* (Fig. 30) dient zum Abmessen der verschiedenen, im Verlaufe der Analyse reagierenden Fll. Hahn *B* verbindet diese Röhre mit dem Reaktionsraum *L*. Die in *L* sich entwickelnden Gase treten durch die Röhre *a* in den Zylinder *D* über. Der Raum *L* steht außerdem mit *D* und demnach auch mit dem den App. umgebenden Wassergefäß durch die Öffnung *b* in Verbindung. Diese beiden Verbindungswege werden durch den Hahn *C* reguliert. Befindet sich der Hahn in vertikaler Lage u. die rote Marke oben, so steht

L durch *a* mit *D* in Verbindung, während bei gleicher Lage des Hahnes, wenn die rote Marke unten ist, der Weg über *b* nach *D* offen steht. Man kann daher *L* von Fl. entleeren, ohne daß Gas verloren geht oder äußere Luft Zutritt. Am Schluß der Analyse ist in dem App. nur das zu messende Gas vorhanden. — Der App. kann bei allen gasometrischen Best., in Ggw. oder bei Ausschluß von Luft, gebraucht werden. Als Beispiele werden eine Best. des Harnstoffs im Harn, eine solche des Nitrat-N und eine solche des im *W.* enthaltenen O nach *LINossier* angeführt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 398—402. Minzac [Dordogne].)

DÜSTERBEHN.

Karl Mayer, *Der Farbenmeßapparat (Tricolorimeter)*. Der KALLABSche Farbenanalysator ist zur Best. exakter Farbenomenklaturen nicht vollkommen geeignet, da die farbigen Scheiben nicht die volle Reinheit der Farbenvorlagen haben, die Farben der Scheiben verschieden abgestuft sind und ferner Einschaltung einer grauen Scheibe überhaupt coloristisch unrichtig ist. Scharfe Nomenklaturbest. ist aber möglich mit Hilfe von Lsgg. dreier Anilinfarbstoffe, die die 3 Grundfarben Rot, Gelb u. Blau repräsentieren. Es wurde festgestellt, daß 54 g Rhodamin G in 100 cem A. und 900 cem W., 20 g Thioflavin T in 1000 cem W. und 8 g Methylenblau BB in 1000 cem W. jene Einstellung der Grundfarbstoffe sind, mittels der man mit gleichen Volumteilen der Stammlsgg. in kalter Mischung ein reines Tiefschwarz herzustellen vermag. Man mischt zur Nuancenvergleichung bestimmte Volumina der Farbstofflsg. und von reinem W. (aus 4 an einem Stativ befestigten Büretten), taucht in die Mischung Filtrierpapierstreifen und vergleicht nach dem Trocknen mit der zu untersuchenden Farbenvorlage. (Färber-Ztg. 23. 25—28. 15/1.) HÖHN.

Franz Michel, *Automatische Jodzahl- und Verseifungspipette*. Der im Original abgebildete und beschriebene App. macht es unmöglich, daß J aus Jodlsgg. verdampft oder wie bei heberähnlichen Konstruktionen die Fl. am Schliff durchläuft. Für alkoh. KOH ist auch das Verdunsten von A. ausgeschlossen, ebenso das Anhaften der Glashähne durch Verwendung von silbernen oder aus Phosphorbronze bestehenden Hahnkörpern. Bei der Jodzahlpipette sind alle Teile, außer der Pipette, aus braunem Glas angefertigt. Durch einen Gummiball wird die Fl. aus der Flasche in die Pipette gedrückt und nach Umdrehen eines Hahnes vollständig daraus entfernt. Der App. ist zu beziehen durch Dr. HODES & GÖBEL, Ilmenau. (Chem.-Ztg. 36. 198. 20/2. Luxemburg.) ALEFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Arthur A. Noyes, *Der Vorschlag eines Systems der Aufzeichnung von physikochemischen Größen*. Vf. schlägt 4 Arten Alphabet zur Kennzeichnung physikochemischer Größen vor, und zwar kleine lateinische Buchstaben für geometrische u. mechanische Größen, große lateinische Buchstaben für energetische, thermische und chemische Größen, fettgedruckte große lateinische Buchstaben für elektrische Größen, kleine griechische Buchstaben für optische und besondere Größen. Es bedeutet: *a* Fläche, Beschleunigung, VAN DER WAALS' Konstante, Aktivität; *b* VAN DER WAALS' Konstante; *c* Konzentration; *d* Differential, Dichte; *e* Basis des natürlichen Logarithmus; *f* Kraft; *g* Erdbeschleunigung; *h* Höhe; *i* Moleküle von einem Formelgewicht oder der VAN'T HOFFsche Koeffizient, $\sqrt{-1}$; *k* konstant; *l* Länge, Abstand; *m* Masse oder Gewicht; *n* Zahl; *p* Druck; *r* Radius; *s* Löslichkeit; *t* Zeit, Temperatur in Zentigraden; *u* Geschwindigkeit; *v* Volumen; *w* Gewicht als Kraft; *x, y, z* Koordinaten, Variable, Unbekannte; *x* Molekularbrechung. *A* Atomgewicht, Arbeit liefernde Kraft; *B* Konstante; *C* Wärmekapazität; *E* Gesamtenergie; *F* freie Energie; *H* innere Energiefunktion; *I* mechanisches Wärmeäquivalent; *K* Gleichgewichtskonstante; *L* latente Wärme; *M* Mol.-Gew.; *N* Zahl von Formelgewichten oder Molekülen; *P* Stärke; *Q* absorbierte Wärme; *R* Gas-konstante; *S* Entropie; *T* absolute Temperatur; *U* innere Energie; *W* Arbeit; *X, Y, Z* Koordinatenachsen. *C* elektrische Kapazität, Konzentration in Äquivalenten pro Wärmeeinheit; *D* Dichte; *E* elektromotorische Kraft; *F* FARADAY; *I* Stromstärke; *K* Dielektrizitätskonstante; *L* Leitfähigkeit; *N* Anzahl FARADAYS, Anzahl Äquivalente; *Q* Elektrizitätsmenge; *R* Widerstand; *T* Überführungszahl; *U* Ionen-

beweglichkeit; ∇ Potential. α Winkel der optischen Drehung, empirischer Koeffizient; β empirischer Koeffizient; γ Ionisationsgrad; δ Variationszeichen, Rückstand; ∂ partielles Differential; Δ Inkrement; η Viscosität, Wirksamkeit; Θ Winkel; ν Lichtstärke; κ Verhältnis der Wärmekapazität; λ Wellenlänge; Λ äquivalente Leitfähigkeit; μ Mikron, magnetische Permeabilität; ν Brechungsindex; π Verhältnis von Kreisumfang zu Durchmesser; Π osmotischer Druck; ρ Brechungsvermögen; σ Oberflächenspannung; Σ Summenzeichen; v Lichtgeschwindigkeit; φ Winkel, Fluidität; ω Winkelgeschwindigkeit. Weitere Einzelheiten darüber im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1–6. Jan. 1912. [2/12. 1911.] Boston. Mass. Research Lab. of Physical Chem. Massachusetts Inst. of Technology.)
LEMBACH.

F. Koref, *Über die Eigenfrequenzen von Elementen in Verbindungen*. Nach RUSSELL (vgl. S. 706) bleiben die Eigenschwingungen der Elemente in ihren Verbb. nicht erhalten. Man kann nun nach dem Vf. die eintretende Änderung durch eine Rechnungsweise übersehen, die der von LINDEMANN bei der Ermittlung der Eigenschwingungen der Atome angewandten ähnlich ist. Ist ν' die Eigenfrequenz in der Verb., ν im freien Element, und sind T und ∇F und At.-Gew., so wird $\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T'}{T}} \sqrt[3]{\frac{\nabla}{\nabla'}}$. Da mit beträchtlicher Annäherung die KOPPSche Regel gilt, so kann man hierfür setzen: $\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T'}{T}}$. Mit den ν' -Werten wird für 3 Temp. (88, 195, 215° absol.) die *Molekularwärme* von CO_2 berechnet, die gut mit der gefundenen stimmt. Interessant ist Siliciumcarbid wegen der beträchtlichen Änderung der ν' - gegen die ν -Werte. Weiter werden ν' -Werte und Molekularwärmen berechnet für: NaBr, NaF, KF, PbCl_2 , TiCl , CaO, CuO, MgO, Na_2CO_3 , K_2CO_3 . Die Übereinstimmung mit den gefundenen Molekularwärmen ist im allgemeinen befriedigend. Aus dem hohen F. der meisten Oxyde erklärt sich, daß die Eigenfrequenz des gebundenen O trotz des tiefen F. des freien O_2 einen so hohen Wert hat. Die Übereinstimmung der nach obiger Formel berechneten mit den von RUBENS optisch gemessenen Eigenfrequenzen ist recht befriedigend. Unter Benutzung des NERNSTschen Wärmetheorems läßt sich nunmehr der Verlauf der chemischen Affinität aus der Wärmetönung des Prozesses, den FF. und D.D. der reagierenden und entstehenden Molekül-gattungen berechnen. Die chemische Affinität fällt mit steigender Temp., wenn die Summe der Atomschmelzpunkte der entstehenden Moleküle erheblich größer ist als die der reagierenden und umgekehrt. Ein Beispiel für den ersten Fall bildet die Affinität des Broenstedtelements. Der andere ist viel seltener. Er liegt beim CS_2 vor; doch sind die nötigen Daten zur Prüfung der Behauptung hier nicht vorhanden. (Physikal. Ztschr. 13. 183–88. 1/3. [2/2.] Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)
BYK.

G. Tammann, *Über Zustandsgleichungen im Gebiete kleiner Volumina*. Vf. fand früher (Ann. der Physik [4] 1. 275 [1900]) für die Lage der *Volumisobaren eines Krystalls und seiner Schmelze* beim F., daß sich die geradlinigen Verlängerungen der beiden Volumisobaren beim absol. Nullpunkt schneiden. Eine Übertragung dieser Regel auf die Volumflächen von Fl. bei Temp. ca. 100° oberhalb des F. bei Drucken bis zu 1000 Atm. erwies sich nicht als möglich. Bei einer Wiederaufnahme dieser Frage fand Vf. dagegen, daß bei Drucken zwischen 1000 u. 3000 Atm. sich auch die *Volumisobaren der Flüssigkeiten* im absol. Nullpunkt schneiden. Die Wärmeausdehnung mindestens eines Teils der Stoffes scheint daher bei hohen Drucken durch ein einfaches Gesetz, welches sowohl für den isotropen als auch für den anisotropen Zustand gilt, darstellbar zu sein. Vf. fand, daß die Formel

$v = v_{p=\infty} + AK/(K+p)$ genügt, um die Volumisothermen des Ä. von 1000 bis 3000 Atm. nach den Verss. von AMAGAT (Ann. Chim. et Phys. [6] 29. 505) wiederzugeben. Den Konstanten der Formel läßt sich folgende Deutung geben: $v_{p=\infty}$ ist das Grenzvolumen bei unendlich hohem Druck, A das freie Volumen beim Druck $p = 0$, der Ausdruck $AK/(K+p)$ das freie Volumen beim äußeren Druck p , K der Teil des inneren Druckes, der durch die gegenseitige Anziehung der Moll. bedingt wird. Auf Grund des Verlaufes der Volumisothermen kommt man somit zu dem Resultat, daß sich das Volumen der Fl. bei hohen Drucken so ändert, als ob die Molekularanziehung unabhängig vom Volumen ist. Schreibt man die obige Gleichung in der Form $(v - v_{p=\infty})(K+p) = KA$, so tritt ihre formelle Analogie mit dem BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz hervor. Die *Volumisothermen der Flüssigkeiten* über 1000 Atm. sind ebenso wie die der idealen Gase gleichseitige Hyperbeln, nur mit dem Unterschied, daß die Koordinaten der Gasgleichung um $v_{p=\infty}$ und K parallel sich selbst zu verschieben sind.

Weiter folgt aus den Messungen von AMAGAT, daß sich die Wärmeausdehnung mit steigendem Druck nicht nur bei normalen (Ä., CS_2), sondern vielfach auch bei assoziierten Fl. (Methylalkohol, A., Propylalkohol) dem einfachen Grenzgesetz, daß die Volumisobaren der Fl. gerade Linien werden, nähert (nur W. bildet eine Ausnahme), und daß die geradlinigen Isobaren sämtlich nach einer Geraden hin verlaufen, die parallel der T -Achse im Abstände $v_{p=\infty}$ von der T -Achse liegt, daß also für die Isobaren die Gleichung $(v_{T,p} - v_{p=\infty}) = T \cdot d_p v / dT = T \cdot \alpha_p$ gilt. Auch die Schnittlinien der Volumfläche mit Ebenen parallel der pT -Ebene (die *isometrischen Linien*) sind bei hohen Drucken (über 1000 Atm.) Gerade, und es gilt die Gleichung $p = (T - T_{p=0}) \cdot d_p p / dT = (T - T_{p=0}) \cdot B$. Die *Volumfläche der Flüssigkeiten bei hohen Drucken* stellt somit ein hyperbolisches Paraboloid mit der Gleichung $(v - v_{p=\infty})(K+p) = CT$ dar, in welcher $C = KA/T$ eine von der Natur der Fl. abhängige Konstante ist. Die Diskussion dieser Gleichung an der Hand der Versuchsergebnisse von AMAGAT ergibt, daß die wirkliche Volumfläche bei sehr tiefen Temp. etwas über der theoretischen Volumfläche liegen muß, da sonst entweder die Konstante $v_{p=\infty}$ mit der Temp. ansteigen, oder ein isotroper Körper bei $T = 0$ inkompressibel sein müßte, wofür in der Erfahrung keine Andeutungen vorliegen; jedoch sind die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Volumflächen bei höheren Drucken so klein, daß sie auf kaum zu verkleinernde Beobachtungsfehler zurückzuführen sind.

Für *anisotrope Körper* gilt wahrscheinlich eine der *Zustandsgleichung isotroper Körper* analoge Zustandsgleichung. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 527—62. [28/10.* 1911].) GROSCHUFF.

N. Parravano und G. Sirovich, *Thermische Analyse in quaternären Systemen*. (Gazz. chim. ital. 41. II. 697—717. — C. 1912. I. 2. 403.) BYK.

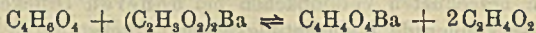
D. Tyrer, *Die Theorie der Löslichkeit*. Frühere Experimentalunterss. über Lösungen (vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 871; C. 1911. II. 254) bilden die Grundlage einer *Theorie der Löslichkeit*, in welcher die Löslichkeit nicht nur von der Natur der Komponenten der Lsg. und der Temp., sondern auch von einer von der *D. des Lösungsmittels* abhängigen *Anziehungskraft zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und der gel. Substanz* abhängt. Die entwickelten Gleichungen entziehen sich aber der experimentellen Prüfung, da die Gesetze der Molekularattraktion noch unbekannt sind. HARDMAN und PARTINGTONs (Journ. Chem. Soc. London 99. 1769; C. 1911. II. 1896) Vers., die Löslichkeit allein als Funktion der

Temp. darzustellen, entspricht nicht der Tatsache, daß die Löslichkeit bei konstanter Temp. noch von der D. der Lsg. abhängt. (Journ. of Physical Chem. 16. 69—85. Januar. Manchester. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Albert Colson, *Das Dissolekül und die van't Hoff'sche Formel* (vgl. S. 3, 871). Im Anschluß an die Darlegungen von P. GIRARD und V. HENRI (vgl. S. 108) wird gezeigt, daß die *van't Hoff'sche Formel zur Berechnung des Molekulargewichtes M* eines gel. Stoffes *aus der Gefrierpunktserniedrigung t* eines Lösungsmittels vom $F \cdot T^0$ und der Schmelzwärme Q , $t \cdot M = 0,2 \frac{T^2}{Q}$, bereits die Anwendung der Gasgesetze auf die Lsgg. voraussetzt, da die Konstante 0,2 die Gleichung: $p \cdot v = RT$ enthält. Nach den Anschauungen des Vfs., der in den Lsgg. Dissoleküle von dem zweifachen Molekulargewichte der Gasmoleküle annimmt, muß diese Konstante den doppelten Wert, 0,4, besitzen. Zum Schluß wird gegen die Gleichsetzung des Gasdruckes und des osmotischen Druckes, wie es VAN'T HOFF gemacht hat, polemisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1074—76. [27/11. 1911*].) MEYER.

René Dubrisay, *Über die chemischen Gleichgewichte in Lösungen*. Fügt man zu der gesättigten Lsg. eines Salzes in W. einen anderen, chemisch indifferenten Stoff hinzu, so wird das chemische Potential des gel. Stoffes dadurch verändert, was sich durch die veränderte Löslichkeit zu erkennen gibt. Einer *Verminderung der Löslichkeit* entspricht einer Vergrößerung des chemischen Potentials. Stehen mit dem gel. Stoffe noch andere Verbb. im Gleichgewicht, so wird durch die Potentialvergrößerung dieses Stoffes das Gleichgewicht nach dem LE CHATELIERSchen Satze so verschoben, daß wiederum eine Verminderung des chemischen Potentials des gel. Stoffes eintritt. Diese Folgerungen wurden an einer *salpetersauren Wismutnitratlsg.* geprüft. Durch *Zusatz von Aceton* wird der Bi-Gehalt der Lsgg. herabgedrückt. Andererseits wird aber auch der Grad der Hydrolyse des Wismutnitrats durch den Acetonzusatz erhöht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1076—78. [27/11. 1911*].) MEYER.

René Dubrisay, *Über die chemischen Gleichgewichte in Lösungen*. Nachdem im vorstehenden Referat gezeigt worden ist, in welcher Weise ein scheinbar indifferenten Stoff das Gleichgewicht einer gesättigten Lsg. zu verschieben vermag, wird nun das *Gleichgewicht zwischen Bernsteinsäure und Bariumacetat*:



und seine Verschiebung durch einen Zusatz von Natriumchlorid untersucht. Durch die Ggw. von NaCl wird aber nicht nur das chemische Potential der Bernsteinsäure vermehrt, sondern auch dasjenige der anderen Stoffe. Daß das Potential der Essigsäure dabei wächst, ergibt sich auch daraus, daß bei der Verteilung dieser S. zwischen W. und Chlf. die Konzentration der Chloroformphase durch Ggw. von NaCl vermehrt wird. Obgleich also die chemischen Potentiale der Bernsteinsäure- und der Essigsäure durch NaCl-Zusatz wachsen, kann man die Verschiebung des oben gegebenen Gleichgewichts durch NaCl-Zusatz vorhersagen, wenn man die Änderungen der chemischen Potentiale der beiden SS. numerisch für sich betrachtet. Bernsteinsäure wird viel stärker als Essigsäure beeinflußt. Es muß also ein NaCl-Zusatz eine Ausfällung von Bariumsuccinat bewirken. Einige Verss. bestätigen dies auch. KCl wirkt viel schwächer als NaCl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 431—34. [12/2*].) MEYER.

C. Viola, *Das Gesetz von Haüy bei festen, fließenden und flüssigen Krystallen*. Das Gesetz der rationalen Indices der Krystalle wird neuerdings in der Form aus-

gesprochen, daß Flächen um so wahrscheinlicher sind, je einfacher die Symbole sind, die sie miteinander verknüpfen. Um die im Titel genannten drei Arten von Krystallen sämtlich in Betracht ziehen zu können, muß man zwei Arten von Kräften berücksichtigen, die normalen zur Oberfläche wirkenden Anziehungskräfte der Moleküle aufeinander, die in übersättigten Lsgg. ein Wachsen, in ungesättigten eine Auflösung der Krystalle zur Folge haben, und die tangentiellen Kräfte der Oberflächenspannung, die im Gegensatz zu den ersteren niemals verschwinden. Setzt ein Krystall Verschiebungen keinen unbegrenzten Widerstand entgegen, ist er also „fließend“, so erzeugen die Oberflächenkräfte innerhalb einer Zone zunächst eine neue, dem Gesetz der rationalen Indices entsprechende Fläche, dann noch weitere, so lange, bis der innere Widerstand dem ein Ziel setzt. Bei den eigentlichen „flüssigen“ Krystallen bilden sich immer neue Flächen, bis schließlich der der Schwere entzogene Krystall Kugelform annimmt. Die normalen Kräfte erzeugen ebenfalls neue Flächen innerhalb einer Zone. Da aber die normalen Kräfte auf Vergrößerung der Oberfläche, die tangentiellen auf Verminderung hinarbeiten, kommt bei der Ausbildung eines Krystalles ein Kompromiß zustande, dessen Resultat aber die wirkliche Ausbildung der Flächen des Krystallindividuums ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 84—94. 21/1.) BYK.

F. Stumpf, *Optische Beobachtungen an einer flüssig-krystallinischen aktiven Substanz*. Die Arbeit bringt eine sorgfältige optische Unters. der krystallinisch-fl. Phase des *p-Cyanbenzalaminozimsäure-akt.-amylesters* (nach VORLÄNDER und HUTH, Dissertation, Halle 1909). Derselbe besitzt zwei verschiedene krystallinisch-fl. Phasen, eine erste trübe zwischen 105 u. 102° und eine zweite klare zwischen 102 und 92°, die als Hauptphase bezeichnet wird. Ihr Erstarrungspunkt kann durch den Zusatz von *Cyanbenzalanisidin* beträchtlich erniedrigt werden. An diesem Stoffe wurde gemessen 1. die Brechungsindices senkrecht zur optischen Achse für verschiedene Wellenlängen. Der Brechungsindex des ordentlichen Strahles nimmt mit wachsender Temp. ab, der des außerordentlichen dagegen zu. Der Brechungsindex der isotropen Phase liegt zwischen den beiden für die krystallinische Phase gültigen Werten. Ferner wurde die sehr starke Drehung der Polarisationssebene parallel zur Achse, sowohl subjektiv wie photographisch für verschiedene Wellen gemessen und drittens die Schwingungsform einer schräg zur Achse fortschreitenden Welle. Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen und Kurven wiedergegeben. Aus mikroskopischen Beobachtungen folgt schließlich, daß auch Fl.-Teilchen, welche sich unter der stärksten Vergrößerung noch als einheitliche zeigen, für sich krystallinisch sind u. im wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzen wie das Präparat als ganzes. (Ann. der Physik [4] 37. 351—79. 20/2. 1912. [1/10. 1911.] Göttingen. Inst. f. theoretische Physik.) SACKUR.

G. Ter Gazarian, *Über eine allgemeine Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften der Stoffe: Anwendung auf die Viscosität, die Capillarität, die Oberflächenenergie, die Verdampfungswärme, den geradlinigen Durchmesser*. Die früher (vgl. S. 2) an den D.D. verschiedener Fl. geprüfte Beziehung:

$$Q_n = Q_1 + c(t_n' - t_1')$$

wo Q das Verhältnis der D.D. zweier Fl. bei den analogen Temp. t_n und t_1 ist, d. h. bei Temp., die gleichweit von der kritischen Temp. der betreffenden Fl. entfernt sind, wird auf andere Eigenschaften ausgedehnt. Sie trifft zu bei den Viscositätskoeffizienten von *Hexan* und *Octan*, von *Toluol* und *Brom*, und von *Octan* u. *Brom*. Die Alkohole ergeben jedoch beträchtliche Abweichungen. Es wird ferner die Höhe des capillaren Aufstieges von *Essigsäure* und *Benzol*, *Äthylalkohol* und

Benzol, Methylformiat u. Benzol, die Oberflächenenergie von Äthylalkohol u. Benzol, von Essigsäure und Benzol, die Verdampfungswärme von Äthylformiat und Pentan, von Äthylalkohol und Pentan, und schließlich der Wert des geradlinigen Durchmessers von Essigsäure und Pentan, von Äthyläther und Pentan, und von Octan u. Pentan mit genügender Übereinstimmung geprüft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1071—74. [27/11.* 1911.]) MEYER.

Harold P. Gurney, Eine Methode zur Messung der absoluten Viscosität. Eine ca. 2 m lange capillare Röhre taucht senkrecht in ein Gefäß mit der zu messenden Fl. ein. Infolge der Capillarität steigt die Fl. in der Röhre bis zu einer Marke. Nun saugt man die Fl. künstlich an und läßt sie von einer gewissen Höhe wieder bis zur Marke fallen. Die Fallzeit mißt man. Es ist die Viscosität:

$$\mu = \frac{\gamma g r^2 T(1 + \beta)}{8 \left(L + z \ln \frac{l_0 - z}{l_1 - z} \right)},$$

wobei γ die Dichte ist, g die Erdbeschleunigung, r der Halbmesser der Capillare, β das Verhältnis $q:Q$ des Querschnitts der Capillare zum Querschnitt des Hauptgefäßes, T die Fallzeit, $L = l_1 - l_0$ die Fallstrecke:

$$z = h + c + \frac{0,005 l_m v_m^2}{g \cdot r} + \frac{v_m^2}{2g} + \frac{a}{g\gamma};$$

darin ist h der Abstand der Flüssigkeitsoberfläche im Hauptgefäß von dem unteren Ende der Röhre, c die capillare Erhebung im Hauptgefäß, $v_m = J: T$ und $l_m = \frac{1}{2}(l_0 + l_1)$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 24—28. Januar 1912. [2/11. 1911.]) LEIMBACH.

R. Marc, Zur Frage der Krystallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit. Erwidern auf die letzten Angriffe des Herrn Wagner (vgl. S. 194). Die Angriffe WAGNERS werden nochmals scharf zurückgewiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 161—62. 1/3. [12/2.] Jena.) SACKUR.

A. Rakowski, Zur Kenntnis der Adsorption. II. Über die chemische Hysteresis. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 10. 22—29. — C. 1911. I. 1479.) FISCHER.

J. E. Lilienfeld, Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Nach den früheren Verss. des Vf. gilt im extremen Vakuum für die Abhängigkeit der Stromstärke J vom Potentialgefälle v die Gleichung: $J = \alpha v^2 + \beta$. Von einem bestimmten Drucke abwärts erwiesen sich die Konstanten α u. β von der Gasdichte unabhängig. Der Vf. dehnt nunmehr diese Verss. auf noch verdünntere Gase aus, und zwar erreicht er dieses extreme Vakuum 1. durch Kühlung der Holzkohle durch verdampfenden fl. und festen Wasserstoff, und 2. durch Verwendung eines Hochvakuumventils an Stelle eines Hahns. Das aus Glas gefertigte Ventil, das durch eine Abbildung erläutert wird, besteht im wesentlichen aus zwei ineinander geschliffenen Konussen, die durch eine magnetische Anziehung ineinander gedrückt werden können. Die neuen Versuche zeigen, daß die *Entladungerscheinungen* wiederum unabhängig von der *Gasdichte* sind. Längs der Achse wurde eine lineare Verteilung des Potentials gefunden. Quer zur Achse herrscht eine homogene Verteilung der Stromstärke. Daraus wird abgeleitet, daß in der Entladungsbahn keine räumliche Dichte der Elektrizität vorhanden ist. Es wäre möglich hieraus zu schließen, daß freie positive Ladungen ebenso wie freie negative Ladungen vorhanden sind, doch soll die Diskussion dieser Frage bis zur weiteren experimen-

tellen Erforschung aufgeschoben werden. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 63. 534—39. [4/12. 1911.*] Leipzig. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

H. I. Schlesinger und R. P. Calvert, *Leitfähigkeitsuntersuchungen. I. Die Leitfähigkeit von Ammoniak in (wasserfreier) Ameisensäure. I. Ameisensäurehydrolyse.* Es konnte gezeigt werden, daß die Lsgg., welche durch Auflösen von Ammoniak in wasserfreier Ameisensäure erhalten werden, ausgezeichnete Elektrizitätsleiter sind. Der Stoff, der in diesen Lsgg. gebildet wird, das *Ammoniumformiat*, gehorcht, obgleich es ein stark ionisierter Elektrolyt ist, in den konzentrierteren Lsgg. dem Massenwirkungsgesetz. Das *Ammoniumchlorid*, und ebenso *Kaliumchlorid*, *-bromid* und *-jodid* und *Natriumchlorid* sind in Ameisensäurelsg. die Salze einer starken Base, Ammoniak, Kalium und Natrium und der jetzt sehr schwachen Halogenwasserstoffsäure. Infolge dessen werden sie durch das Lösungsmittel ganz entsprechend zerlegt, wie ähnlich zusammengesetzte Salze in wss. Lsg. hydrolysiert werden. Es entstehen Ammonium-, Kalium-, Natriumformiate und Halogenwasserstoffsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1924—33. Dez. [24/10.] 1911. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.) LEIMBACH.

H. Dember, *Über die ionisierende Wirkung des ultravioletten Sonnenlichts.* Die bisher nur mit Hilfe künstlicher Lichtquellen von LENARD nachgewiesene Ionisation durch ultraviolettes Licht sollte in den höheren Schichten der Atmosphäre auch durch das dort sehr ultraviolettreiche Sonnenlicht hervorgerufen werden.

Als Folge hiervon ist ein paralleler Gang des Verhältnisses $\frac{E_-}{E_+}$ mit der Intensität des ultravioletten Lichts zu erwarten (E_+ und E_- sind die positive und negative Ionisierung). Die Verss. wurden in der Schweiz (Mayens d'Arolla und Catane de Bestol) in dem heißen und klaren Sommer 1911 während zweier Wochen angestellt. Als Ionenäther kam ein EBERTScher Ionenaspirator mit WULFSchem Elektrometer und ROSENMÜLLERSchem Anemometer zur Verwendung. Zur Messung der ultravioletten Intensität I diente ein ELSTER-GETELSESches Zinkkugelphotometer, bei dem Magnaliumscheiben statt der Zn-Kugeln als lichtelektrisch empfindliche Substanz benutzt wurden. An Stelle des Al-Blattelektroskops diente ein LUTZsches Fadenelektrometer zur Messung der Zerstreuungsgeschwindigkeit der negativen Ladungen. Zugleich wurde die relative Feuchtigkeit f bestimmt, da auch diese von Einfluß auf den Wert von $\frac{E_-}{E_+}$ sein soll. Die Kurven und Tabellen geben $\frac{E_-}{E_+}$, I , f als Funktion der Tageszeit, wobei der vermutete Parallelismus zwischen $\frac{E_-}{E_+}$ und I deutlich hervortritt. Ein Einfluß von f wird im Gegensatz zu anderweitigen Beobachtungen nicht gefunden. (Physikal. Ztschr. 13. 207—12. 1/3. 1912. [Dezember 1911.] Dresden. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Louis Vessot King, *Absorptionsprobleme in der Radioaktivität.* Bekanntlich nimmt die Intensität der β - und γ -Strahlen beim Durchgang durch Materie annähernd nach dem Potentialgesetz $I = I_0 \cdot e^{-kx}$ ab, worin k der Absorptionskoeffizient ist. Es kann gezeigt werden, daß die Intensität in einem Abstand r vom Ausgangspunkt der Strahlen in einem Medium, dessen Absorptionskoeffizient k ist, durch die Gleichung: $I = s/r^2 \times e^{-kr}$ gegeben ist (s ist hierin die Intensität im Abstand 1, wenn keine Absorption stattfindet). Liegt nun eine radioaktive Substanz vor, die durch eine Oberfläche S abgeschlossen wird, so kann die Intensität

der Primärstrahlung, welche einen Punkt P oberhalb der Substanz erreicht, leicht berechnet werden. Der für I erhaltene Ausdruck führt zur folgenden reziproken Beziehung: Die Ionisation pro Volumeinheit in P, die einer Verteilung von N Molekülen pro Volumeinheit in einer Masse von der Oberfläche S entspricht, ist gleich der gesamten Ionisation in S, die N-Molekülen der in P konzentrierten radioaktiven Materie entspricht. — Bezüglich weiterer theoretischer Unters. über die *Absorption* in flachen Platten muß, da eine auszugsweise Wiedergabe infolge mathematischer Behandlung des Problems nicht möglich ist, auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 23. 242—50. Febr. MC GILL Univ.) BUGGE.

H. W. Schmidt und H. Nick, *Erfahrungen mit schwachen Radiumlösungen*. Für die von dem Brüsseler Kongreß für Radiologie angeschnittene Frage schwacher Radiumnormallsgg. sind Strahlungsmessungen an solchen von bekanntem Gehalt von Interesse. Der Ra-Gehalt eines in ein Glasröhrchen eingeschmolzenen Ra-Präparates wurde nach der γ -Strahlmethode bestimmt, wobei die γ -Strahlung mit der eines Präparates von bekannter Stärke verglichen wurde. Die Art der Herst. von Normallsg. hieraus, sowie die Art der Überführung von deren Emanation in einen Emanationsapp. wird analytisch genau beschrieben. 3—5 Stdn. nach Einführung der Emanation in das Ionisationsgefäß des Elektrometers wurde die Zeit, die das Al-Blättchen zum Durchwandern der Skala des Mikroskopes brauchte, gemessen. Die beobachteten Zeiten schwanken um mehrere Prozent, was Vf. auf Unregelmäßigkeiten der α -Strahlung der Emanation u. ihrer Zerfallsprodd. schrieb. Die Tabellen enthalten: Art des Aufbewahrungsgefäßes der Lsg., Datum der Bereitung desselben, Gehalt an metallischem Ra nach der vorangehenden Best., Dauer der Emanationsbildung, Durchgangszeiten des Al-Blättchens durch die Skala, Zerstreuung in Skalenteilen, Strom im absol., elektrostatischem Maße, hervorgerufen durch 1 Curie $\times 10^{-6}$ (Einheit der Emanationsmenge). Vf. finden bei Anwendung eines kleinen Zylinders am Elektrometer einen Strom von $3,19 \cdot 10^6$ elektrostatischen Einheiten für 1 Curie, bei Anwendung eines größeren Zylinders $3,84 \cdot 10^6$. Nach einer Formel von DUANE und LABORDE berechnet sich aus den Dimensionen des App. $3,16 \cdot 10^6$ E.S.E., bzw. $3,99 \cdot 10^6$ E.S.E. Die Vf. halten diese Übereinstimmung für größer, als man nach den bisherigen Erfahrungen überhaupt erwarten konnte. (Physikal. Ztschr. 13. 199—207. 1/3. 1912. [Dezember 1911.] Gießen. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

E. Goldstein, *Über die Emissionsspektren aromatischer Verbindungen in ultraviolettem Licht, in Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen und Kanalstrahlen*. (Vgl. S. 639.) Zur Bestrahlung mit Kathodenstrahlen befindet sich das Präparat in einem an seinem Boden durch fl. Luft gekühlten Reagensglas, das an seinem oberen Ende die Kathode und seitlich die Anode trägt. Um frisches Material den Strahlen auszusetzen, wird umgeschüttelt. Die so mit Kathodenstrahlen vorbehandelte Substanz wird in ein Röhrchen aus Uviolglas gefüllt, das nach Abschmelzen und Kühlen mit fl. Luft den Strahlen des U-V-Filters von ZEISZ ausgesetzt wird. Durch die Kühlung erscheinen die Spektralstreifen schmaler und schärfer. Die Kathodenstrahlen rufen in der Substanz das aus schmalen Streifen bestehende Hauptspektrum hervor, zunächst nur an der Oberfläche, so daß nach dem Umschütteln wieder das Vorspektrum erscheint. Nach häufigem Umschütteln aber erscheint dauernd das Hauptspektrum. Die Fähigkeit, das Hauptspektrum zu emittieren, hält sich verschieden lange Zeit; bei einigen Substanzen, wie Cuminsäure und Orthotoluylsäure, ist es auch nach Monaten noch merklich unvermindert; bei anderen, wie Phenyllessigsäure, ist es schon nach wenigen Tagen beinahe ganz verschwunden. Die drei Typen von Spektren unterscheidet Vf. als

Vorzustand, Hauptzustand und Lösungszustand der Substanz. Es besteht eine Tendenz zu spontanem Rückgang aus dem Hauptzustand in den Vorzustand, was an das Verhalten physikalisch-allotroper Körper erinnert. Schmelzen bringt das durch Kathodenstrahlen erzeugte Hauptspektrum sofort zum Verschwinden, ebenso Sublimation im Vakuum u. Auflösung. Dieser leichte Übergang in den ursprünglichen Zustand spricht mehr für eine physikalische als für eine chemische Veränderung. Doch könnte es sein, daß die einzelnen Körner der Substanz nur oberflächlich verändert sind, und daß die genannten Operationen das unveränderte Innere der Körner an die Oberfläche bringen. Aber auch bei Bestrahlung mit β -Strahlen des Mesothorium, die ebenfalls den Hauptzustand aus dem Vorzustand erzeugt, aber wegen des Durchdringungsvermögens der Strahlen eine Wrkg. in der ganzen M. gewährleistet, läßt sich der Vorzustand durch einfaches Lösen und Wiederabdampfen wieder herstellen. Somit erscheint der obige Einwand entkräftet. Vf. faßt den Hauptzustand als einen stationären Zustand zweier Modifikationen auf. Kanalstrahlen erregen nur ein vorübergehendes Leuchten der Substanz; die Leuchtfähigkeit regeneriert sich nicht im Dunkeln. Dies ist von anderer Seite durch chemische Veränderung erklärt worden. Doch ist diese Erklärung unwahrscheinlich, weil auch Diamantstaub die Erscheinung zeigt. Kathodenstrahlen regenerieren das Leuchtvermögen. Auch das Verhalten der Orthotoluylsäure in beiden Strahlenarten spricht gegen die Annahme einer chemischen Veränderung. (Physikal. Ztschr. 13. 188—93. 1/3. [17/1.] Berlin.) BYK.

E. N. da C. Andrade, *Über eine neue Methode die Flammengeschwindigkeit zu bestimmen.* Zur Messung der Geschwindigkeit, welche die Gase innerhalb einer Flamme besitzen, wird folgende Versuchsanordnung verwendet: Man bringt feste Teilchen in die Flamme, welche als helle Linien zwischen den brennenden Gasen aufsteigen und beobachtet die Flamme in einem rotierenden Spiegel. Die Bahnen der Teilchen sind dann als helle Linien zu sehen, aus deren Neigung zur Vertikalen die Flammengeschwindigkeit ermittelt werden kann. Die Verss. wurden mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner und Kohlenstaubteilchen ausgeführt. Für den unteren Teil der Flamme ergab sich eine Geschwindigkeit von 226 cm-sec., im mittleren Teil 257 und in der Spitze der Flamme 305 cm-sec. Brennt die Flamme unter Druck, so nimmt die Geschwindigkeit ab, und zwar bei 4 Atmosphären um ungefähr 30%.

Vergleicht man diese Resultate mit denen von BECKER (Ann. der Physik [4] 24. 823; C. 1908. I. 509), so findet man keine Übereinstimmung. Dies liegt, wie sich nunmehr herausstellte, daran, daß die von BECKER benutzte Methode, sein Instrument zu kalibrieren, ungenau war. Vermeidet man diesen Fehler, so erhält man nach beiden Methoden gute Übereinstimmung. (Ann. der Physik [4] 37. 380 bis 385. 20/2. 1912. [18/12. 1911.] Heidelberg. Radiologisches Inst. d. Univ.) SACKUR.

Eduard Riecke, *Zur Erniedrigung des Schmelzpunktes durch einseitigen Zug oder Druck.* Befindet sich ein Eisprisma in einem vollständig mit W. angefüllten, adiabatischen Gefäße, so herrscht bei allseitigem Drucke ein Gleichgewichtszustand nur bei der Temp. T . Wird nun auf das Eisprisma durch Belastung der gesamten oberen Fläche mit dem Gewichte Z_0 ein einseitiger Druck ausgeübt, so sinkt die Gleichgewichtstemp. auf $T - \mathcal{J}$. Zugleich schm. von den vier Seiten eine Eisschicht von der Dicke δ ab, so daß der Enddruck nun Z_t ist. Die Erniedrigung des F . des Eises ist gegeben durch $\mathcal{J} = \alpha \cdot Z_t^2$, wo $\alpha = 0,00036$. Die Dicke der abschmelzenden Schicht ergibt sich zu $\delta = \frac{\alpha}{Q + s \cdot \mathcal{J}} \cdot \frac{v}{O} \left(s + \frac{w}{m} \right) Z_t^2$, wo Q die Schmelzwärme, m die ursprüngliche M., v das Volumen, s die spezifische Wärme

u. O die Oberfläche des Eisprismas, w die Menge des fl. W. bezeichnet. Für den Fall, daß ein Eiswürfel von der Kantenlänge a vorliegt, vereinfachen sich die abgeleiteten Gleichungen etwas. Wenn der einseitige Druck wieder aufgehoben wird, so krystallisiert die geschmolzene Menge Eis wieder aus. Über die Art u. Weise dieses Wiederauskrystallisierens werden Betrachtungen angestellt. Für einen Krystall und seine gesättigte Lsg. gelten ganz analoge Darlegungen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 97—104. 15/2. Göttingen.) MEYER.

A. Golodetz, Über fraktionierte Destillation im Laboratorium und über neue Rektifikationsapparate. (Vgl. auch S. 68.) Vf. erörtert die Theorie der fraktionierten Destillation binärer Flüssigkeitsgemische an der Hand der von KONOWALOW formulierten Gesetze über Veränderungen der Spannung und Zus. der von Flüssigkeitsgemischen herkommenden Dämpfe und den der Destillation umgekehrten Prozeß der *Dephlegmation*. Der Verlauf der Rektifikation, den ein Gemisch im Rektifikationsapp. erfährt, kann theoretisch auf zweierlei Weise veranschaulicht werden: 1. Es geschieht keine Rektifikation des Dampfes durch fraktionierte Kondensation, sondern die Trennung in die Bestandteile wird allein durch wiederholte Dest. der Fl. bewerkstelligt. 2. Es geschieht kein Aufsieden und keine Dest. des Kondensates, sondern der ganze Prozeß stellt eine Rektifikation der Dämpfe durch fraktionierte Ausscheidung der weniger flüchtigen Anteile, infolge der Abkühlung, dar. In Wirklichkeit kommt weder der erste, noch der zweite Prozeß ganz isoliert vor, u. kein App. arbeitet nur nach einem Typus, — die Rektifikation verläuft viel komplizierter.

Die bisher vorgeschlagenen Dephlegmatoren werden vom Vf. nach ihrer Wirkungsweise in sieben Gruppen eingeteilt und ausführlich besprochen, und ein neuer App. in zwei Modifikationen, den Vf. *Birektifikator* nennt, beschrieben. Bei einer Dest. mit demselben kondensieren sich die aus dem Flüssigkeitsgemisch aufsteigenden Dämpfe, nachdem sie den Dephlegmator passiert haben und werden nochmals, ohne Zuhilfenahme einer zweiten Wärmequelle, destilliert; die restierende Fl. gelangt in den Kolben zurück, während die Dämpfe sich wiederum dephlegmieren u. nach dem Kondensator geleitet werden; es findet somit eine zweimalige Rektifikation statt. Eine Reihe Dest. von Benzoltoluolgemischen, A., russischem Terpentinöl und einer Naphthafraktion beweisen die vorzügliche Wirkungsweise des neuen App. Beispielsweise ergab die Dest. einer Naphthafraktion, welche mit dem YOUNGSCHEEN Evaporator innerhalb 94—98° überging, während der Kp. des nächsten KW-stoffs (Methylhexamethylen) bei 110° liegt, mit dem Birektifikator von 50 cm Höhe u. Glasperlenfüllung bei 761 mm, folgendes. Angewandt 193 ccm Fl.:

Temp.-Intervalle	Destillat in ccm	Temp.-Intervalle	Destillat in ccm
94°	10	99—100°	32
94—96°	14	100—101° (Methylhexamethylen)	65 79 ccm
96—98°	25	Rest im Kolben	14
98—99°	33	—	—

Der Vertrieb des Apparates ist den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin“ übertragen worden. (Chem. Ind. 35. 102—8 u. 141 bis 145. 15/2.) FISCHER.

A. Golodetz, Über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf. Vgl. S. 68 und vorsteh. Ref. Die Arbeit bezweckt eine genaue u. vielseitige Unters. des Prozesses, welcher sich bei der *fraktionierten Dest.* der verschiedenen binären Gemische mittels *Wasserdampf* unter verschiedenen Bedingungen abspielt, was von besonderer Wichtigkeit für die Dest. der äth. Öle ist. Die Destst. sind mit W. ausgeführt, wobei von demselben bei einigen Verss. nur so viel zugesetzt wurde, um die erste

Komponente unter Zurücklassung der zweiten — mit dem W. abzudestillieren. Sowohl niedrig- wie hochsiedende Gemische gelangten zur Unters. 1. *Benzol* und *Toluol* — je 300 g der Komponenten mit 29 g W. mittels eines Birektifikators destilliert, ergab 246 g Bzl. und 247 g Toluol (einmalige Dest.). 2. 50 g Bzl. und 50 g Toluol ergaben nach der Dest. mit einem Dephlegmator nach LEBEL-HENNIGER von 50 cm Gesamthöhe 67,4% Bzl. und 68% Toluol. In dem Rektifikationsapp. findet bei der Dest. mit W., in dem Maße, wie der Dampf steigt, eine ununterbrochene Verschiebung von der Temp. 76° und der Dampfspannung 471, zur Temp. 69,25° und der Dampfspannung 534 mm statt. Hier liegt ein sehr interessanter Fall einer Dest. bei stets sich änderndem Druck vor. 3. 100 g *Amylformiat* und 100 g *Amylacetat* mit 32 g W. u. einem 76 cm hohen Birektifikator ergaben nach einmaliger Dest. 82% Formiat und 95% Amylacetat.

Da die Resultate der Rektifikation von der Differenz der Kpp. der Komponenten bei Ggw. von W. abhängen und bei hochsiedenden Stoffen diese Differenz klein ist, so war zu erwarten, daß die Dest. eines hochsiedenden Gemisches mit W. schlechte Resultate ergeben wird, was an einem Gemisch von Mono- und Diäthylanilin bewiesen wird, die Differenz der Kpp. dieser Stoffe mit W. bei gleichem Druck beträgt nur Bruchteile eines Grades. Die Dest. einer Naphthafraktion ergab ebenfalls eine gute Zerlegung in einzelne Fraktionen.

In vielen Fällen ist die Dest. mit Wasserdämpfen das einzige rationelle und bequeme Verf. und ergibt bessere Resultate als die gewöhnliche Dest. Der Gang solcher Dest. unterliegt vollkommen dem JOUNG'schen Gesetz wonach bis zur Mitte des Temperaturintervalles zwischen den Kpp. einer jeden Komponente bei Ggw. von W. die abdestillierte Flüssigkeitsmenge gleich ist der Menge der ganzen ersten Komponente + der entsprechenden Menge W. Die Resultate der Dest. sind außerdem von der Differenz der Kpp. der einzelnen Fl. und der Qualität des Rektifikationsapp. abhängig. (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 641—56. 13/2. 1912. [28/10. 1911.] Hamburg.) FISCHER.

Pierre Achalme, *Von der Rolle der intraatomischen Elektronen bei der Katalyse*. Der Vf. geht von der Annahme aus, daß die Moleküle aus Atomen bestehen, die durch eine bestimmte Anzahl von „äußeren“ negativen *Elektronen* untereinander gebunden sind. Nach seiner Ansicht sind *katalytische Rkk.* solche Rkk., bei denen die Zahl dieser intraatomischen Elektronen entweder vermehrt oder vermindert wird, oder bei denen überhaupt Gleichgewichtsstörungen in der Verteilung der Elektronen herbeigeführt werden. Zu den Fällen, in denen durch Zuführung von Elektronen Rkk. katalytisch beschleunigt werden, rechnet der Vf. die B. von Wasserstoff-superoxyd aus W. unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen, β -Strahlen etc., die von ELSTER und GEITEL untersuchte Zers. von Alkalichloriden in Metall und Subchlorid, die Umwandlung des Kaliums in ein eine stark photoelektrische, allotrope Form, den Übergang von weißem Phosphor in roten, die B. der aktiven Modifikation des Stickstoffs (STRUTT) usw. Beispiele, in denen dem reagierenden System Elektronen entzogen werden, sind die katalytischen Rkk. unter der Wrkg. gewisser Metalle (Platin, Palladium etc.) und die Zers. von Wasserstoffsuperoxyd durch Metalle und poröse Körper. Zur dritten Klasse von katalytischen Rkk. (einfacher Elektronenaustausch) gehören u. a. die Hydrolyse der Zucker durch SS. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 352—55. [5/2.*]) BUGGE.

Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Anorganische Experimentalchemie*. Bericht über den Stand im Jahre 1911. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 385—96. 1/3. 459—68. 8/3. [8/1.]) BLOCH.

Thomas Stewart Patterson und William Collins Forsyth, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Jodsäure und schwefliger Säure in verschiedenen Lösungsmitteln.* (Vgl. PATTERSON, Montgomerie, S. 1006.) Vergleichende Verss. der Reduktionswrkg. von schwefliger S. auf Jodsäure in wss. Lsg. für sich und unter Zusatz von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und Aceton ergeben, daß ein Zusatz von Alkoholen beträchtlich beschleunigend wirkt, und zwar direkt proportional der zugefügten Menge. Bei Aceton steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zuerst bis zu einer Zusatzmenge von etwa 50% und fällt hierauf rasch. (Journ. Chem. Soc. London 101. 40—41. Januar. Org. Chem. Dep. Univ. Glasgow.) BLOCH.

G. Pellini, *Die angebliche komplexe Natur des Tellurs.* Vf. hat die Arbeiten von BROWNING u. FLINT (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 347; C. 1909. II. 1694), wonach bei fraktionierter Hydrolyse von Tellurtetrachlorid die Endfraktionen ein abweichendes At.-Gew. ergeben haben (124,3 statt 127,6), nachgeprüft u. beweist durch zahlreiches Analysenmaterial, daß sich keine Belege für die Angaben der beiden Autoren beibringen lassen. Tellur hat eine einheitliche Elementnatur. Als At.-Gew. wurden stets Zahlen zwischen 127,32 und 128,01 gefunden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 218—25. 4/2. Padua. Chem. Inst. der Univ.) GRIMME.

James M. Bell und Melville L. Buckley, *Die Löslichkeit von Brom in wässerigen Lösungen von Bromnatrium.* Brom löst sich in steigendem Verhältnis in verschieden konz. NaBr-Lsgg. Eine Lsg., die 92,6 g NaBr pro Liter enthält, löst 2,479 Grammatome Brom pro Liter, und eine konz. Lsg., die 408,3 g NaBr pro Liter enthält, löst 20,85 Grammatome Brom pro Liter. Die D. der ersten Lsg. beträgt 1,213, die der zweiten 2,420. In verd. Lsgg. ist das Verhältnis von Brom

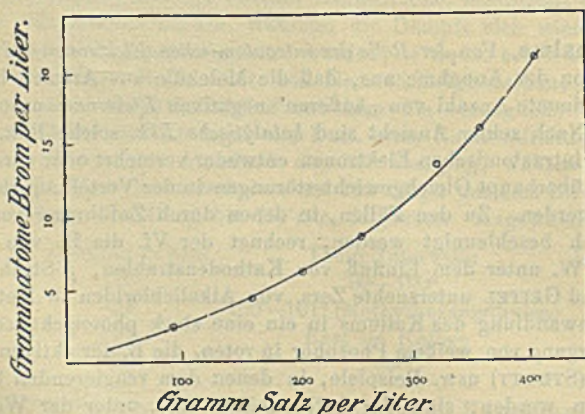


Fig. 31.

zu Bromid 1 Mol. Br_2 zu 1 Mol. NaBr, das Verhältnis bei konzentrierteren Lsgg. größer. Nahe dem Sättigungspunkte beträgt das Verhältnis von Brom zum Bromid 2,5 Mol. Br_2 zu 1 Mol. NaBr. Für Jod (vgl. nachfolgendes Referat) wird das Verhältnis kleiner, je größer die Konzentration wird. Wie aus der Kurve (Fig. 31) ersichtlich, steht die Löslichkeitskurve für Jod im entgegengesetzten Sinne zu der für Brom. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 14—15. Januar 1912. [26/10. 1911.] Chapel Hill, N. C. Univ. of North Carolina.) STEINHORST.

James M. Bell und Melville L. Buckley, *Die Löslichkeit von Jod in wässrigen Lösungen von Kalium- und Natriumbromid*. Jod löst sich mit steigendem Verhältnis in einer Bromkaliumlsg. Eine pro Liter 567,9 g KBr enthaltende Lsg. (gesättigte Lsg.) löst 0,1094 Grammatome pro Liter. Eine 499,1 g NaBr pro Liter enthaltende Lsg. löst 0,0648 Grammatome pro Liter, während eine 756,1 g NaBr enthaltende Lsg. (gesättigte Lsg.) nur 0,0550 Grammatome pro Liter löst. Die

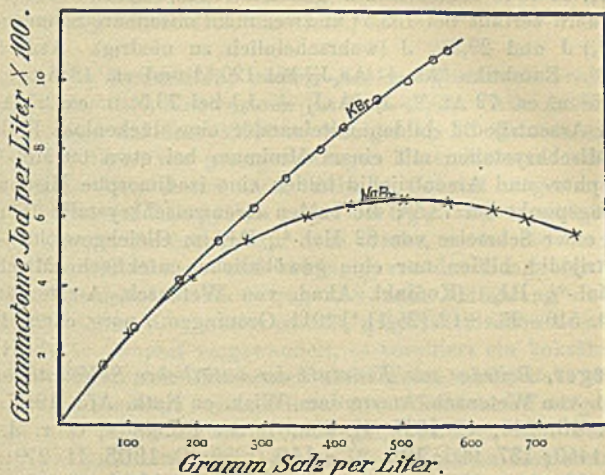


Fig. 32.

Vergrößerung der Jodlöslichkeit bei Konzentration der Salzlsg. beträgt 10^{-2} Mol. Jod für jedes Mol. Salz. Bei konz. KBr-Lsgg. beträgt das Verhältnis nur wenig unter 10^{-2} , bei konz. NaBr-Lsgg. dagegen beträchtlich unter 10^{-2} . Die Kurve (Fig. 32) verdeutlicht die Unterschiede der Jodlöslichkeit in KBr- und NaBr-Lsgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 10—14. Januar 1912. [26/10. 1911.] Chapel Hill, N. C. Univ. of North Carolina.)

STEINHORST.

Arthur A. Blanchard und Harold B. Pushee, *Viscosität von Lösungen der Metallammoniumsalze*. Es wird die Viscosität von Lsgg. verschiedener Mengen Ammoniak in reinem W., in 1,048-molarer NH_4Cl -Lsg., in 0,548-molarer CaCl_2 -Lsg., in 1,097-molarer Li_2SO_4 -Lsg., alle bei 25° , in 0,5- und 1,504-molarer LiCl -Lsg. bei 1° bestimmt. Die Viscositätskurven für die Salzlsg. sind nicht sehr verschieden von denen für W. Jedenfalls ergibt sich aber, daß so unbeständige Komplexe, wie sie zwischen Ammoniak und Lithium-, Kalium-, Ammonium- u. Calciumsalzen gebildet werden, etwas klebriger sind, u. also größer oder weniger symmetrisch sein müssen als die gewöhnlichen Komplexe derselben Salze mit W. in einfachen wss. Lsgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 28—32. Jan. 1912. [30/10. 1911.] Massachusetts. Inst. of Technology. Lab. of Inorganic Chemistry.)

LEIMBACH.

F. E. C. Scheffer und J. P. Treub, *Dampfspannungsbestimmungen von Stickstofftetroxyd*. Vff. teilen ausführlich statische und dynamische Dampfspannungsbest. von N_2O_4 zwischen -36 und $+49^\circ$ mit. Dampfspannung von festem N_2O_4 bei -36° 18 mm, -20° 70 mm, von fl. N_2O_4 bei -20° 85 mm, 15° 565 mm, $21,45^\circ$ 770 mm, $48,7^\circ$ 2478 mm. Tripelpunkt $-10,8^\circ$ und 146 mm. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **20**. 529—42. 8/12. [25/11.* 1911.] Amsterdam. Anorg. chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

H. T. Doornbosch, *Über Jodide von Elementen der Stickstoffgruppe*. Vf. bestimmte die Schmelzdiagramme von Antimon-Jod, Arsen-Jod, Arsenrijodid-Antimonrijodid, Arsenrijodid-Phosphorrijodid, Antimonrijodid-Phosphorrijodid. Sb u. J bilden nur eine (wenig dissoziierte) Verb. *Antimonrijodid*, SbJ_3 ; F. 170,8°. Die Schmelze derselben ist mit Sb äußerst wenig mischbar; bei 169° treten 2 Schichten mit 28,4 und 75 At.-% J auf. Eutektikum $[\text{SbJ}_3 + \text{J}]$ bei 80° und 83,2 At.-% J. F. von Jod, J_2 , 113,3°. — As und J geben zwei *Arsenjodide*. As_2J_4 hat keinen reellen F., sondern zerfällt bei 135,5° in zwei nicht mischbare Schmelzen mit 79,4% (= 69,5 At.-%) J und 29,2% J (wahrscheinlich zu niedrig). AsJ_3 (wenig dissoziiert) F. 140,7°. Eutektika $[\text{As} + \text{As}_2\text{J}_4]$ bei 120,5° und ca. 18 At.-% J, $[\text{As}_2\text{J}_4 + \text{AsJ}_3]$ bei 120,5° u. ca. 72 At.-% J, $[\text{AsJ}_3 + \text{J}_2]$ bei 73,5° u. ca. 85 Atom.-% J. — Antimon- und Arsenrijodid bilden miteinander eine lückenlose Reihe von trigonalen roten Mischkrystallen mit einem Minimum bei etwa 69 Mol.-% AsJ_3 und 135°. — Phosphor- und Arsenrijodid bilden eine isodimorphe Mischungsreihe mit einem Übergangspunkt bei 73,5°; die beiden Grenzmischkrystalle 18 u. 75 Mol.-% PJ_3 sind mit einer Schmelze von 82 Mol.-% PJ_3 im Gleichgewicht. — Antimon- und Phosphorrijodid bilden nur eine gewöhnliche eutektische Mischung bei 56° und ca. 86 Mol.-% PJ_3 . (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 516—28. 8/12. [25/11.*] 1911. Groningen. Anorg. chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

F. M. Jaeger, *Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Sulfoantimonite*. I. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1907. 807; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 306; C. 1911. II. 263; ferner PÉLABON, C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1450; 137. 920; 138. 277; 140. 1389; C. 1903. II. 279; 1904. I. 79. 708; 1905. II. 98; Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 526; C. 1909. II. 2121; GUINCHANT und CHRÉTIEN, C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1269; 139. 51. 288; 142. 709; C. 1904. II. 12. 500. 686; 1906. I. 1398; FRIEDRICH u. LEROUX, Metallurgie 3. 361; C. 1906. II. 687; FRIEDRICH, Metallurgie 4. 485; 5. 23; C. 1908. I. 1608. 1671.) Vf. studierte die Schmelzdiagramme von Schwefel-Antimon, Silber-Schwefelsilber, Silbersulfid-Antimontrisulfid. Sb u. S bilden aus dem Schmelzfluß nur eine (stabile) Verb. *Antimontrisulfid* (*Antimonit*), Sb_2S_3 (F. 546°); Eutektika $[\text{Sb} + \text{Sb}_2\text{S}_3]$ bei 519° und 55 At.-% S, $[\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}]$ bei 110° (nahe dem F. von S). Bei höherer Temp. entmischen sich die eutektischen Schmelzen, u. zwar die eine bei 615° in Schmelzen mit etwa 5 und 55 At.-% S, die andere bei 530° in Schmelzen mit 61,3 und etwa 10 At.-% S. Das System Ag_2S -Ag zeigt bei 905° von ca. 31—10 At.-% S ebenfalls Schichtenbildung. β -Silbersulfid, F. 842°; Umwandlungspunkt von β - in α - Ag_2S 179°; Eutektikum $[\text{Ag} + \beta\text{-Ag}_2\text{S}]$ bei 806° u. ca. 32 At.-% S. Das System Schwefel-Silbersulfid wurde nicht untersucht, weil der Schwefel bei 800° rasch fort-kocht. Ag_2S u. Sb_2S_3 bilden aus dem Schmelzfluß 2 (stabile) Verbb. *Pyrargyrit*, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ (F. 486°; D. 5,790; violett), u. *Miargyrit*, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ (F. 509°; D. 5,36). Eutektika $[\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}]$ bei 463° und 81 Mol.-% Ag_2S , $[\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}]$ bei 455° und 64,5 Mol.-% Ag_2S , $[\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3]$ bei 449° und 28,2 Mol.-% Ag_2S . — Natürlicher Pyrargyrit (der Habitus ist der gleiche wie bei dem künstlichen), F. 481°, D. 5,75—5,85. *Pyrostilypnit* von Andreasberg D. 4,2—4,3. Natürlicher Miargyrit (der Habitus ist verschieden von den künstlichen), D. 5,1—5,3. Die natürlichen Silbersulfoantimonite, mit Ausnahme des Pyrargyrits, können nicht aus dem Schmelzfluß entstanden sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 497—510. 8/12. [25/11.*] 1911. Groningen. Anorg. chem. Lab. der Univ.)

GROSCHUFF.

F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, *Beiträge zur Kenntnis der Sulfoantimonite*. II. Vff. studierten das Schmelzdiagramm von Bleisulfid-Antimontrisulfid.

Es treten nur 2 Bleisulfoantimonite auf, *Plagionit*, $5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$, (D.¹⁵ 5,47) und *Jamesonit*, $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ (D.¹⁵ 5,62), von denen sich die erste bei 570° in die zweite und Schmelze mit ca. 50 Mol.-% PbS, die zweite bei 609° in PbS und Schmelze mit ca. 60 Mol.-% PbS zers. Bei 523° zeigt Plagionit eine polymorphe Umwandlung. Eutektikum [β -Plagionit + Sb_2S_3] bei 495° und ca. 20 Mol.-% PbS. — Natürlicher Plagionit D.¹⁵ 5,4. Natürlicher Jamesonit D.¹⁵ 5,68—5,7. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 510—16. 8/12. [25/11.*] 1911. Groningen. Anorg. chem. Lab. der Univ.) GROSCHEFF.

W. C. Arsem, *Die Umwandlung anderer Kohlenstoffformen in Graphit*. Graphit ist die allotrope Form des Kohlenstoffs (D. 2,25—2,26). Alle Arten Kohlenstoff erreichen beim Erhitzen auf über 3000° in weniger als 15 Minuten eine maximale Dichte, die durch die Ggw. von geringen Mengen Mineralsubstanz verändert wird. Reiner Petroleumkoks ohne Asche kann leicht in Graphit umgewandelt werden, dagegen bildet aschenfreier Lampenruß selbst bei Ggw. von verschiedenen Oxyden keinen Graphit. Enthält Anthracitkohle noch Asche, so ist die Umwandlung in Graphit nur eine unvollkommene und abhängig von der Menge der vorhandenen Asche; die höchste erreichte Dichte betrug 2,18 (nach Entfernung eines Teiles der Asche). Gießereikoks, der 10% Asche enthält, graphitisiert schon besser (D. 2,225). *Diamant* wird nicht in Graphit umgewandelt, es resultiert ein koksähnliches Prod. von der D. 1,915. Amorpher Kohlenstoff stellt keine einheitliche Substanz dar, sondern muß als ein Gemenge verschiedener Arten Kohlenstoff aufgefaßt werden, dessen Moleküle aus verschiedenen Atommengen bestehen, und deren Struktur ebenfalls eine verschiedenartige ist. In den verschiedenen Kohlenstoffarten sind verschiedene Mengen graphitierbarer Moleküle vorhanden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 799—804. November [1/10.] 1911. Schenectady, N. Y. Research Lab. General Electric Co.) STEINHORST.

Gustav Zinke, *Experimentelle Untersuchungen an einigen Metasilicaten*. Zu den Verss. diente MgSiO_3 (dargestellt aus MgCO_3 und SiO_2), CaSiO_3 (aus CaCO_3 u. SiO_2), Fe_2SiO_5 (aus Sideritpulver und SiO_2), MnSiO_3 (aus MnCO_3 und SiO_2), ferner chemisch reines Bi, MgF_2 , MgCl_2 , schließlich CaF_2 (natürlicher Fluorit). Das Schmelzen der sorgfältig gemischten Pulver wurde im FOURQUIGNONSchen Ofen oder in einem Glashüttenofen vorgenommen, die Abkühlung über verschieden lange Zeit ausgedehnt. $\text{MgSiO}_3 + \text{FeSiO}_3$. Es entstand stets rhombischer Pyroxen (eisenarmer Enstatit und eisenreicher [$>10\%$ FeO] Enstatit-Hypersthen) u. monokliner Pyroxen (Klinoenstatit WAHLs, TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. 26. 1; C. 1907. II. 627), daneben als Neubildung augenscheinlich Tridymit. — $\text{MgSiO}_3 + \text{CaSiO}_3$. 89,31 $\text{MgSiO}_3 + 10,69 \text{CaSiO}_3$ gaben rasch gekühlt Enstatit u. Klinoenstatit, langsam gekühlt auch Diopsid. Gemenge mit 33,59 CaSiO_3 zeigten Diopside zweier Generationen, Enstatit, Klinoenstatit, Pyroxen mit kleinem Winkel der optischen Achsen, Wollastonit, solche mit 71,54 CaSiO_3 Wollastonit (bisher nie aus trocknen Schmelzen erhalten), hexagonales Kalksilicat u. Diopsid. Waren nur 9,35% MgSiO_3 zugegen, so entstand hexagonales Kalksilicat, hier und da Wollastonit und Diopsid. — $\text{MgSiO}_3 + \text{MnSiO}_3$ (bis 11,98%) lieferten stets Enstatit und Klinoenstatit, die augenscheinlich MnSiO_3 ohne Änderung der Krystallgestalt aufnehmen. — $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{MgSiO}_3$. Aus entsprechenden Mischungen entstand typischer Diopsid. Von 49,88% Gehalt an MgSiO_3 aufsteigend bildete sich WAHLs Pyroxen mit kleinem Kalkgehalt, niedrigen Interferenzfarben, kleinem optischen Achsenwinkel u. optisch positiver Beschaffenheit, bei 65,99 MgSiO_3 daneben Enstatit, bei 69,01 MgSiO_3 noch Klinoenstatit, der bei 71,51 MgSiO_3 wieder fehlt. F.- und E.-Bestst. zeigten im Diagramm einen Knickpunkt bei 39,27 CaSiO_3 und 60,73 MgSiO_3 (Eutektikum). —

$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{MgSiO}_3$. Pleochroitische, optisch positive Körner (wohl Hedenbergit), kein MgSiO_3 . — $\text{MgSiO}_3 + \text{Krystallisatoren}$. Letztere üben keinen Einfluß aus, Enstatit und Klinoenstatit entstehen nebeneinander, F. wird stark herabgesetzt. MgSiO_3 , rasch abgekühlt, gab nur Enstatit, mit Zusatz von Mineralisatoren entstand sowohl bei langsamer wie bei rascher Abkühlung hier und da Enstatit und Klinoenstatit. $83,71 \text{ MgSiO}_3 + 16,26 \text{ CaF}_2$ gab Enstatit, Klinoenstatit, kalkarmen Pyroxen mit kleinem Achsenwinkel und hexagonales Kalksilicat (zu erwarten war Wollastonit). — Bei allen Verss. waren Krystallisationsgeschwindigkeit und -vermögen groß, die Viscosität also gering, die Dissoziation war ziemlich stark, da oft 2—3 Minerale nebeneinander entstanden, Differentiationen ließen sich nicht direkt beobachten, mögen aber doch vorhanden sein, die Ausscheidungsfolge war nicht sicher feststellbar. (N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 117—42. 24/2. Wien.) ETZOLD.

L. H. Siertsema und M. de Haas, *Messungen von Brechungsindices von Gasen unter hohem Druck*. 1. Mitteilung. *Die Dispersion von Wasserstoff*. Vff. bestimmten für verschiedene Wellenlängen des Lichtes die Brechungsexponenten von Wasserstoff bei Drucken bis 81,7 Atm. (für Zimmertemp.). Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 624—36. 8/12. [25/11.*] 1911.) GROSCHUFF.

Charles L. Parsons und C. F. Whittemore, *Gleichgewicht in dem System Kaliumjodid, Jod und Wasser*. Aus Löslichkeitsbest. bestätigt sich, daß bei 25° in wss. Lsg. keine festen Kaliumpolyjodide existieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1933—36. Dez. [12/10.] 1911. Durham N. H. Chem. Lab. of New Hampshire College.) LEIMBACH.

F. Ageno, *Über die Verteilung der Soda zwischen Borsäure und Kohlensäure*. Je nach Umständen verdrängen sich Borsäure und Kohlensäure gegenseitig aus ihren Na-Salzen. Das Gleichgewicht sollte im einfachsten Falle nur von dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten der beiden SS. abhängen. Dies ist aber keineswegs der Fall, was auf Komplexbildung hinweist. Mischungen von Borax und Soda werden mit CO_2 von konstantem Druck gesättigt. Die absorbierte CO_2 wird bestimmt, u. als gebundene CO_2 der Überschub über denjenigen Betrag gerechnet, der sich in reinem W. bei gleichem Druck und bei gleicher Temp. löst. Als freie Soda wird der stöchiometrische Überschub über die vorhandene Borsäure gerechnet. Die Konstante, die ohne Berücksichtigung von Komplexbildung und sonstigen Störungen definiert ist, hat einen sehr starken Gang von 2,37—0,827. Hierfür wird zunächst die physikalische Löslichkeitsänderung der CO_2 durch die Salze und Basen verantwortlich gemacht; außerdem bilden sich mit wachsender Totalkonzentration der Soda in zunehmendem Maße Polyborate. Die Verss. sind bei 25° ausgeführt; das Gleichgewicht hängt stark von der Temp. ab. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 121—23. 21/1. Pisa. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) BYK.

Milorad Z. Jovitschitsch, *Die Nitrate des Chroms und Aluminiums*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 30. 47; C. 1909. I. 905.) Durch $1\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen von 10 Stunden lang stark geblühtem, fein gepulvertem Chromoxyd mit konz. HNO_3 (D. 1,4; 1 ccm Säure auf 0,1 g Substanz) im Rohr auf 160° entsteht ein neutrales Chrominitrat, $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_6$, mit 15 Mol. Krystallwasser; große, monokline (UROSEVITSCH, STEFANOVITSCH) Prismen, im durchfallenden Licht rot, im reflektierten dunkelbraun; in trockener Luft beständig, bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 6,5 mg pro cbm an zerfließlich. Verwendet man bei der Darst. eine verdünntere HNO_3 , so bildet sich ein Gemisch von Nitraten mit 18 u. 15 Mol. H_2O . Beim

Trocknen über CaCl_2 geht das Nitrat mit 15 Mol. H_2O zunächst in ein Hexanitrat mit $9\text{H}_2\text{O}$ über; setzt man das Trocknen noch weiter fort, so bilden sich unter Abspaltung von HNO_3 anscheinend basische, hellgrüne Nitrate, die wie die Verb. mit 9 u. $15\text{H}_2\text{O}$ in W. u. A. sl. sind. Das Nitrat mit $9\text{H}_2\text{O}$ ist taubengrau; an nicht zu feuchter Luft geht es unter Beibehaltung seiner Farbe in die Verb. mit $15\text{H}_2\text{O}$ über. — Mit ausgekochter, rauchender HNO_3 reagiert das stark gegläute Chromoxyd schwieriger unter B. einer dunkelblauen Lag., die Chromnitrate mit weniger als 15 Mol. H_2O enthält.

Stark gegläutes *Aluminiumoxyd* geht mit konz. HNO_3 (D. 1,4) im Rohr leichter und bei niedrigerer Temp. in Lsg. als Cr_2O_3 ; es entsteht das Nitrat $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6 + 15\text{H}_2\text{O}$ in schneeweissen Prismen, die beim Trocknen in ein Nitrat mit $9\text{H}_2\text{O}$ übergehen. Die Beständigkeit ist dieselbe wie beim Chrominitrat. Bis 85° verliert die Verb. nur H_2O ; sl. in W., schwerer in A., fast unl. in Ä.; swl. in k. HNO_3 , aus w. HNO_3 umkrystallisierbar. — Mit ausgekochter, rauchender HNO_3 gibt das ausgeglühte Al_2O_3 krystallwasserärmere Nitrate, die an der Luft in der Verb. mit $15\text{H}_2\text{O}$ übergehen. — Natürlicher Aluminiumoxyd (Korund) löst sich bei $1\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen mit konz. HNO_3 auf 165° nicht merklich auf. — Stark gegläutes *Eisenoxyd* ist durch HNO_3 im Rohr selbst bei 10-stünd. Erhitzen auf 170° nicht in Lösung zu bringen; dagegen geht es beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck nach 8 bis 10 Stdn. in Lsg., aus welcher sich nur schwer nach wochenlangem Stehen calcitähnliche, stark lichtbrechende, sehr helle Krystalle ausscheiden; sl. in W. und w. HNO_3 , schwerer in A. Unbeständig, beim Trocknen trüb und gelbbraun, auch an der Luft entstehen unter Abgabe von W. u. HNO_3 basische Nitrate. (Monatshefte f. Chemie 33. 9—18. 30/1. 1912. [3/11. 1911.*] Belgrad. Lab. d. Bergbauabteilung.)

HÖHN.

N. Wittorff, *Vorläufige Untersuchung der primären Krystallisation und der ihr folgenden physikalisch-chemischen Umwandlungen in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit mehr als 4% Kohlenstoff*. Die übereutektischen *Eisen-Kohlenstoff-Legierungen* besitzen ein großes theoretisches u. praktisches Interesse, als Beispiel eines binären Systemes, dessen Komponenten wahrscheinlich eine endotherme Verb. bilden, welche aus der fl. Phase auskrystallisiert. Vf. diskutiert für diesen Fall das von BAKHUIS-ROOZEBOOM aufgestellte Diagramm, sowie dasjenige, wenn zwei Komponenten nicht weniger als zwei endotherme Verb. bilden. Die von MOISSAN beobachteten Erscheinungen beim Schmelzen von Eisen mit Kohlenstoff (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 716; C. 97. I. 964) lassen erkennen, daß die übereutektischen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen schon bei sehr hoher Temp. zu krystallisieren beginnen, wobei nicht Graphit, sondern eine feste Phase mit hohem Kohlenstoffgehalt auskrystallisiert, andererseits krystallisiert aus solchen Schmelzen in der Nähe des eutektischen Punktes auch kein Graphit aus. Bezüglich der krystallinischen Phase der zwischenliegenden Temp. ist nichts bestimmtes bekannt.

Vf. stellt sich die Aufgabe, die krystallinische Phase, welche beim Erkalten von Eisen-Kohlenstoffschmelzen mit mehr als 4,2% Kohlenstoff entsteht, zu untersuchen, da dieselbe besonderen Wert für das Verständnis der Eigenschaften von Elektrostahl zu ergeben scheint.

Die vorläufigen Unterss. ergaben, daß man den Schmelzprozeß auch in offenen Magnesittiegeln ausführen kann, ohne daß das Metall abbrennt, wenn nur der Tiegel vor dem Einfüllen des Materiales auf eine höhere Temp. erhitzt wird als der F. des Eisens; bei stark kohlenstoffhaltigen Schichten darf dieselbe sogar in den noch kalten Tiegel gelegt werden.

Bezüglich des elektrischen Ofens muß auf das Original verwiesen werden. Die Temperaturmessungen der Schmelze wurden mit einem Pyrometer von FÉRY ausgeführt. Das Abschrecken geschah durch Hereinwerfen des Tiegelinhaltes in Eis-

System $L_D + Fe_4C$ über, weitere Abkühlung bewirkt das Anwachsen der Krystalle Fe_4C , und die fl. Phase verändert sich längs der Kurve DB . Das Festwerden ist bei 1180° beendet, wo die eutektische Krystallisation der festen Lsg. γ_ϵ und des Carbids Fe_4C stattfindet. Dieses letztere zerfällt bei 1100° in *Austenit* u. *Graphit* ($a b$). Die Bedingungen des Zerfalles der Carbide FeC_2 und FeC sind noch nicht aufgeklärt, weswegen die entsprechenden Linien noch nicht aufgetragen sind, und es darf nun gesagt werden, daß die Zerfallstemp. für FeC_2 nicht höher als die Temp. der Geraden RS' und nicht niedriger als MD liegt, für FeC nicht höher als DL , weil im anderen Falle eine Graphitausecheidung stattfinden würde, was nicht beobachtet werden konnte. In dem Diagramm sind durch * die von HANEMANN (Stahl u. Eisen 31. 333; C. 1911. I. 968) gefundenen Punkte eingetragen, welche den vom Vf. gefundenen Punkten der Schmelzkurve des Zementits entsprechen.

Zusammenfassend kommt Vf. zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die fl. Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt von 6,2—10% beginnen bei $2000\text{--}2380^\circ$ zu krystallisieren, indem eine stark kohlenstoffhaltige Phase (FeC_2 ?) sich ausscheidet. Im nichtgeätzten Schliff ist dieselbe bei einer Vergrößerung $100\times$ hellgrau mit Silberglanz, und wird nur sehr langsam durch HNO_3 (1:4) geätzt; sie scheidet Kupfer aus der verdünntesten $CuSO_4$ -Lsg. ab. Durch Behandlung mit HNO_3 bleibt ein schwarzer Rückstand. — 2. Dasselbe Carbid krystallisiert beim Erwärmen der Legierung bis 2600° , während der Auflösung des Graphits in demselben. — 3. Etwas unter 2000 und bis 1700° besteht die primäre Ausscheidung aus Zementit (übereinstimmend mit den Unterss. HANEMANNs). — 4. Im Gebiet von $1650\text{--}1330^\circ$ erfolgt Verflüssigung der Legierung, besonders bemerkbar bei einem Kohlenstoffgehalt von annähernd 7%. — 5. Beim Umrühren der Schmelze während des Flüssigwerdens schwimmen an der Oberfläche dünne, tafelfartige Krystalle (FeC ?). — 6. In bei 1600° abgeschreckten Legierungen besitzen diese Krystalle pfeilähnliche Form mit nadelförmigen Auswüchsen, sie sind dunkler als die bei 2000° ausfallende Phase; werden nur schwach geätzt, und beim Reiben mit einem durch A. angefeuchteten Lederstück verlieren sie ihre Färbung. — 7. Legierungen, welche bei Temp. unter 1700° abgeschreckt sind, enthalten stets eine metallische Phase, welche die Pfeile des (FeC ?) umgibt, oder eine kohlenstoffhaltige, welche dendritenartig auf einem eutektischen Grund erscheint. Letztere Komponente wird nicht durch eine 4%ig., alkoh. Pikrinsäurelsg. u. H_2SO_4 (1:10 Gew.-Tl.) geätzt, wenn nur die Schmelze nicht unter 1160° abgeschreckt war; entgegengesetzt dem Zementit wird sie sehr stark durch HNO_3 (1:4) geätzt. — 8. Die Menge der primären Ausscheidung dieser letzten Komponente wächst mit der Konzentration des Kohlenstoffs von 4,1—5% von 0—100%. In einer Legierung mit 6—7% Kohlenstoff besteht die Grundmasse des Metalls aus dieser Komponente u. dem Rest der pfeilähnlichen Krystalle (FeC ?). Ihre Zus. ist Fe_4C (5,02% C). 9. Das Carbid Fe_4C zerfällt in die γ -Lsg. und Graphit unter 1130° . — 10. Die Krystallisation bei dem stabilen Eutektikum in Schmelzen mit mehr denn 4,1% C erfolgt bei 1180° . Gleichzeitig erfolgt beim Erkalten von Schmelzen von 120—200 g im Tiegel die Krystallisation des Zementits. — 11. Diejenigen Phasen, welche über 2000° (FeC_2 ?) und im Intervall von $1600\text{--}1400^\circ$ (FeC ?) krystallisieren, zerfallen unter Ausscheidung von Graphit.

Die Unterss. des Vfs. weichen in zwei Punkten von denjenigen RUFFs ab (vgl. RUFF und GOECKEN, Metallurgie 8. 417; C. 1911. II. 1417 u. f.), welcher annimmt, daß bei $1200\text{--}2630^\circ$ nur Graphit und nicht die Carbide Fe_4C , FeC und Fe_2C sich ausscheiden, deren Existenz nur in der fl. Legierung angenommen wird. Diese Abweichungen erklärt Vf. dahin, daß auch Zementitkrystalle in der Schmelze

an die Oberfläche beim Umrühren heraufschwimmen können und die festen Teile in den Schmelzen flüssig nicht aus Gipsnit zu bestehen brauchen, dessen E. von VE nicht beachtet werden konnte. Der zweite Punkt betrifft die Löslichkeit des Gipsnits oberhalb 2220°, die entsprechende Kurve zeigt in der Unters. der genannten Autoren eine scharfe Wendung nach der Ordinate des Eisens, was durch die Zus. $Fe_2O \rightarrow 2Fe + O$ erklärt wird. Dies kann jedoch nicht richtig sein, weil Fe_2O eine exotherme Verb. sein müßte, was den Zerlegungsgleichungen derselben: 1. $Fe_2O \rightarrow 2FeO + O$ und: 2. $Fe_2O \rightarrow 3Fe + O$ widerspricht, die durch Multiplikation der zweiten Gleichung mit 2 und Addition mit der ersten:



resultiert, d. h. daß Fe_2O endotherm ist, weil die drei letzten Symbolle einer Temperaturerhöhung entsprechen. (Ann. Real. Phys.-Chem. Ges. 43. 1873—74. 29/31. 1871. Festung. Artillerieakademie. Chem. Lab.) FISCHER.

E. Marsden und T. Swann. Die von den aktiven Niederschlägen des Thoriums und des Actiniums ausgesandten α -Teilchen. Das Auftreten eines Zwischenraumes von bestimmter Länge zwischen der Aussendung zweier α -Teilchen kann nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung behandelt werden. Abweichungen vom n . Verlauf deuten die Existenz einzelner Zwischenperioden an. Die Vers. zeigen keine Unregelmäßigkeit in der Emission von α -Teilchen seitens des aktiven Niederschlags von Actinium, so daß nicht, wie zeitweilig vermutet wurde, ein einzelnes Zwischenprod. vorzunehmen ist. Die Reichweite von ThC , wurde zu 4,8 cm gefunden. Vers. an aktiven Niederschlag von Thorium zeigen, daß hier ein seitlicher Zerfall vorliegt, indem ThC , u. ThC_2 auf verschiedenen Zweigen liegen, bei einem Verhältnis von 1:1,33. (Physical. Trans. 23. 1873—74. 1,3. [1871.] East London College.) BYE.

Arthur E. Lamb und John W. Merden. Ein Gleichgewicht bei der Endabnahme. Es wird die gegenseitige Umwandlung der Purpurindianisone in die Rosendianisone untersucht: $[Co^{III}(NE_3)_4]Cl + H_2O \rightarrow [Co^{III}(EO)(NE_3)_3]Cl$. Die Geschwindigkeitskonstante: $K = \frac{1}{t} \log \frac{\mu_0 - \mu_1}{\mu_2 - \mu_1}$, wiew μ_0 , μ_1 u. μ_2 die molalre Leitfähigkeit beim Beginn, zur Zeit t und am Ende der Umwandlung bedeuten, ist für $[Co(NE_3)_4]Cl$, 4,00060, für $[Co(NE_3)_3(OH)NO_2]$, 4,00055, $[Co(NE_3)_3(OH)Cl]$, 4,00068—4,00071, $[Co(NE_3)_3(NO_2)NO_2]$, 4,00073—4,00074, $[Co(NE_3)_3(OH)Cl]$, 4,00075, $[Co(NE_3)_3(NO_2)(NO_2)]$, in 400-molarem HNO_3 , 4,00071, in 400-molarem HNO_3 , 4,00075, in 400-molarem NH_4 -Leat 4,00071. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten deuten auf eine monomolekulare Ek. hin. Sie verhalten nur wenig von der Art der Lig. abhängig. Ebenso ist die Geschwindigkeit der Umwandlung des Säurenitrits unabhängig von den Säuregraden innerhalb des Komplexes. Es wird der Grad der Zers. der aufgeschütteten Amine bei verschiedenen Temp. und in verschiedenen Lig. und der Umfang der Reduktion, welche diese Zers. begleitet, durch stufenweise Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt. Als Temperaturmann für Leitfähigkeitsmessungen wird W° erkannt. Es stellt sich ein gutes Gleichgewicht ein. Wie Unters. mit dem Chlorid zeigen, ist es unabhängig von der Gesamtkonzentration des Salzes und von der Konzentration der Cl-Ionen; es ist jedoch unabhängig vom Säuregrad der Lig.

Bei Berechnung der verschiedenen Molekulargewichte, welche in der Gleichgewichtszusammensetzung angegeben sind u. bei Anwendung des einfachen Konzentrationsgesetzes auf die verschiedenen möglichen Gleichgewichte wird zunächst keine befriedigende

Gleichgewichtskonstante erhalten. Wird aber das Gleichgewicht als eine elektrolytische Dissoziation von Purpureoverb. in Roseoverb. u. Cl-Ionen betrachtet u. ihre Konzentrationen in die STORCH-BASCROFTSCHE Modifikationen des Konzentrationsgesetzes eingeführt, so wird eine angenäherte, bei weiterer Änderung des Gesetzes eine ausgezeichnete Konstante erhalten. Das Gesetz hat dann die Form:

$$C_R \times C_{Cl}^{0.66} / C_P = K.$$

worin C_R , C_P , C_{Cl} die Gesamtkonzentration der Rose- und Purpureoverb., sowie der Cl-Ionen in der Mischung bedeuten. Wenn der aufgestellte Gesichtspunkt richtig ist, dann liegt hier der sehr bemerkenswerte Fall einer langsamen elektrolytischen Dissoziation vor. Da nun bekannt ist, daß in diesem Fall das Cl-Ion durch ein Wassermolekül ersetzt ist, so kann dasselbe auch in analoger Weise für die Dissoziation eines gewöhnlichen Elektrolyten erwartet werden.

Schließlich wird noch gezeigt, daß die Roseosalze in trockenem Zustand einen beträchtlichen Wasserdampfdruck zeigen, oberhalb dem nur ein sehr geringer Wasserverlust eintritt, daß die Umwandlung der Purpureo- u. Roseochloride in trockenem Zustand nicht reversibel und notwendig mit der Absorption oder Evolution von W. verbunden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1873—1911. Dez. [207.] 1911. New-York. Univ. HAVEMAYER Chem. Lab.) LEIMBACH.

Umberto Sborgè, Über das anodische Verhalten des Urans. Da die Elemente der sechsten Gruppe zur Passivierung neigen, so ist das Studium des anodischen Verhaltens des Ur von Interesse. Das benutzte Material war nicht rein, sondern enthält 7—8%, Cr; aber Erfahrungen bei Wc und Mo zeigen, daß dies nicht viel ausmacht. Die zur Verfügung stehenden Metallklumpen hatten unregelmäßige Form, so daß die Best. der Stromdichte schwierig wurde. Der C-Gehalt des Metalles gab stets zur Entw. von CO_2 anlaß. In H_2SO_4 und Sulfaten, HNO_3 u. Nitraten, HCl und Chloriden, Bromiden, Acetaten, Chloraten löst sich Ur auf; bei Jodiden wird statt dessen zum Teil Halogen in Freiheit gesetzt. Die Valenz, mit der Ur anodisch in Lsg. ging, war 4; in einigen Fällen lag sie zwischen 4 und 5. Da Ungenauigkeiten wegen der Gasentw. vorliegen, die eine erhebliche Rolle spielen, weil das At.-Gew. des Ur so hoch ist, trägt VE dazu anzunehmen, daß Ur sich stets mit der Valenz 4 Med. In Phosphaten und Alkalien bedeckte sich die Anode mit einer gelben Schicht, und der Strom fiel auf minimale Werte. Doch ließ sich sein ursprünglicher Wert durch mechanische Entfernung derselben wieder herstellen.

Auch bei hoher Stromdichte $(7-8 \frac{\text{Amp}}{\text{qcm}})$ u. in übrigen günstigen Bedingungen für Passivierung (hohe Konzentration einer im allgemeinen passivierenden Anodenflüssigkeit, abniedrige Temp.) verhielt sich das Ur durchaus aktiv. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. L. 135—40. 21. 1. Pisa. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.)

BYK.

George Shannon Forbes, Die Löslichkeit von Silberchlorid in Chloridlösungen und die Existenz von komplexen Argentichloridionen. Es wird die Löslichkeit von Silberchlorid in wss. Lsgg. von NaCl, $CaCl_2$, NH_4Cl , $SrCl_2$, KCl, HCl, $BaCl_2$ insbesondere bei 25° bestimmt. Die Löslichkeit wird bei der Temperaturerhöhung von 0—25° fast verdoppelt; ihre Zunahme über und unter 25° ist nahezu logarithmisch. Aus dem Ergebnis der Löslichkeitsbest. wird auf die Existenz komplexer Anionen, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ und möglicherweise $AgCl_4^{3-}$, geschlossen. Für die Existenz von $AgCl_2^-$ fanden sich keine Anhaltspunkte. Es wurde festgestellt, daß die Ausdehnung der Komplexbildung durch Mercuro- u. Silberchloridbildung nicht als ein Maß für die Aktivität des Chloridions in wss. Lsgg. angesehen werden

kann. Am wenigsten l. ist AgCl bei 25° in $\frac{1}{100}$ -n. Chloridlsgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1937—46. Dez. [9/10.] 1911. Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.) LEIMBACH.

C. W. Easley und B. F. Brann, *Weitere Studien über das Atomgewicht des Quecksilbers durch die Analyse des Bromids*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1117; C. 1910. II. 1801.) In einem eigens hierzu konstruierten App. (Fig. 34) haben die Vf. reines *Quecksilberbromid* hergestellt. Mittels eines Stickstoffstromes werden Bromdämpfe über auf 300° erhitztes Quecksilber geleitet. Die Herst.



Fig. 34.

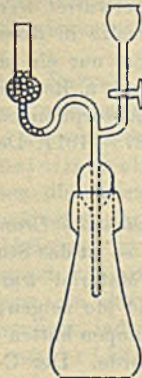


Fig. 35.

der nötigen Reagenzien in großer Reinheit mag im Original eingesehen werden. Das Verhältnis $\text{HgBr}_2 : 2\text{AgBr}$ wird bestimmt: Eine gewogene Menge von HgBr_2 wird in NaOH gel. unter Zusatz der nötigen Menge eines Reduktionsmittels, um das Hg auszufällen. Das Quecksilber wird abfiltriert und die Fl. mit AgNO_3 behandelt zum Ausfällen des AgBr . Den zu der Unters. benötigten Apparat zeigt Fig. 35. Als Reduktionsmittel sind Hydrogenperoxyd und Hydrazinhydrat mit Erfolg verwendet worden. 200,64 ist der für das At.-Gew. von Quecksilber sich aus 11 Bestat. ergebende Wert, derselbe stimmt mit dem in früheren Arbeiten mittels des Chlorids und der elektrolytischen Reduktion (200,63) erhaltenen Wert gut überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 137—47. Februar 1912. STEINHORST.

[6/12. 1911.] Orono, Maine. Univ. of Maine.)

C. Nicolescu Otin, *Über Schmelzen von Kupferoxydul mit Kieselsäure*. Vf. schmolz Cu_2O und SiO_2 in 8 verschiedenen Verhältnissen von 100—70% Cu_2O zusammen u. untersuchte die Schmelzen thermisch u. mkr. Die zahlreichen Knicke und Haltepunkte lassen auf große Kompliziertheit des Systems schließen. (Metallurgie **9**. 92—103. 8/2. 1912. [26/7. 1911.] Charlottenburg. Metallhüttenmänn. Lab.)

GROSCHUFF.

A. P. Schleicher, *Experimentelle Untersuchungen am System Cd-Sn*. (Vgl. STOFFEL, Ztschr. f. anorg. Ch. **53**. 140; C. 1907. I. 1310.) Zur Vervollständigung und Nachprüfung des Zustandsdiagrammes von Cd-Sn schmolz Vf. je 100 g der Legierungen aus den reinsten Metallen „KAHLBAUM“ unter gepulverter Holzkohle in hessischen Tiegeln zusammen und untersuchte sie thermisch und mkr. Als Eichpunkt dienten die FF. von Pb $327,4^\circ$, Sn $231,9^\circ$, Cd 321° (nach Waidner u. Burgess), sowie der Kp. des W. Das bisher angenommene Schmelzdiagramm wurde im wesentlichen bestätigt. Eutektischer Punkt $[\text{Cd} + \gamma\text{-Sn}]$ bei 177° u. 67,6 At.-% Sn. Cd nimmt nur verschwindend kleine Mengen Sn, $\gamma\text{-Sn}$ dagegen reichliche Mengen (vermutlich ca. 10%) in fester Lsg. auf. Die Mischkristalle des $\gamma\text{-Sn}$ spalten sich bei 127° in Cd und Cd-ärmere Mischkristalle des $\beta\text{-Sn}$. (Internat. Ztschr. f. Metallographie **2**. 76—89. 1912. Sep. v. Vf.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

N. Zelinsky und N. Rosanow, *Über die Absorptionsspektren von Nitroverbindungen im ultravioletten Teil*. Nach der von HARTLEY ausgearbeiteten Methode (Journ. Chem. Soc. London 47. 685; C. 85. 469) werden folgende Verbb. und deren Na-Salze untersucht: Nitromethan, Nitroäthan, prim. Nitropropan, sek. Nitropropan, Tetranitromethan, Phenylnitromethan, Hexahydrophenylnitromethan, Nitrohexamethylen, 1,1-Methylnitrohexamethylen und 1,1-Methylnitropentamethylen. Der Spektrograph war ein HILGERScher mit einer Dispersion von 212—740 $\mu\mu$; die Platten von WRATTEN und WAINWRIGHT (Groydon); als Lichtquelle diente der Flammenbogen zwischen Kupfer- und Eisenelektroden. In den erhaltenen Spektrogrammen sind als Abszissen die Schwingungszahlen $1/\lambda$, als Ordinaten die Logarithmen der Schichtdicken aufgetragen. Nitromethan und Nitroäthan (in absol. A.) besitzen je ein Absorptionsband mit den Maxima bei $1/\lambda$ 3720 und 3640, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BALY (Journ. Chem. Soc. London 93. 1747; C. 1908. II. 1995). Das Na-Salz des Nitroäthans besitzt nur kontinuierliche Absorption. Prim. Nitropropan, Maximum des Absorptionsbandes $1/\lambda$ 3600; das sek. Nitropropan besitzt eine stärkere kontinuierliche Absorption als das primäre; die selektive Absorption des Na-Salzes (in A.) ist gleichfalls stärker, das Absorptionsband hat ein Maximum $1/\lambda$ 3500. Tetranitromethan, ein Band mit dem Maximum $1/\lambda$ 2975 (in A.). Der Charakter der Absorptionskurve für Phenylnitromethan ist derselbe wie für die aliphatischen Nitroverb. Maximum der Absorption $1/\lambda$ 3465. Hexahydrophenylnitromethan, $C_6H_{11}CH_2 \cdot NO_2$, besitzt nur starke kontinuierliche Absorption, ein Band tritt nur bei dem Na-Salz (in A.) auf, Maximum $1/\lambda$ 3440. Nitrocyclohexamethylen, $C_6H_{11}NO_2$, zeigt zwei Absorptionsbanden, deren Maxima bei $1/\lambda$ 3500 und 3720 liegen, das Na-Salz dagegen nur kontinuierliche Absorption. 1,1-Methylnitrohexamethylen ergab in A. gleichfalls zwei Banden, Maxima bei $1/\lambda$ 3550 und 3740. 1,1-Methylnitropentamethylen, nur ein Band mit dem Maximum der Absorption $1/\lambda$ 3570.

Die Einführung einer NO_2 -Gruppe in aliphatische Verbb. verstärkt die kontinuierliche Absorption und bewirkt eine selektive infolge der „Isorrhöpesis“. Hydroaromatische Verbb. ohne Restvalenzen sind mit den rein aliphatischen Verbb. vergleichbar. Die Vf. kommen zu der Schlußfolgerung, daß bei KW-stoffen und komplizierteren organischen Verbb. die Stärke der selektiven und kontinuierlichen Absorption in engem Zusammenhang mit dem Spannungszustand der Molekel sich befindet, und daß die spektro-chemische Rk. einer Verb. in direkter Abhängigkeit von dem dynamischen Zustand derselben ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1173—83. 8/10. 1911; Ztschr. f. physik. Ch. 78. 629—38. 16/1. 1912. [28/9. 1911.] Moskau. Univ. Organisches Lab.) FISCHER.

E. Bjelouss, *Über die Einwirkung der Grignardschen Verbindungen auf Methyläthylacrolein und über die Herstellung einiger Diolefine, Olefine und gesättigter sekundärer Alkohole*. (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2330; C. 1910. II. 1130.) Methyl-4-octen-3-ol-5, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Propylchlorid u. Methyläthylacrolein nach GRIGNARD-ABELMANN. Stark riechende Fl., Kp.₁₀ 79—81°; D.₂₅ 0,8468; n_D²⁵ = 1,44456. — Essigsäureester, $C_{11}H_{20}O_2$. Aus dem Alkohol, Acetylchlorid u. Pyridin. Kp.₁₄ 87—89°. — Chlorid, $C_9H_{17}Cl$. Kp.₁₁ 59—62°. — Methyl-4-hexadien-3,5, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$. Aus dem Chlorid des Methyl-4-hexen-3-ols-5 mittels Chinolin. Leidlich angenehm riechende Fl., Kp. 101—103°; D.₂₅ 0,7407; n_D²⁵ = 1,45247. — Methyl-4-octadien-3,5, C_9H_{16} . Aus dem Methyl-octenol mittels wasserfreier Oxalsäure nach ZELINSKY. Charakteristisch

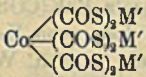
riechende Fl., Kp. 148—151°; D_{25}^4 0,764; $n_D^{25} = 1,46285$. — *Methyl-4-hexanol-5*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Bei der Einw. von H in eine absol. äth. Lsg. von Methyl-4-hexen-3-ol-5 in Ggw. von Pt-Schwarz. Fl. von pfefferminzähnlichem Geruch, Kp.₆₃ 79—81°; D_{25}^4 0,822; $n_D^{25} = 1,42066$. — *Essigsäureester*, $C_6H_{10}O_2$. Aus dem Methylhexanol, Acetanhydrid und Na-Acetat bei 140°. Angenehm riechende Fl., Kp.₄₅ 84—87°. — *Chlorid*, $C_7H_{15}Cl$. Aus dem Methylhexanol mittels PCl_5 . Angenehm riechende Fl., Kp.₈₆ 53—58°. — *Methyl-4-heptanol-5*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Durch katalytische Reduktion des Methyl-4-hepten-3-ols(5). Ziemlich angenehm riechende Fl., Kp.₇₅ 98—99°; D_{25}^4 0,8268; $n_D^{25} = 1,42606$. — *Essigsäureester*, $C_{10}H_{20}O_2$. Kp.₇₅ 103—104°. — *Chlorid*, $C_8H_{17}Cl$. Angenehm riechende Fl., Kp.₇₉ 83—86°.

Methyl-4-octanol-5, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Durch Reduktion des Methyl-octenols. Stark riechende Fl., Kp.₉ 74—76°; D_{25}^4 0,8156; $n_D^{25} = 1,42616$. — *Dimethyl-4,7-octanol-5*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Durch Reduktion des Dimethyl-4,7-octen-3-ols-5. Fl., Kp.₃₄ 102—104°; D_{25}^4 0,8125; $n_D^{25} = 1,42596$. — *Phenylurethan*, $C_{17}H_{27}O_2N$. Aus dem eben beschriebenen Alkohol mittels Phenylisocyanat. Nadeln, F. 39—40°. — *Dimethyl-4,8-nonanol-5*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Bei der Reduktion des Dimethyl-4,8-nonen-3-ols-5. Fl., Kp.₁₁ 98—99°; D_{25}^4 0,8126; $n_D^{25} = 1,42956$. Gibt ein bei 43—44° schm. Phenylurethan. — *Methyl-4-hexen-4*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$. Aus dem Bromid des Methylhexanols mittels Pyridin. Angenehm riechende Fl., Kp. 85—90°; D_{25}^4 0,7301; $n_D^{25} = 1,41319$. — *Methyl-4-hepten-4*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus dem Bromid des Methylheptanols mittels Pyridin. Angenehm riechende Fl., Kp. 115—120°; D_{25}^4 0,711; $n_D^{25} = 1,41712$. — *Methyl-4-octen-4*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus dem Bromid des Methyl-octanols mittels Pyridin. Fl. von durchdringendem Geruch, Kp. 133—138°; D_{25}^4 0,7388; $n_D^{25} = 1,41781$. — *Dimethyl-4,7-octen-4*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus dem Bromid des Dimethyloctanols. Angenehm riechende Fl., Kp. 152—157°; D_{25}^4 0,746; $n_D^{25} = 1,41889$. — *Dimethyl-4,8-nonen-4*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus dem Bromid des Dimethylnonanols. Angenehm riechende Fl., Kp. 165—169°; D_{25}^4 0,75301; $n_D^{25} = 1,42776$. — Zur Charakterisierung aller beschriebenen Olefine sind ihre Dibromide dargestellt worden. — *KW-stoff*, $C_{12}H_{14}$, wahrscheinlich *Phenyl-1-methyl-2-pentadien-1,3*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_6H_5$. Man setzt Methyläthylacrolein mit Phenylmagnesiumbromid um und erhitzt das Reaktionsprod., das neben Phenylmethylpentanol große Mengen des ungesättigten KW-stoffes und Biphenyl enthält, im Vakuum auf 150°. Stark riechende, gelbliche Fl., Kp.₇₅₃ 228—231°; D_{25}^4 0,8986; $n_D^{25} = 1,52571$. — *Phenyl-1-methyl-2-pentan*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Durch Reduktion des Phenylmethylpentanols. Ziemlich angenehm riechende Fl., Kp. 203—207°; D_{25}^4 0,8584; $n_D^{25} = 1,48273$. — *KW-stoff*, $C_{16}H_{16}$, wahrscheinlich α -Naphthyl-1-methyl-2-pentadien-1,3, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot C_{10}H_7$. Aus α -Naphthylmagnesiumbromid und Methyläthylacrolein analog der entsprechenden Phenylverb. Gelbliche, wenig bewegliche Fl. von starkem eigentümlichen Geruch, Kp.₁₂ 178—181°; D_{25}^4 0,9801; $n_D^{25} = 1,56967$. — Das Ozonid des Phenylmethylpentadiens gibt bei der Zers. Benzaldehyd, und das des Naphthylmethylpentadiens Naphthaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 625—32. 9/3. [12/2.] Nancy. Inst. chim. de l'Univ.)

SCHMIDT.

Charles Stanley Robinson und Humphrey Owen Jones, *Über komplexe Thiooxalate*. (Vgl. JONES, TASKER, Journ. Chem. Soc. London 95. 1904; C. 1910. I. 608.) Die Vf. stellten nun mehrere Metallsalze und einige organische Salze der Nickeldithiooxalsäure, $H_2(COS)_2Ni$, her. Ferner wurde eine Reihe von Salzen der

Palladiodithiooxalsäure erhalten und gezeigt, daß auch Salze der komplexen *Ferrodithiooxalsäure* gebildet werden, welche aber außerordentlich unbeständig sind. Komplexsalze, welche sich von der *Kobaltdithiooxalsäure* u. *Rhodiidithiooxalsäure* ableiten, wurden ebenfalls isoliert. Es wurden ferner die Mol.-Geww. u. die elektrischen Leitfähigkeiten einiger dieser Salze in wss. Lsg. bestimmt. Die Resultate dieser Bestst. zeigen, daß Nickelodithiooxalsäure zweibasisch, Kobaltdithiooxalsäure dreibasisch ist. Die bisher, auch bei der thermischen Zers. erhaltenen experimentellen Daten erweisen die Formel $M'(COS)_2 \cdot Ni \cdot (COS)_2 \cdot M'$ als die zutreffendste für Nickelodithiooxalsäure, welche eine S. von ungefähr der Stärke der Schwefelsäure ist. Die Salze der Palladio- u. Ferrodithiooxalsäure leiten sich von zweibasischen SS. ähnlicher Konstitution ab. Kobalti- und Rhodiidithiooxalate leiten sich jedoch



von dreibasischen SS. ab; die Formel der Kobaltverb. wird am besten durch die nebenstehende vorgestellt. — Fügt man Kaliumcyanid zu Lsgg. von Kaliumnickelo-, -palladio- oder -ferrodithiooxalat, so verschwindet die Farbe

dieser Lsgg.; es werden etwa 4 Mol. KCN auf 1 Mol. Nickelsalz verbraucht. Kobalti- und Rhodiidithiooxalate werden nur von konz. KCN-Lsg. zers.

Die *Darst. von Kaliumdithiooxalat* erfolgt vorteilhafter als früher angegeben, aus dem *Amylester* der *Dithiooxalsäure* und alkoh. KSH-Lsg. Dieser wird aus Oxalylchlorid u. Amylmercaptan gewonnen; er ist ein hellgelbes Öl vom Kp.₂₀ 205°. — *Natriumdithiooxalat*, $\text{Na}_2(\text{COS})_2$; aus Amyldithiooxalat u. alkoh. NaSH; farblose Platten (aus h. A.). — *Anilindithiooxalat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{COS})_2$; aus K-Dithiooxalat u. Anilinhydrochlorid; orangefarbige Platten; zers. sich in h. W., k. A. oder Aceton rasch unter Entw. von H_2S und Abscheidung von Oxanilid. — *Kaliumnickelodithiooxalat*, $\text{K}_2(\text{COS})_2\text{Ni}$; aus Kaliumdithiooxalat und NiCl_2 ; ist dimorph; dunkelrote Oktaeder oder Nadeln aus W.; die Oktaeder sind nach A. HUTCHINSON holoedrisch und von pyramidalem Habitus. Bei Kühlung der wss. Lsg. auf 22° scheiden sich nur Oktaeder, bei rascher Kühlung auf 10° Nadeln ab; die Umwandlungstemp. ist schätzungsweise 20°; D.¹⁸⁴ 2,132; die Krystalle lassen in dünnen Schichten bräunlichrotes Licht durch u. sind stark pleochroitisch; Brechungsindex 1,54; molekulare Leitfähigkeit M/32 217,3, M/1024 265,1, M/2048 276,0; ist in drei Ionen dissoziiert. — *Bariumnickelodithiooxalat*, $\text{Ba}(\text{COS})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; schwarze, irisierende Nadeln; wl. in k. W. — *Bleinickelodithiooxalat*, $\text{Pb}(\text{COS})_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Nadeln; fast unl. in k. W.; zers. sich beim Erwärmen damit in PbS. — *Ammoniumnickelodithiooxalat*, $(\text{NH}_4)_2(\text{COS})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; fast schwarze Nadeln; molekulare Leitfähigkeit M/32 227, M/1024 276. — *Natriumnickelodithiooxalat*, $\text{Na}_2(\text{COS})_2\text{Ni} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; schwarze Prismen. — *Anilinnickelodithiooxalat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{COS})_2\text{Ni}$; rötlichbraunes, mikrokristallinisches Pulver; unl. in anilinhydrochloridhaltigem W.; zers. sich bei 180–210° in Oxanilid, Anilin, H_2S , CO und COS. — *Phenyltrimethylammoniumnickelodithiooxalat*, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3]_3(\text{COS})_2\text{Ni}$; aus dem Jodid der Base u. Kaliumnickelodithiooxalat; diamantglänzende, rote Platten; F. 215–216° unter Zers. — Eine Anzahl Basen, aromatische Amine, Chinolinderivate und Alkaloide geben in W. swl., kristallinische Nickelodithiooxalate. Das Guanidinsalz bildet aus W. schwarze, glänzende Nadeln. — Molekulare Leitfähigkeit der Nickelodithiooxalsäure (aus dem Ba-Salz u. H_2SO_4 in Lsg. hergestellt) war M/722 196, M/1444 767.

Palladiodithiooxalate. Kaliumsalz, $\text{K}_2(\text{COS})_2\text{Pd}$; es wird eine Lsg. von Palladiumchlorid zu einer konz. Lsg. von Kaliumdithiooxalat gefügt; gelbe, fluoreszierende Prismen (aus h. W.). — $\text{Ba}(\text{COS})_2\text{Pd} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; orangefarbige Nadeln. — *Anilinsalz*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2(\text{COS})_2\text{Pd}$; gelber, mikrokristalliner Nd. — Die Lsgg. der Salze haben intensiv gelbe Farbe, welche wahrscheinlich auf die B. eines komplexen, verhältnismäßig beständigen Pd-haltigen Anions zurückzuführen ist. — Ag- und Hg-Salze geben gelbe, Bleisalze einen orangefarbenen, Ni-Salze einen ziegelroten Nd.; das Co-

Salz ist in W. gut l. — *Ferrodithiooxalate*; *Anilinsalz*, $(C_6H_5NH_2)_2(COS)_4Fe \cdot H_2O$; aus verd. Lsgg. von Ferroammoniumsulfat und Kaliumdithiooxalat u. Anilinhydrochlorid; schwarze Nadeln; zers. sich auch im trockenen Zustand langsam in H_2S und Oxanilid.

Kobaltdithiooxalate; Bariumkaliumsalz, $BaK(COS)_6Co \cdot 4H_2O$; aus konz. Lsgg. von $CoCl_2$ u. Kaliumdithiooxalat; zum Filtrat fügt man $BaCl_2$; kleine, rüchlichbraune Nadeln; gibt mit K_2SO_4 Kaliumkobaltdithiooxalat, $K_3(COS)_6Co \cdot 2H_2O$; dunkelbraune, stumpfe Prismen (aus h. W.); molekulare Leitfähigkeit M/32 306, M/1024 400. — *Anilinsalz*, $(C_6H_5NH_2)_2(COS)_6Co \cdot 2H_2O$; dunkelbraune Oktaeder; zers. sich bei etwa 200° in Oxanilid, Anilin, H_2S , CO (COS?) und in ein Kobaltsulfid. — Das Chininsalz ist ein bräunlichgelber, mikrokristalliner, in W. unl. Nd. — *Rhodiidithiooxalate*; die Lsgg. haben gelbe, beständige Färbung; Bariumkaliumsalz, $BaK(COS)_6Rh \cdot 4H_2O$; bei Zusatz von Natriumrhodiidchloridlsg. zu einer konz. Lsg. von Kaliumdithiooxalat und $BaCl_2$ -Lsg. beim Erwärmen; orangefelbe Nadeln (aus h. W.). — *Anilinsalz*, $(C_6H_5NH_2)_2(COS)_6Rb \cdot H_2O$; orangefelbe Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London 101. 62—76. Januar. Univ. Chem. Lab. Cambridge.) BLOCH.

A. Quartaroli, *Über Citrophosphatlösungen*. U. PRATOLONGO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 812; C. 1911. II. 1214) hat die kryoskopischen Befunde in Citrophosphatlsgg. durch doppelte Umsetzung erklärt. Hiergegen wendet sich Vf. aus folgenden Gründen: PRATOLONGO hat gar nicht, wie er glaubte, Diammoniumcitrat, sondern überwiegend Triammoniumcitrat unter den Händen gehabt; die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen sind nicht auf hydrolytische, sondern auf elektrolitische Dissoziation zurückzuführen und sprechen nicht für Doppelsalz-, sondern für Komplexbildungen. Da es keinen genauen Indicator zur Herst. von Diammoniumcitrat gibt, hat Vf. zwei annähernd titrierte Lsgg. bereitet, bei deren Vermischung die Ungenauigkeiten eliminiert werden. Außer an diesen führte er kryoskopische Messungen an Lsgg. von Ammoniumphosphaten und Kaliumcitrat aus. Die ausschließliche Erklärung der abnorm hohen Gefrierpunktserniedrigungen durch Hydrolyse würde nach PRATOLONGOs eigenen Messungen eine hydrolytische Spaltung von $\frac{3}{4}$ der Monoammoniumcitrate fordern, was Vf. für absurd hält. Vielmehr sprechen die Daten dafür, daß das Monoammoniumcitrat ebenso stark elektrolitisch dissoziiert ist wie das entsprechende Kaliumsalz. Auch die bekannte zweite Dissoziationskonstante des Ammoniumcitrats beweist, daß bei Diammoniumcitrat keine Rede von Hydrolyse sein kann, während bei Triammoniumcitrat eine schwache Hydrolyse möglich ist. Das Verhalten der Phosphate zeigt, daß bei doppelter Umsetzung das Löslichkeitsprod. der Erdalkaliphosphate überschritten werden müßte, so daß die lösende Wrkg. der Citrate nur durch Komplexbildung erklärt werden kann. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 130—35. 21/1. Viterbo. Chem. Lab. d. Techn. Inst.) BYK.

H. Gault, *Lactonisierung der α -Ketosäureester. Brenztraubensäureester*. (Vgl C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 107; C. 1911. II. 941.) Unterwirft man den Brenztraubensäureäthylester der Lactonisierung durch HCl , so bleibt die Rk. nicht bei der B. des Ketovalerolactoncarbonsäureesters stehen, sondern man erhält schließlich ein neutrales Prod., Kp_{-14} 178—179°, Kp_{-9} 168—169°, welches durch $FeCl_3$ nicht mehr gefärbt wird, kein Ketonderivat mehr bildet, dagegen ein gut kristallisierendes Dihydrazinderivat, F. 180° unter Zers., liefert. Dieses Prod. ist ohne Zweifel der von GENYRESSE, SIMON und JONG studierte Körper, in dem aber nicht der α -Ketobuten- α,γ -dicarbonsäureester, $C_5H_9OOC \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, sondern das *Äthoxyderivat der Enolform des Ketovalerolactoncarbonsäureesters*,

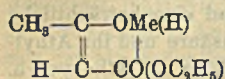
$C_2H_5 \cdot O \cdot \overline{C} : CH \cdot C(CH_3)(COOC_2H_5) \cdot O \cdot CO$, vorliegen dürfte. Dieser Körper entsteht bei der direkten Einw. von HCl auf Brenztraubensäureäthylester, bei der Einw. von absol. A. in Ggw. von HCl auf Brenztraubensäure, Brenztraubensäureäthylester, Ketovalerolactoncarbonsäure und deren Äthylester. Man sättigt das Ausgangsmaterial mit HCl-Gas und überläßt die M. einige Zeit sich selbst. Brenztraubensäureäthylester allein liefert hierbei mit HCl-Gas Ketovalerolactoncarbonsäureester und etwas der obigen Äthoxyverb. Brenztraubensäure oder deren Äthylester bilden in Ggw. von absol. A. und HCl Ketovalerolactoncarbonsäureester, Brenztraubensäureester, das Acetal des letzteren (Diäthoxypropionsäureester) und eine beträchtliche Menge der erwähnten Äthoxyverb. Die Ketovalerolactoncarbonsäure und ihr Äthylester gehen endlich in Ggw. von absol. A. und HCl sehr rasch in die Äthoxyverb. über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 439—41. [12/2.*]) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch, *Absorptions- und Refraktionsmethode in bezug auf den Acetessigester*. Vf. weist die von AUWERS (S. 121) gegen seine mit der Absorptionsmethode gewonnenen Resultate betr. der Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3049; C. 1910. II. 1832) gerichtete Kritik zurück. Die von AUWERS als Rechenfehler bezeichneten Differenzen zwischen seinen und des Vfs. Zahlen rühren davon her, daß Vf. seinen Berechnungen der Mol.-Refr. des Ketoacetessigesters die von BRÜHL aus den Dialkylacetessigestern erhaltenen Refraktionsäquivalente für CH_2 zugrunde gelegt hat. Und zwar tat er dies mit Vorbedacht; der sicherste Wert der CH_2 -Gruppe für diese Körperklasse wird durch Subtraktion der Werte der zwei reinen Ketoformen: diäthylacetessigsäures Äthyl minus dimethylacetessigsäures Methyl erhalten. So bekommt man Werte, die sich von den von AUWERS benutzten ziemlich stark unterscheiden, aber hier die einzig brauchbaren, also richtigen, sind. Dies geht daraus hervor, daß man mit den von AUWERS benutzten Mittelwerten für CH_2 zu einander widersprechenden, also unbrauchbaren Resultaten kommt. Vf. zeigt dies am methylacetessigsäuren Äthyl u. dimethylacetessigsäuren Methyl. Es zeigt sich, daß die Werte und Rechnungen des Vfs. nicht nur prinzipiell, sondern auch praktisch richtiger sind als die von AUWERS.

Durch das Auftreten solcher Differenzen wird die Unsicherheit des Fundaments der Refraktionsmethode von neuem bestätigt. Die Refraktionsäquivalente variieren mit der Körperklasse; des Vfs. Hinweis auf die geringe Genauigkeit der refraktometrischen Methode war berechtigt. Insbesondere zeigt sich auch die Unsicherheit der Methode bei der Berechnung von Gleichgewichten. Wenn AUWERS in Hexan schwankende Refraktionswerte erhielt, so ist dies auf mangelnde Reinheit der Lsgg., wahrscheinlich des Hexans zurückzuführen. — Die Keto-Enolgleichgewichte des Acetessigesters sind durch die Refraktionsmethode von BRÜHL überhaupt nicht erkannt, sondern durch die Absorptionsmethode zuerst nachgewiesen worden. Auch stimmen die so erhaltenen quantitativen Resultate mit denen der chemischen Methode von K. H. MEYER besser überein, als mit den erst nachträglich refraktometrisch berechneten Zahlen. Ferner sind z. B. die durch die Absorptionsmethode nachgewiesenen Lösungsgleichgewichte der isomeren Pyridiniumsalze gleich denen der isomeren Nitrokörper refraktometrisch überhaupt nicht zu bestimmen, da es sich meist um verd. Lsgg. handelt u. nach AUWERS Lösungsmittel die Refraktion in unkontrollierbarer Weise beeinflussen, was übrigens für Hexanlsgg. nicht gilt. Die Überlegenheit der Absorptionsmethode gegenüber den Tautomerieproblemen liegt gerade darin, daß die Absorption konstitutiv unveränderlicher Stoffe durch die heterogensten Lösungsmittel nur wenig verändert wird, so daß durch Veränderungen der Absorption der nächst verwandten, aber tautomeren Stoffe in ver-

schiedenen Medien der isomerisierende Einfluß der letzteren und damit die Lage von Lösungsgleichgewichten graphisch in einer Anschaulichkeit u. Vollständigkeit dargestellt werden kann, wie sie tatsächlich von keiner anderen Methode erreicht wird.

Den Tatbestand betreffs des *Natracetessigesters* hat AUWERS nicht richtig dargestellt; daß die Selektivabsorption dieses Esters durch einen Schwingungswechsel zwischen Keto- u. Enolform hervorgerufen werde, diese Auffassung BALYS wurde vom Vf. mit Hilfe der Absorptionsmethode definitiv widerlegt. Einen Beweis für nebenstehende Nebervalenzformel hat Vf. nie erbringen wollen; er erblickt in ihr nur den relativ besten Ausdruck für konstitutive Änderungen, die sich durch



Struktur- u. Stereoformeln nicht mehr ausdrücken lassen, hier also für die Bindung des positiven Metalls an beide ungesättigte Carbonylsauerstoffatome. — Nachdem sich gezeigt hat, daß der konjugierte Achtring des Cyclooctatetrens refraktometrisch viel indifferentere ist als der Sechsring des Bzls., wird es wahrscheinlich, daß die refraktometrische Exaltation in konjugierten Sechsringen ihr Maximum erreicht. — Die Chromoisomerie der Salze aus Nitrophenolen, Phenolaldehyden, bezw. Phenolcarbonsäureäthern und Oxyazokörpern, aus Violursäure und anderen Oximidoketonen sowie die der Alkylpyridoniumsalze ist höchstwahrscheinlich als Valenzisomerie aufzufassen. Die Salzbildung des Acetessigesters erscheint nur als ein Spezialfall dieser weitverbreiteten Phänomene. — Absorptions- und Refraktionsmethode ergänzen einander und führen zu analogen Ergebnissen; den Veränderungen und Abnormitäten der einen entsprechen stets solche der anderen. Aus einer Tafel (im Orig.) ist ersichtlich, daß die refraktometrische Abnormität zwischen *Dimethyl-* u. *Diäthylacetessigestern* auch in der Absorption vorhanden ist. Die Kurven der beiden Homologen sind nicht parallel und fast identisch, sondern verlaufen getrennt und kreuzen sich sogar. Bei Berechnung der optischen Konstanten und der Keto-Enolgleichgewichte des Acetessigesters fällt hier die optische Verschiedenheit der Diälylester als Fehlerquelle weit weniger ins Gewicht, als bei der viel enger begrenzten refraktometrischen Methode. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 559—67. 9/3. [3/2.])

JOST.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden, Ammoniak und Aminen*. (Gemeinsam mit N. Zonew, W. Petrow, Joh. Schöttle, M. Levin, A. Lilienblüm, S. Hirschberg, B. Malachow, P. Mentschikowsky.) (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 1—37. Odessa. Univ. — C. 1906. I. 1749. 1907. II. 448. 1908. II. 70. 1909. II. 291. 1659. 1910. I. 658.)

SCHMIDT.

M. A. Rosanoff, R. H. Clark und R. L. Sibley, *Eine erneute Untersuchung der Geschwindigkeit der Zuckerhydrolyse*. Eine Reihe von Verss. werden unternommen zur Feststellung der Geschwindigkeitskonstanten der Zuckerinversion nach

der Gleichung: $k = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$, wobei α_0 und α_∞ die Anfangs-, bezw.

Endrotation bedeuten. Es zeigt sich, daß die Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten der Zuckerhydrolyse nicht von einer spezifischen Wrkg. des Invertzuckers herrührt, welcher beim einfachen Vers. allmählich den Rohrzucker ersetzt. Auch kann Glucose, Mannitol, Aceton u. wahrscheinlich jede andere passive Substanz an Stelle von mehr oder weniger Rohrzucker eingeführt werden, u. der Geschwindigkeitskoeffizient wird derselbe bleiben, wenn nur die Konzentrationen von W. u. S. dieselben bleiben. Der Geschwindigkeitskoeffizient ist von der Anfangskonzentration des Zuckers selbst unabhängig. Eine Betrachtung der Arbeiten von ARMSTRONG und CALDWELL (Proc. Royal Soc. London 74. 195; C. 1904. II. 1609)

und von MEYER (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 59; 72. 117; C. 1908. I. 2147; 1910. I. 1779) lehrt ebenso wie die Messungen der Vf., daß die Zuckerhydrolyse in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz fortschreitet u. für den Zucker streng monomolekular verläuft. Nebenreaktionen, welche mit der Hydrolyse vergleichbar sind, würden sich in Abweichungen von der monomolekularen Gleichung äußern. Ausdrücklich wird noch bestätigt, daß die Rotation eine lineare Funktion des Prozentgehaltes an hydrolysiertem Zucker ist. Es gilt die Gleichung:

$$\alpha = \alpha_0 - 0,01 (\alpha_0 - \alpha_\infty) p = 78,19 - 0,9938 p,$$

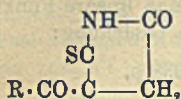
worin p der Prozentsatz hydrolysierter Rohrzucker ist. α_0 ist darin = $78,19^\circ$, $\alpha_\infty = -21,19^\circ$. Die spezifische Rotation der Fructose war von ihrer Konzentration unabhängig. Die beobachteten Rotationen lassen sich fast vollständig durch die Gleichung: $\alpha = 24,54 - 0,5830 p$ ausdrücken. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1911—24. Dez. [Juni] 1911. Worcester, Mass. Chem. Lab. of CLARK Univ.)

LEIMBACH...

G. Malfitano und A. Moschkow, *Über die Dextrinierung der Stärke durch Trocknen*. Die in der Kälte in W. unl. Stärke löst sich in diesem auf, wenn sie zuvor, selbst bei gewöhnlicher Temp., genügend getrocknet worden war. Der Übergang in der Kälte in den l. Zustand (die Dextrinierung) ist von einem Austritt von Hydratationswasser begleitet, während ein Verlust an Konstitutionswasser eine Abnahme der Löslichkeit hervorruft. Man erhält mehr Dextrin, wenn man die Stärke trocknet, als wenn man sie mit W. auf höhere Temp. (100° , 134°) erhitzt. Vf. haben die Dextrinierung und das Trocknen der Stärke genau verfolgt und festgestellt, daß das eine die Folge des anderen ist. In den Stärkemicellen dient das W. als Band zwischen den Mol. $C_6H_{10}O_5$. Während die Konstitution eines wasserhaltigen Glucosekristalles durch die Formel $n C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ ausgedrückt wird, ist die typische Konstitution der Stärkemicellen die folgende: $\{[(C_6H_{10}O_5 \cdot OH)H]_n[(C_6H_{10}O_5 \cdot OH)]_n H_{n-1} H \dots$. Die Stärke-W.-Systeme bilden also Komplexe, in denen $C_6H_{10}O_5$ die Molekülgruppen sind, und H_2O der Elektrolyt ist, welcher sie verbindet. Die Moleküle Glucose-W. können einzeln in Lsg. existieren und Kristalle bilden, während die Moleküle $C_6H_{10}O_5$ nicht bekannt sind, sondern Micellen oder Komplexe in absteigender Ordnung: Stärke, l. Stärke, Amylodextrine, Erythro-dextrine, Acro-dextrine. Wenn also das zwischen die Moleküle und Molekülgruppen eingelagerte W. austritt, so zers. sich die Komplexe in andere, weniger voluminöse und direkt l. Wenn diese Dextrine sich während des Erhitzens der Stärke mit W. bilden, so ist der Vorgang ein ganz anderer. In diesem Falle entflochten sich die Micellen, d. h. infolge der Ionisation eines Teiles der zwischen gelagerten Wassermoleküle zers. sich die Komplexe, und die kleineren Gruppen oder Dextrine werden frei. Der Effekt ist also derselbe, nur vollzieht er sich weniger intensiv. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 443—46. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

L. Verain, *Über die Dielektrizitätskonstante des Kohlendioxyds in der Nähe des kritischen Punktes*. Der Vf. bestimmte mittels der Anordnung von DRUDE gleichzeitig die Dielektrizitätskonstanten der dampfförmigen u. der fl. Kohlensäure; die Messungen wurden bei dem Sättigungsdampfdruck und bei Temp. zwischen -4 und $+30^\circ$ ausgeführt. Unter diesen Bedingungen ergab sich die DE. zu 1,00 bis 1,60. Wie die graphische Darst. der Ergebnisse (Temp. als Abszissen, DEE. als Ordinaten) zeigt, nähern sich die Konstanten der Fl. u. des Dampfes einander mit wachsender Temp. Die Änderung ist für die Fl. größer als für das Gas. Folgende Werte wurden erhalten (der erste Wert bezieht sich auf die Fl., der zweite auf den Dampf): 1,58, 1,04 (0°), 1,54, 1,07 (10°), 1,48, 1,11 (20°), 1,32, 1,20 (30°), 1,25, 1,25 ($31,4^\circ$). (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 345—47. [5/2.].) BUGGE.

Treat B. Johnson und Ben H. Nicolet, *Über Hydantoin. Synthese von 2-Thiohydantoin.* (VII. Mitteilung; VI. WHEELER, NICOLET, JOHNSON, S. 406.) 2-Thiohydantoin kann leicht nach der Methode von KOMATSU (Mem. Coll. Sci. and Eng. Kyoto Univ. 3. 1; C. 1911. II. 537) erhalten werden. Doch ist KOMATSUS Interpretation des Mechanismus der Rk. unrichtig. Glykokoll reagiert mit Kalium-



rhodanid in Ggw. von Essigsäureanhydrid, wobei 3-Acetyl-2-thiohydantoin (vgl. nebensteh. Formel) in ausgezeichneter Ausbeute entsteht. Jedoch war hierbei kein Anzeichen einer B. der von KOMATSU beschriebenen Thiohydantoin-säure zu bemerken. Wurde das Acetylthiohydantoin in konz. HCl gel. und die Lsg. zur Trockne verdampft, so hinterblieb als Endprod. der Rk. reines 2-Thiohydantoin. — Das erste Prod. der obigen Rk. ist *Acetursäure* (Acetylglykokoll), $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; dieses ist es, welches weiter mit KSCN unter den angewandten Bedingungen reagiert und fast quantitativ 3-Acetyl-2-thiohydantoin ergibt. Daher kann Essigsäureanhydrid hier nicht als katalytisch wirkendes Agens angesehen werden. 2-Thiohydantoin und Essigsäureanhydrid reagieren auch bei 100° nicht unter B. von Acetylthiohydantoin. — Entsprechend obiger Auslegung liefert *Benzoylglykokoll* (Hippursäure) mit Kaliumrhodanid in Essigsäureanhydridlg. in analoger Weise rasch 3-Benzoyl-2-thiohydantoin, das sich leicht hydrolysieren läßt. Man hat also, ausgehend von Hippursäure, auf diese Weise eine praktische Methode für die Herst. von 2-Thiohydantoin. — 3-Acetyl-2-thiohydantoin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$; quadratische Tafeln oder Blöcke (aus absol. A.); F. 175—176°; entsteht auch aus Acetursäure, KSCN, Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Eg. — 3-Benzoyl-2-thiohydantoin, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$; aus Hippursäure, KSCN, Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Eg. bei 100°; viereckige Platten (aus A.); F. 165°; gibt mit Benzaldehyd in Eg. und Na-Acetat 4-Benzal-2-thiohydantoin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1973—78. Dezember [13/11.] 1911. Sheffield Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.)

BLOCH.

W. P. Bradley und W. B. Alexander, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Ammoniumthiocyanat.* Ammoniumrhodanid (Ammoniumsulfocyanat), F. 148°, ist die in NH_3 am leichtesten zerfließliche Substanz; sie zerfließt darin bis zu 88° hinauf. Es wurde in vorläufiger Weise die Gefrierpunktskurve von Lsgg. dieses Ammoniumsalzes in NH_3 bei Konzentrationen zwischen 0 u. 100% NH_3 bestimmt. Diese ergibt sicher drei, wahrscheinlich aber fünf Verbb.; sicher sind Verbb. mit 1,3 und 8 Mol. NH_3 , wahrscheinlich solche mit 7 u. $6\frac{1}{2}$ Mol. Die Schmelzpunkte sind etwa die folgenden: Monoammoniat-16° (metastabil), Triammoniat-38°, Hexaammoniat-76°, Heptaammoniat-84°, Octoammoniat-87°; das Ammoniat $2\text{NH}_4\text{SCN}\cdot 13\text{NH}_3$, würde wahrscheinlich in der Nähe von -80° schmelzen. — Der niedrigste eutektische Punkt liegt in der Nähe von -96° . Bezüglich der experimentellen Einzelheiten, sowie der gebrauchten App., besonders eines Gefrierpunktsbestimmungsapparats sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 15—24. Januar 1912. [3/11. 1911.] Cryogen. Lab. WESLEYAN Univ. Middletown, Conn.)

BLOCH.

Ernst Schmidt, *Über das Kreatinin.* (Vgl. Arch. der Pharm. 248. 568; C. 1911. I. 385.) Bei der Einw. von NaNO_2 auf eine abgekühlte Lsg. von Kreatinin in HNO_3 erhielt Vf. ein Oxim, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_2\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}$, Kristalle aus sd. W., besitzt schwach sauren Charakter, wird durch HCl in der Kälte in Hydroxylamin und Methylparabansäure gespalten, durch längeres Kochen mit HCl u. a. in Hydroxylamin u. Ammoniumtetraoxalat zerlegt. — Das diesem Methylparabansäureoxim entsprechende Guanidinderivat, $\text{CH}_2\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:\text{NH}$,

dürfte in dem von W. KRAMM (C. 98. I. 37) durch Einw. von Nitroprussidnatrium auf alkal. Kreatininsg. erhaltenen *Nitrosokreatinin* vorliegen. Letztere Verb. ist nach W. HENNIG ebenfalls keine Nitrosoverb., sondern ein Oxim, welches basische Eigenschaften besitzt, beim Kochen mit HCl u. a. Hydroxylamin, Methylparabansäure und Ammoniumtetraoxalat liefert und bei der Reduktion mittels Sn und HCl u. a. Methylguanidin bildet. (Apoth.-Ztg. 27. 157. 28/2. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

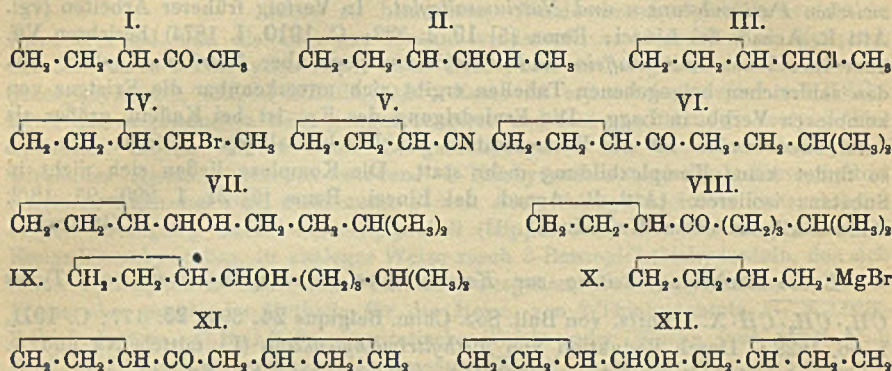
G. Pellini und M. Amadori, *Über die Existenz von komplexen Verbindungen zwischen Purinsubstanzen und Natriumsalicylat*. In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 333; C. 1910. I. 1874) berichten Vff. über ihre Verss. mit *Kaffein* und *Theobromin* gegenüber Natriumsalicylat. Aus den zahlreichen beigegebenen Tabellen ergibt sich unverkennbar die Existenz von komplexen Verbb. in Lsgg. Die Erniedrigung des Kp. ist bei Kaffein größer als beim Theobromin. Ist die Konzentration von Natriumsalicylat geringer wie 1%, so findet keine Komplexbildung mehr statt. Die Komplexe ließen sich nicht in Substanz isolieren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 290—95. 18/2. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) GRIMME.

Louis Michiels, *Beitrag zur Kenntnis der Trimethylderivate vom Typus*

$\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2} \cdot \text{CH} \cdot \text{X}$. (Forts. von Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 396; 25. 177; C. 1911. I. 66. 1628.) Durch Reduktion von *Methyltrimethylenketon* (I.) mittels Na und A. erhält man *Methyltrimethylenearbinol* (II.), farblose, zähe Fl., Kp. 119—120°, D.₄²⁰, 0,88045, n_D²⁰ = 1,42461, zl. in W. Die Reduktion des Methyltrimethylenketons mittels Na und was. Ä. ergibt ebenfalls geringe Mengen von Methyltrimethylenearbinol; Hauptreaktionsprod. ist aber in diesem Falle der schon von MARSHALL und PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 59. 875; C. 92. I. 17) beschriebene *Methylpropylcarbinol*, CH₃·CHOH·CH₂·CH₂·CH₃, Kp. 118—119°, D.₄²⁰, 0,8303, n_D²⁰ = 1,4127, und als drittes Prod. erhält man ein zähes Öl vom Kp. 238—242°, D.₄²⁰, 0,9435, n_D²⁰ = 1,45996, welchem vielleicht die Konstitution [CH₃·C(OH)·CH₂·CH₂·CH₃]₃ zukommt. Durch Einleiten von HCl in Methyltrimethylenearbinol erhält man das *Chlorid des Methyltrimethylenearbinols* (III.), farblose Fl., Kp.₇₆₀ 105—106°, und durch Einleiten von HBr das *Bromid des Methyltrimethylenearbinols* (IV.), farblose Fl., Kp.₇₆₁ 118—120°, D.₄²⁰, 1,1552, unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln. Mit HBr reagiert dies Bromid unter B. von *1,4-Dibrompentan*, CH₂Br·CH₂·CH₂·CHBr·CH₃, Kp.₇₄₆ 196—198° unter HBr-Entw., D.₄²⁰, 1,6222.

Unterwirft man *Äthylenacetonitril* (V.) der Einw. von Mg-Isoamylbromid und zers. das Reaktionsprod. mit verd. S., so resultiert *Isoamyltrimethylenketon* (VI.), farblose Fl., Kp.₇₅₅ 183—185°, D.₄²⁰, 0,87408, n_D²⁰ = 1,44064. — Semicarbazon, F. 140—141°. — Das Semicarbazon des Methyltrimethylenketons schm. bei 118 bis 120°, das des *Propyltrimethylenketons* bei 119—120°, das des *Isobutyltrimethylenketons* bei 138—139°, das des *Butyltrimethylenketons* bei 105—108°. — Die Reduktion des Isoamyltrimethylenketons mit Na u. A. ergibt *Isoamyltrimethylenearbinol* (VII.), zähe, farblose Fl. von citronenartigem Geruch, Kp.₇₆₆ 188—189°, D.₄²⁰, 0,8631, n_D²⁰ = 1,44405, wl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln. — Durch Behandlung von Äthylenacetonitril mit Mg-Isohexylbromid und Zersetzung des Additionsproduktes mit H₂O und HCl erhält man *Isohexyltrimethylenketon* (VIII.), farblose Fl., Kp.₇₃₉ 200—202°, D.₄²⁰, 0,8631, n_D²⁰ = 1,44325, unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln. — Die Reduktion dieses Ketons mit Na u. A. ergibt *Isohexyltrimethylenearbinol* (IX.), farblose Fl. von citronenartigem Geruch, Kp.₇₄₇ 206—207°, D.₄²⁰, 0,8603, n_D²⁰ = 1,44345, unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln.

Unterwirft man Äthylenacetonitril der Einw. von Mg-Trimethylenacetonbromid (X.) und zersetzt das Additionsprod. mit verd. S., so resultiert *Ditrimethylenacetyl* (XI.), farblose, unangenehm riechende Fl., Kp.₇₆₀ 175—177°, D.₄²⁰ 0,9149, n_D²⁰ = 1,45787, unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln. — Semicarbazon, F. 82—83°. — Durch Na und A. wird dieses Keton reduziert zu *Ditrimethylenäthanol* (XII.), zähe, fruchtartig riechende Fl., Kp.₇₇₀ 179—180°, D.₄²⁰ 0,9054, n_D²⁰ = 1,46036, unl. in W., l. in organischen Lösungsmitteln. Leitet man in diesen Alkohol HBr-Gas ein, so wird die OH-Gruppe durch Br ersetzt und außerdem 1 Mol. HBr addiert; es entsteht ein *Bromid* von der Zus. C₈H₁₄Br₂ und D.₄²⁰ 1,535. — Zum Vergleich



mit den vorstehend beschriebenen Verbb. wurden noch 3 Alkylisopropylcarbinole dargestellt. Durch Behandlung von Isobutyraldehyd mit Mg-Isobutylbromid und Zers. des Prod. mit H₂O u. einer S. erhält man *Isobutylisopropylcarbinol*, (CH₃)₂CH·CH₂·CHOH·CH(CH₃)₂, farblose Fl., Kp.₇₆₀ 157—158°, D.₄²⁰ 0,8212, n_D²⁰ = 1,42461. — Mit Mg-Isoamylbromid erhält man in entsprechender Weise *Isoamylisopropylcarbinol*, (CH₃)₂CH·CH₂·CH₂·CHOH·CH(CH₃)₂, farblose Fl., Kp.₇₆₀ 175°, D.₄²⁰ 0,8212, n_D²⁰ = 1,42461. — Mit Mg-Isobexylbromid erhält man analog *Isohexylisopropylcarbinol*, (CH₃)₂CH·(CH₂)₃·CHOH·CH(CH₃)₂, farblose Fl., Kp.₇₆₆ 193—194°, D.₄²⁰ 0,8152, n_D²⁰ = 1,43021. — Im zweiten Kapitel der Arbeit werden Kp. und D. der Trimethylen-derivate verglichen mit denen der entsprechenden Isopropyl-derivate, u. im dritten Kapitel wird der Einfluß der Trimethylenkette auf die Mol.-Refr. untersucht. Der durch eine Trimethylenkette bedingte Zuwachs der Mol.-Refr. beträgt 0,74; der durch eine zweite Trimethylenkette bewirkte Zuwachs beträgt 1,323. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 10—34. 1/3. [6/1.*] Lüttich. Univ.-Lab. f. allgem. Chemie.)

HENLE.

Richard Anschütz, *Über Loschmidts graphische Formeln, ein Beitrag zur Geschichte der Benzoltheorie*. Gelegentlich von Studien über den Einfluß KEKULÉS auf die Entw. der graphischen chemischen Formeln und Atommodelle lernte der Vf. eine bis jetzt fast nicht bekannte Schrift des Wiener Physikers JOSEPH LOSCHMIDT (Chemische Studien, 54 p., 8° Wien, 1861) kennen, in deren letztem Drittel Ansichten über die *Konstitution der aromatischen Substanzen* ausgesprochen sind (vier Jahre vor KEKULÉ), die bei größerer Verbreitung zur Entw. der aromatischen Chemie wesentlich beigetragen hätten. LOSCHMIDT leitete seine graphischen Formeln auf Grund von Vorstellungen über den Bau der Moleküle ab, die auch heute noch alle Beachtung verdienen. Auch eine Reihe treffender Bezeichnungen finden sich in den nicht kurz wiederzugebenden Formulierungs- und Konstitutionsbetrachtungen. Der Vf. bezeichnet die Schrift „Die Konstitutions-

formeln in graphischer Darstellung“ als einen klassischen Versuch, in einer Zeit, in der die Valenztheorie erst anfang, sich Geltung zu verschaffen, die Formeln organischer Verbb., auch der kompliziertesten aromatischen Substanzen, einheitlich und ganz eigenartig darzustellen. — Bezüglich der Art der Vorstellungen von LOSCHMIDT muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 539—53. 9/3. [17/1.])

BLOCH.

T. van der Linden, *Über die Addition von Chlor an Dichlorbenzole*. (Vgl. S. 798.) Leitet man im Sonnenlicht in eine unter einer Schicht von 1%ig. NaOH befindliche Lsg. von *p*-Dichlorbenzol in CCl_4 Chlor ein, so bilden sich 2 isomere Cl-Additionsprodd., nämlich α - und β -*p*-Dichlorbenzohexachlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_8$. Die α -Verb., Krystalle aus A. oder Ä., hat E. 89,6°; die schon von JUNGLEISCH (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 9. 352 [1868]) beschriebene β -Verb., Rhomboeder aus A. oder CCl_4 , schm. bei ca. 262° u. ist wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unter Einw. von alkoh. Kali spaltet sowohl die α - wie die β -Verb. 3 Mol. HCl ab unter B. von Pentachlorbenzol, C_6HCl_5 , F. 85—86°. Durch rauchende HNO_3 oder H_2SO_4 bei 100° werden die beiden Isomeren nicht angegriffen.

o-Dichlorbenzol verwandelt sich unter der Einw. von Cl im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temp. (Rohr) im Verlauf von 8 Tagen teilweise in ein *o*-Dichlorbenzohexachlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_8$, Krystalle aus Bzl., E. 147°, wl. in A. Beim Kochen mit alkoh. KOH liefert auch diese Verb. Pentachlorbenzol. — *m*-Dichlorbenzol reagiert mit Cl im Sonnenlicht unter B. von *m*-Dichlorbenzohexachlorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_8$, Blätter aus A. vom E. 81,8°, die durch alkoh. KOH in Pentachlorbenzol übergeführt werden. — Für die Best. der Konfiguration der gewonnenen Dichlorbenzohexachloride erschien es von Interesse, festzustellen, ob vielleicht das eine oder andere derselben 1 Mol. HCl schwerer abspalten würde, als die beiden anderen abspaltbaren HCl-Moleküle. Es wurde deshalb versucht, durch kurzdauernde Behandlung mit alkoh. Lauge oder durch Behandlung mit einer für die Abspaltung aller drei HCl-Moleküle unzureichenden Menge eine partielle HCl-Abspaltung zu erzielen; indes verliefen diese Verss., ebenso wie entsprechende Verss. mit den beiden schon bekannten Monochlorbenzohexachloriden, resultatlos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 411—18. 24/2. Amsterdam. Org.-chem. Univ.-Lab.)

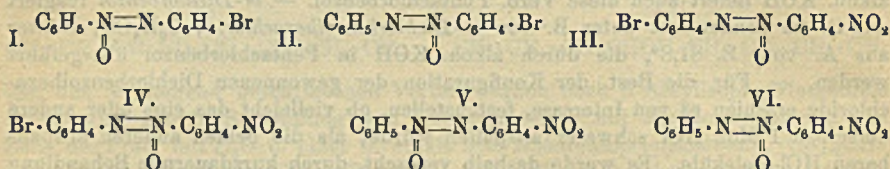
HENLE.

Julius Schmidt und Hans Wagner, *Überführung der Bromnitrobenzole in die entsprechenden Dichlorbenzole mittels Phosphorpentachlorid*. Beim Erhitzen von *o*-Bromnitrobenzol mit PCl_5 im Rohr auf 180° entsteht unter Ersatz von Br und NO_2 durch Cl das *o*-Dichlorbenzol (Kp. 179—180°). In analoger Weise geben *m*-Bromnitrobenzol und *p*-Bromnitrobenzol das *m*-Dichlorbenzol (Kp. 172°) und das *p*-Dichlorbenzol (F. 53°). (LIEBIGS Ann. 387. 164—65. 13/2. 1912. [25/11. 1911.] Stuttgart. Chem. Lab. für reine und pharmazeut. Chemie der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

A. Angeli und B. Valori, *Neue Untersuchungen über Azoxyverbindungen*. In Verfolg der Arbeiten von ANGELI und ALESSANDRI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 170; C. 1911. II. 1644) berichten Vff. über einige neue isomere Azoxyverbb. Einw. von Br auf Azoxybenzol [α ,*p*-Bromazoxybenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{OBr}$ (I)]. Man läßt Br auf Azoxybenzol in Substanz einwirken, entfernt den Überschuß von Br durch Na-Bisulfit und krystallisiert öfters aus A. um. Kanariengelbe, spitze Nadeln, F. 73°. — Reduktion von α ,*p*-Bromazoxybenzol zu *p*-Bromazobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$. Behandeln der äth. Lösung mit überschüssigem Al-Amalgam. Filtrat mit gelbem HgO bis zum Aufhören der Schwärzung versetzten, orangefarbene, äth. Lsg. abdampfen, Rückstand aus A. umkrystallisieren. Rötliche, glänzende Schuppen, F. 89°. — Oxydation von *p*-Bromazobenzol mit H_2O_2 [α - u. β ,*p*-Bromazoxybenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{OBr}$

(I. u. II.]. *p*-Bromazobenzol nach BAMBERGER wurde in Eg. mit einem Überschuß von Perhydrol (MERCK) versetzt. Die rote Lsg. nimmt in der Kälte schon gelbe Färbung an. Einige Stunden auf 40–50° erwärmen. Kanariengelbe Lsg. mit viel W. versetzen, abgeschiedene Krystalle mit W. waschen und aus sd. PAe. fraktioniert krystallisieren. Man erhält so die weniger l. β -Verb. in gelben Krystallen, F. 92°, und die α -Verb. in gelben Schuppen, F. 73°. — *Reduktion von β ,*p*-Bromazoxybenzol zu *p*-Bromazobenzol*, $C_{12}H_9N_3Br$. Analog der Reduktion der α -Verb. Es entsteht dasselbe *p*-Bromazobenzol, F. 89°. — *Bromierung von β ,*p*-Bromazoxybenzol (*p*-Dibromazoxybenzol, $C_{12}H_8N_3OBr_2$)*. Einw. von Br in geringem Überschuß auf die Verb. in Substanz, aufnehmen in W., entfärben mit Na-Bisulfat u. krystallisieren aus A., in dem das Dibromprod. wl. ist, F. 168–169°. — *Einw. von Br auf *p*-Nitrazobenzol (*p*-Nitro-*p*-bromazobenzol, $C_{12}H_8N_3O_2Br$)*. Br reagiert nicht mit *p*-Nitrazobenzol in essigsaurer Lsg., auch nicht unter Einw. von Licht. Spuren von Jod leiten die Rk. sofort ein. Eine Stunde stehen lassen. Prod. mit W. waschen, mit Na-Bisulfit Überschuß von Br entfernen. Dunkelrote Krystalle aus Bzl., F. 203°. — *Einw. von HNO_3 auf *p*-Bromazobenzol (*p*-Nitro-*p*-bromazobenzol, $C_{12}H_8N_3O_2Br$)*. Auflösen von *p*-Bromazobenzol in der 10-fachen Menge HNO_3 (D. 1,45). Nach einiger Zeit krystallisiert das Produkt aus, F. 203°. Vollständig identisch mit dem vorher beschriebenen. — *Einw. von H_2O_2 auf *p*-Nitro-*p*-bromazobenzol [α ,*p*-Nitro-*p*-bromazoxybenzol, $C_{12}H_8N_3O_3Br$ (III.)]*. Lsg. in Eg. mit Per-



hydrol im Überschuß versetzen und 1 Tag bei 100° stehen lassen. Kanariengelbe Lsg. mit W. fällen. Nd. aus A. umkrystallisieren, F. 194°. — *Einw. von Brom auf β ,*p*-Nitrazoxybenzol (VI.)*. B. von β ,*p*-Nitro-*p*-bromazoxybenzol, $C_{12}H_8N_3O_3Br$ (IV.). B. durch Einw. von Br auf die feingepulverte Substanz in Ggw. von Spuren Jod. Aus viel A. kleinste, kanariengelbe Prismen, F. 203°. — *Einw. von HNO_3 auf β ,*p*-Bromazoxybenzol*. B. von α ,*p*-Nitro-*p*-bromazoxybenzol (III.). B. durch Lösen in HNO_3 (D. 1,45). Krystalle, F. 194°. Identisch mit dem Oxydationsprodukt von *p*-Nitro-*p*-bromazobenzol mit H_2O_2 . — *B. von *p*-Dibromazobenzol, $C_{12}H_8N_3Br_2$, und seine Oxydation mit H_2O_2* . Die Dibromverb. bildet sich durch Einw. von überschüssigem Br auf *p*-Bromazobenzol. Dunkelorange gelbe Krystalle aus sd. Bzl., F. 204°. Durch Oxydation mit H_2O_2 in eisessigsaurer Lsg. entsteht das oben beschriebene *p*-Dibromazoxybenzol, $C_{12}H_8N_3OBr_2$, F. 168–169°. — *Einw. von HNO_3 auf α ,*p*-Bromazoxybenzol*. Auflösen in HNO_3 (D. 1,45°) und unter guter Kühlung stehen lassen. Ausgeschiedene Krystalle mit W. waschen. Aus A., F. 99°. Die Verb. entspricht der Formel $C_{12}H_8N_3O_3Br$. — *Einw. von konz. H_2SO_4 auf α ,*p*-Bromazoxybenzol*. Auflösen in konz. H_2SO_4 und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzen. Eingießen in W., Nd. trocknen und aus sd. Bzl. umkrystallisieren. Gelbbraune Krystalle, F. 157°, l. in Alkalien, identisch mit *p*-Bromoxyazobenzol, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 155–65. 4/2. Florenz. R. Istituto di Studi superiori.) GRIMME.

Theodor Curtius, *Über die Reduktion der aromatischen Aldazine*. (Fortsetzung von S. 718.) 2,4-Dimethylbenzylhydrazin (bearbeitet von Fritz Mayer). Bei der Einführung von Methylgruppen in dem Benzolkern des Benzylhydrazins sinkt die

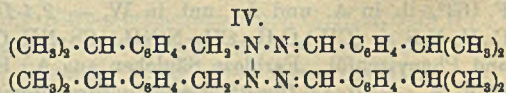
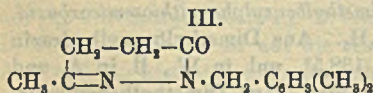
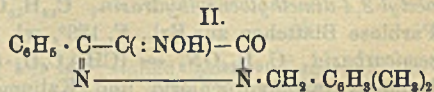
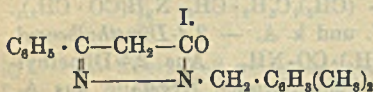
Basizität sukzessive. Im gleichen Sinne nimmt auch die Löslichkeit der freien Basen in W. ab. Im übrigen schließt sich das 2,4-Dimethylbenzylhydrazin ganz den früher beschriebenen Homologen an. Merkwürdigerweise liefert es mit Acetessigester kein Pyrazolon, sondern β -2,4-Dimethylbenzylaminocrotonsäureester, in dem es scheinend zuerst zu 2,4-Dimethylbenzylamin und Ammoniak reduziert wird. Mit Benzoylessigester u. Lävulinsäure reagiert das 2,4-Dimethylbenzylhydrazin dagegen normal.

2,4-Dimethylbenzylhydrazin, $C_9H_{14}N_2 = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. Das Monohydrochlorid entsteht aus 2,4-Dimethylbenzalazin durch Reduktion mit Natriumamalgam u. Spaltung des gebildeten Hydrazons mit verd. Salzsäure. Die Base erhält man aus dem Hydrochlorid durch Erhitzen mit Kalk im Vakuum. Farblose, dicke Fl., Kp.₁₃ 137°. Sehr zersetzlich, zwl. in W., sl. in A. u. Ä. — $C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$. Krystalle aus A., F. 171°. — $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Feinkörniger Nd. in A., F. ca. 164°. Verliert allmählich ein Mol. HCl, zwl. in A. Spaltet beim Umkrystallisieren aus A. ein Mol. HCl fast völlig ab. — $C_9H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4$. Mkr. Krystalle aus A., F. 163°, swl. in k. A., sl. in W. — Oxalat, $C_9H_{14}N_2 \cdot H_2C_2O_4$. Farblose Kryställchen aus W., F. 192°, wl. in A. — Pikrat, $C_9H_{14}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 148°, swl. in W. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd oder beim Stehen an der Luft liefert 2,4-Dimethylbenzylhydrazin das 2,4-Dimethylbenzylhydrazon des 2,4-Dimethylbenzaldehyds. (Dieselbe Verb. entsteht bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd aus dem früher beschriebenen *symm.* 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin.) Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich 2,4-Dimethylbenzylhydrazin in Hydrazin und 2,4-Dimethylbenzylchlorid, $C_9H_{11}Cl = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Farbloses, dickes Öl, Kp.₁₉ 103–104°, unl. in W., ll. in A. und Ä. — *Dibenzoyl-2,4-dimethylbenzylhydrazin*, $C_{22}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2H(CO \cdot C_6H_5)_2$. Farblose Säulchen aus A., F. 169–170°, unl. in W. — *Diacetyl-2,4-dimethylbenzylhydrazin*, $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2H(CO \cdot CH_3)_2$. Farblose Blättchen aus Bzl., F. 129°, wl. in h. W. und k. A. — 2,4-Dimethylbenzylsemicarbazid, $C_{10}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 2,4-Dimethylbenzylhydrazinhydrochlorid und Kaliumcyanat. Säulenförmige Krystalle aus A., F. 162°, ll. in A. und Ä., unl. in W. — 2,4-Dimethylbenzylphenylthiosemicarbazid, $C_{16}H_{19}N_3S = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Dimethylbenzylhydrazin und Phenylsenfö. Farblose Säulchen aus A., F. 138,5°, unl. in W., ll. in Ä. und in h. A. — α -2,4-Dimethylbenzylhydrazonpropionsäure. Aus Dimethylbenzylhydrazin u. Brenztraubensäure. Weiße, klebrige M. — Nitroso-2,4-dimethylbenzylhydrazin, $C_9H_{13}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$. Farblose Blättchen aus viel W. oder Nadeln aus Lg., F. 60,5°, sl. in A. — Nitroso-2,4-dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon, $C_{18}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5(CH_3)_2$. Aus vorstehender Nitroverb. u. 2,4-Dimethylbenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus A., F. 68°. — 2,4-Dimethylbenzylazid, $C_9H_{11}N_3 = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_3$. Aus der Nitroverb. beim Erhitzen mit 10%ig. Schwefelsäure. Farbloses Öl, Kp.₁₅ 114°. Mit Ätherdämpfen ziemlich flüchtig. Sehr beständig gegen Alkali. Zerfällt beim Erhitzen mit SS.

Mit Acetessigester liefert 2,4-Dimethylbenzylhydrazin, wie schon erwähnt, β -2,4-Dimethylbenzylaminocrotonsäureester, $C_{15}H_{21}O_2N = (CH_3)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 85°, unl. in Ä., sl. in A. — N-2,4-Dimethylbenzyl-3-phenyl-5-pyrazolon, $C_{18}H_{16}ON_2$ (I.). Aus 2,4-Dimethylbenzylhydrazin u. Benzoylessigester. Farblose Nadeln aus A. F. 162°, zll. in h. A., swl. in Ä., unl. in W., l. in Alkalien. Gibt wl. Metallsalze. — N-2,4-Dimethylbenzyl-3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon, $C_{18}H_{17}O_2N_3$ (II.). Aus vorstehender Verb. mit Natriumnitrit und Eg. Rote Nadelchen aus A., F. 128° unter Zers., ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. Gibt mit $AgNO_3$ anscheinend das Silbersalz des entsprechenden Nitropyrazolons. — N-2,4-Dimethylbenzyl-2-methyl-3-phenyl-5-pyrazolon. Aus dem 2,4-Dimethylbenzylphenylpyrazolon und Methyljodid. Öl. — N-2,4-Dimethylbenzyl-

3-methylpyridazinon, $C_{14}H_{18}ON_2$ (III). Aus 2,4-Dimethylbenzylhydrazin u. Lävulin- säure. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 79,5°, unl. in W., zll. in A.

Asymm. 2,4,5-Trimethylidibenzylhydrazin. (Bearbeitet von Hartwig Franzen.) $C_{30}H_{38}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_3 \cdot CH_2]_2N \cdot NH_2$. Aus 2,4,5-Trimethylidibenzylnitrosamin durch Reduktion mit Zink und Essigsäure. Weiße Nadelchen aus A., F. 75°, ll. in h. A., unl. in W. Liefert mit salpetriger S. das Nitrit des 2,4,5-Trimethylidibenzylamins. — $C_{30}H_{38}N_2, H_2SO_4$. Weiße Nadelchen aus A., F. 151°. — $C_{20}H_{26}N_2, HNO_3$. Weiße Blättchen oder Nadelchen aus A., F. 118° unter Zers., unl. in W. — $(C_{20}H_{26}N_2)_2 H_2PtCl_4$. Lehmgelber Nd., F. 95° unter Zers., l. in A. mit dunkelroter Farbe und unter Zers. — *Aceton-2,4,5-trimethylidibenzylhydrazon*, $C_{23}H_{32}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_3 \cdot CH_2]_2N : N : C(CH_3)_3$. Weiße Nadelchen aus A., F. 132°, unl. in W., ll. in A. — *Isobutylaldehyd-2,4,5-trimethylidibenzylhydrazon*, $C_{24}H_{34}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_3 \cdot CH_2]_2N : N : CH \cdot CH(CH_3)_2$. Weiße Nadelchen aus A., F. 112°, unl. in W., ll. in A. — *Di- acetyl-2,4,5-trimethylidibenzylhydrazin*, $C_{24}H_{32}O_2N_2 = [(CH_3)_3C_6H_3 \cdot CH_2]_2N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. Weiße Nadelchen oder quadratische Tafeln aus A., F. 126°; ll. in A., unl. in W. — *Monobenzoyl-2,4,5-trimethylidibenzylhydrazin*, $C_{27}H_{33}ON_2 = [(CH_3)_3C_6H_3 \cdot CH_2]_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Weiße Nadelchen aus A., F. 129°, ll. in A., unl. in W. — *2,4,5-Trimethylidibenzylsemicarbazid*, $C_{21}H_{29}ON_3 = [(CH_3)_3C_6H_3 \cdot CH_2]_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Trimethylidibenzylhydrazinhydrochlorid u. Kaliumcyanat. Weiße Nadeln oder Blättchen aus A., F. 173°; unl. in W., wl. in k. A. — *2,4,5-Trimethylidibenzyläthyl- azoniumjodid*, $C_{22}H_{33}N_3J = [(CH_3)_3C_6H_3 \cdot CH_2]_2N(NH_2)(C_2H_5)J$. Aus Trimethylidibenzyl- hydrazin und Äthyljodid. Weiße Nadeln aus A., F. 160°, ll. in A., unl. in W. — *2,4,5-Trimethylidibenzyltetrazon*, $C_{40}H_{54}N_4 = [(CH_3)_3C_6H_3 \cdot CH_2]_2N : N : N : N[CH_2 \cdot C_6H_3 (CH_3)_3]$. Aus Trimethylidibenzylhydrazin in Chlf. mit Quecksilberoxyd. Weiße Nadeln oder Blättchen aus A., wl. in k. A.



Reduktion von p-Isopropylbenzalazin. (Bearbeitet von Reinhold Korte.) *p-Isopropylbenzalazin* (*Cuminaldazin*), $C_{20}H_{24}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus Cuminol und wss. Hydrazinsulfatlg. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 111°, l. in 2 Tln. A., unl. in W. — *p-Isopropylbenzyl-p-isopropylbenzal- hydrazon*, $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus Cumin- aldazin durch Reduktion mit Natriumamalgam und A. Gelbgrüne Säulchen von rhombischem Habitus oder büschelförmige Aggregate aus A., F. 75° unter Zers., unl. in W. Sehr zersetzlich. Liefert kein Hydrochlorid, sondern wird von Salz- säure sofort zers. — *Benzoylverb.*, $C_{27}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystallinisches Pulver aus A., F. 78°, l. in A., unl. in W. — *Nitroso-p-isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon*, $C_{20}H_{25}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus dem Hydrazon in A. mit Natrium- nitrit und Eg. Hellgelbe Nadeln mit A., F. 59°. Liefert bei längerem Kochen mit A. Cuminaldazin. — *Symm. p-Isopropylidibenzylhydrazin*, $C_{20}H_{28}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus Cuminaldazin durch Reduktion mit Natriumamalgam und A. Weiße, wachsartige M. — $C_{20}H_{28}N_2, HCl$. Weiße, sechs- seitige Tafeln aus A., F. 217° unter Zers. — *Diacetylverb.*, $C_{24}H_{32}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Rhombische Säulen aus verd. A., F. 71°; sll. in A., l. in Ä., swl. in W. — *Dinitrosoverb.*, $C_{30}H_{38}O_2N_4 =$

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Büschel gelber Nadelchen, F. 59°, ll. in A., swl. in k. A., unl. in W. Liefert beim Erwärmen mit A. Nitroso-p-isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon und beim Kochen mit A. p-Isopropylbenzalazin, sowie anscheinend p-Isopropyl-dibenzal-p-isopropyl-dibenzylhydrotetrazon, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_4$ = IV. Fast farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 194°. Ließ sich nicht aus dem Nitrosohydrazon oder dem Hydrazon erhalten.

p-Isopropylbenzylhydrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ = $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$. Das Hydrochlorid entsteht aus p-Isopropylbenzyl-p-isopropylbenzalhydrazon beim Erhitzen mit verd. Salzsäure. Sehr zersetzliche, krystallinische M., F. 46°. — Hydrochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Nadeln aus A. Sintert gegen 143°, F. 199°, sl. in A., ll. in W., swl. in Ä. — Nitrosoverb., $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_3$ = $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\text{NH}_2$. Haarförmige Krystalle aus verd. A., F. 63°, sl. in A. u. Ä., unl. in k. W. Liefert beim Erwärmen mit 10%ig. H_2SO_4 p-Isopropylbenzylazid, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$ = $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}_3$. Gelbliches, stark lichtbrechendes Öl, Kp., 118°.

Reduktion von m-Chlorbenzalazin. (Bearbeitet von Hermann Wewer.) m-Chlorbenzaldehyd. Darst. aus m-Nitrobenzaldehyd durch Reduktion und Diazotierung. — m-Chlorbenzalazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$ = $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$. Aus vorstehendem Aldehyd und Hydrazinsulfat. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 141°. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. m-Chlordibenzylamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NCl}_2$ = $(\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_2\text{NH}$. Ist identisch mit dem sogenannten „ß-gechlortem Dibenzylamin“ von BERLIN (LIEBIGS Ann. 151. 141.) Schneeweiße Nadelchen aus A., F. 112°, ll. in A. und Ä., unl. in W. — $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NCl}_2\cdot\text{HCl}$. Weiße Nadeln aus W., F. 227°. — $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NCl}_2\cdot\text{HNO}_3$. Weiße Blättchen aus A., F. 203°, swl. in k. A. und W., unl. in Ä. — $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NCl}_2)_2\text{PtCl}_6$. Bräunliche Nadeln aus A., F. 222°, wl. in W. — $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NCl}_2\cdot\text{HNO}_2$. Weiße Blättchen aus A., F. 133°. Liefert beim Kochen mit A. m-Chlordibenzylnitrosamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ = $(\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{NO}$. Gelbliche, zu Drusen vereinigte Nadeln aus A., F. 53°, ll. in A. und Ä., unl. in W. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. m-Chlordibenzylhydrazin, das über die Benzalverb. isoliert wird. — Benzal-m-chlordibenzylhydrazon, $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}_2$ = $(\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 66°, ll. in Ä. u. h. A., unl. in W. — Asymm. m-Chlordibenzylhydrazin, $(\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$. — Hydrochlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2\cdot\text{HCl}$. Weiße Blättchen aus A., F. 200° unter Zers.

Symm. m-Chlordibenzylhydrazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$ = $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$, entsteht durch Reduktion des m-Chlorbenzalazins mit Natriumamalgam und A. Weiße Nadelchen aus A., F. 43°. Zers. sich an der Luft, ll. in A., unl. in W. — $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2\cdot\text{HCl}$. Gelbliche Nadeln aus W. + HCl, F. 191°, wl. in k. W. und A., unl. in Ä. — Dibenzoylverb., $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ = $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$. Derbe Krystalle aus Eg., F. 88°, ll. in Ä. u. A. — Diacetylverb., $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ = $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$. Farblose Krystalle aus Ä., F. 73°, unl. in W. — Symm. Dinitroso-m-chlordibenzylhydrazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$ = $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$. Gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver aus A., F. 48° unter Zers., ll. in A. u. Ä. Zers. sich beim Aufbewahren. Liefert beim Erwärmen mit A. Nitroso-m-chlorbenzyl-m-chlorbenzalhydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{Cl}_2$ = $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$. Gelbe Nadeln aus A., F. 98°, ll. in A. und Ä. — m-Chlorbenzylhydrazin, $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, entsteht aus Hydrochlorid beim Erhitzen vorstehenden Nitrosohydrazons mit verd. Salzsäure. — $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Farblose Nadeln aus A., F. 134°, ll. in W. und A., unl. in Ä. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 137—88. 6/2. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Geoffrey Martin, *Dibenzyl- und Diphenylsilicole und -silicone*. (Vgl. ROBINSON, KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 93. 439; C. 1908. I. 1687.) Bei Zusatz von

10 Vol. 5%ig. wss. KOH zu einer Lsg. des *Dibenzylsilicols* vom F. 74° in wenig A. entsteht eine klare Lsg., aus welcher Essigsäure einen gelatinösen Nd. fällt, der bei zweimaligem Fällen aus Ä. durch PAe. das *Dibenzylsilicol* vom F. 101° liefert. Durch die Kohlensäure der Luft wird aus der Lsg. des *Dibenzylsilicols* in 5%ig. KOH langsam ein amorphes *Dibenzylsilicon*, $C_{14}H_{14}OSi = (C_7H_7)_2SiO$ abgeschieden, ll. in Ä., PAe., Essigester; ein zweites *Dibenzylsilicon* entsteht beim Eintragen von *Dibenzylsiliciumchlorid* in verd. NH_3 und langem Liegenlassen des mit KOH gewaschenen Prod. an der Luft; es ist ein weißes Pulver, F. ca. 200°, unl. in A., Ä., l. in sd. Anilin, das sich auch aus dem bei 140° aus den beiden *Silicolen* entstehenden Prod. bildet. — *Diphenylsilicol*, $C_{12}H_{12}O_2Si = (C_6H_5)_2Si(OH)_2$, aus *Diphenylsiliciumchlorid* und verd. NH_3 oder W., Krystallmasse aus Chlf., F. ca. 160° (Wasserabspaltung), ll. in Ä., Essigester, l. in Chlf., wl. in PAe., CS_2 ; ll. in wss. KOH. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. erhält man eine Form vom F. 140°, die in jene zurückverwandelt werden kann. Beide Formen gehen beim Eindunsten ihrer Lsg. in Eg. in eine dritte, Krystalle aus Chlf. + Lg., F. 110—111°, über. — Bei der Darst. der *Diphenylsilicone* nach DILTHEY wurden außer den beiden bekannten Formen noch geringe Mengen zweier krystallisierter Stoffe, F. 125°, bezw. 186°, gefunden. Ein erst oberhalb 360° schm. *Diphenylsilicon*, $C_{12}H_{10}OSi = (C_6H_5)_2SiO$, entsteht bei Einw. von methylalkoh. KOH auf das bei 140° aus *Diphenylsilicol* entstehende Prod. oder beim mehrstündigen Erhitzen von *Diphenylsilicol* mit Kalilauge auf 100°; das weiße Pulver sintert bei 300°, ist aber bei 360° noch nicht fl., unl. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Eg., sd. Phenol. — *Phenylbenzylsiliciumchlorid*, $(C_6H_5)(C_7H_7)SiCl_2$, aus *Benzylsiliciumtrichlorid* und *Phenylmagnesiumbromid* in Ä. in 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade, Fl., Kp.₇₄ 240—250°, wird durch verd. NH_3 in *Phenylbenzylsilicol*, $(C_6H_5)(C_7H_7)Si(OH)_2$, F. 104° nach dem Umfällen aus Chlf. durch PAe., l. in wss. KOH, verwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 403—9. 24/2. [3/1.] Hendon b. London.)

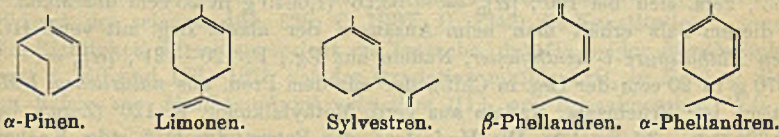
FRANZ.

H. Cousin, *Einwirkung von Brom und Chlor auf das Dehydrodicarvacrol*. (Vgl. COUSIN und HÉRISSEY, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1333; C. 1910. II. 211.) Läßt man 4 Atome Brom auf 1 Mol. Dehydrodicarvacrol in Ggw. von Chlf. einwirken, so gelangt man zum *Dibromdehydrodicarvacrol*, $C_{30}H_{24}O_2Br_2$, gelblichweiße, prismatische Krystalle aus sd. A., F. 179—180° (korr.), unl. in W., l. in den Alkalien, A., Ä., Chlf. Ein Analogon des Dibromdithymochinons ließ sich nicht darstellen. Chlor bildet unter den gleichen Bedingungen *Dichlordehydrodicarvacrol*, $C_{30}H_{24}O_2Cl_2$, gelblichweiße, prismatische Krystalle aus sd. A., F. 163—164° (korr.), unl. in W., l. in den Alkalien, A. etc. Läßt man dagegen einen (nicht zu großen) Überschuß von Chlor auf Dehydrodicarvacrol in Ggw. von Chlf. einwirken, so erhält man das *Tetrachlorid des Dichlordehydrodicarvacrochinons*, $C_{20}H_{22}O_2Cl_2 + 4Cl$, gelbe Krystalle aus sd. A., zers. sich bei 155—156° unter Gasentw., wl. in k. A., leichter in h. A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in W. und Alkalien, geht bei der Reduktion leicht in *Dichlordehydrodicarvacrol* über. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 441 bis 443. [12/2.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 236—40. 1/3.) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch, *Die Bedeutung der Absorptionsmethode für die Chemie der Terpene*. Vf. zeigt an einigen Beispielen, daß die nur schwer rein erhältlichen Terpene durch die Ultraviolettabsorption am besten auf ihre Reinheitsgrade untersucht und auch als Individuen am schärfsten charakterisiert werden können. Der Refraktionsmethode ist die Absorptionsmethode auf diesem Gebiete an Sicherheit u. Einfachheit überlegen. Wie die Absorptionsmethode zeigt, sind nicht ganz scharf siedende Terpene nicht rein; die Ultraviolettpektren der einzelnen Fraktionen weichen, bisweilen schon bei recht geringen Kp.-Differenzen, merklich voneinander ab. Am

besten reinigt man durch Fraktionierung in einer Glasperlenkolonne im CLAISENSchen Kolben im CO_2 -Strom bei 10–15 mm. — Für die optisch zu untersuchenden Lsgg. löste man die frischen Destillate unter Vermeidung von Oxydation in optisch reinem A. Bei besonders empfindlichen Terpenen (Phellandrene) photographierte man sofort nach der Destillation und stellte die optische Konstanz der Lsgg. während der Aufnahme fest. — Auffällig und vorläufig nicht zu erklären ist die Beobachtung, daß alle untersuchten Lsgg. von Terpenen und Camphern dem Gesetz von BEEER nicht streng folgen, sondern daß die Absorption gleichmolekularer Lsgg. mit steigender Verdünnung wenig zunahm.

Die Empfindlichkeit der Absorptionsmethode zeigt sich darin, daß die nur um $\frac{1}{10}^\circ$ differierenden Vakuumfraktionen sich oft schon merklich durch Form u. Lage ihrer Absorptionskurven unterscheiden, und zwar meist in dem Sinne, daß die Absorption mit zunehmender Reinheit des Terpens abnimmt. — Daß optische Antipoden identisch absorbieren, wird gezeigt an den *d*- u. *l*-Laurinolen u. Borneolen (Kurven im Original). Das acetonähnliche Band des *l*-Laurinols ist mit der Kurve des gewöhnlichen *d*-Camphers identisch. Die relativ starke Selektivabsorption des Larinols verschwindet im isomeren Cineol durch Übergang des Carbonylsauerstoffs in einen Brückensauerstoff. Noch schwächer absorbieren die Borneole; viel stärker *p*-Cymol und *m*-Cymol. — Eine andere Tafel (im Original) enthält die Kurven von α -Pinen, *d*-Limonen, Sylvestren, *l*- α -Phellandren u. β -Phellandren. Diese Terpene absorbieren meist recht verschieden stark. Die Kurven veranschaulichen (noch deutlicher als die Molekularextinktionen), daß die Absorptionen mit zunehmender Nähe der Doppelbindungen wachsen, und zwar in folgender Reihe:



Wenn die beiden Doppelbindungen konjugiert sind, erreicht die Absorption ihr Maximum; dabei ist die Konjunktion außerhalb des Ringes weniger wirksam als die innerhalb.

Die größere Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit der Absorptionsmethode gegenüber der Refraktionsmethode zeigt Vf. an den optisch isomeren *Limonenen* und dem *Dipenten*. Ein Limonen ist um so reiner, je schwächer es absorbiert. Die Absorption des natürlichen rac. Limonens liegt zwischen denen seiner Komponenten. Das äußerst schwer zu reinigende Dipenten zeigt noch größere Differenzen der Kurven als die Limonene. — Mit der Ansicht WALLACHS, daß Dipenten nur unreines inaktives Limonen ist, stimmen die Resultate der Absorptionsmethode insofern überein, als sich die Kurven der Dipentene denen der Limonene mit zunehmender Reinheit nähern. Immerhin absorbieren alle Dipentensorten noch erheblich stärker und abweichend, müssen also noch recht stark verunreinigt sein, doch sind Cineol u. Cymol als Ursache dieser optischen Differenz sicher ausgeschlossen. — Die Unters. zweier Proben *Caryophyllen* läßt die bereits bekannte mangelnde Reinheit erkennen. Dieses Sesquiterpen verhält sich optisch komplizierter als die anscheinend stets kontinuierlich absorbierenden Monoterpene. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 553–59. 9/3. [3/2.])

JOST.

Robert Howson Pickard und William Oswald Littlebury, *Die Alkohole der hydroaromatischen und Terpenreihe*. Teil II. *Die dem optisch-inaktiven Menthon entsprechenden Menthole*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 91. 1973; C. 1908. I. 639.) Nach BRUNEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 252; C. 1905. I. 678)

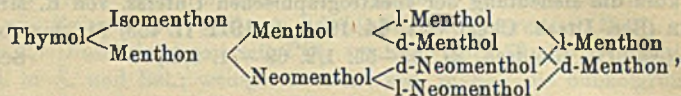
hergestelltes, von POULENC FRÈRES bezogenes *Thymomenthol* enthält ca. 60% Menthole, 30% Menthone (Menthon u. Isomenthon), unverändertes Thymol u. eine kleine Menge 1-Methyl-3-cyclohexanol. Zur Isolierung der Menthole verwandelt man sie nach Entfernung des Thymols mittels Alkali durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in die sauren Phthalsäureester und trennt letztere nach Abtrennung der Ketone durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. und W. oder durch partielle Fällung der Mg- oder Zn-Salze. Aus den beiden isolierten Estern erhält man bei der Hydrolyse Menthol und Neomenthol (über das Nomenklaturprinzip vgl. TUTIN, KIPPING, Journ. Chem. Soc. London 85. 65; C. 1904. I. 808), die beiden dem Menthon entsprechenden d,l-Menthole. — *Menthol*, Nadeln aus PAe., F. 34°, Kp.₁₆ 103–105°, unl. in W., ll. in organischen Fl., sehr flüchtig. *Phenylcarbammat*, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 104°. *Benzoesäureester*, zähes Öl. *Saurer Bernsteinsäureester*, aus Menthol und Bernsteinsäureanhydrid bei 115–120° in 25 Stdn., Nadeln aus PAe., F. 85–86°. *Saurer Phthalsäureester*, C₁₀H₁₀·O₂·C₆H₄·CO₂H, Prismen aus Eg., F. 129–131°, Mg-Salz, Blättchen aus A., zers. sich bei 117–118°, wl. in W. — *Neomenthol*, prismatische Tafeln aus PAe., F. 51°, Kp.₁₆ 103–105°, unl. in W., l. in organischen Fl. *Phenylcarbammat*, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 114°. *Saurer Bernsteinsäureester*, Krystalle aus PAe., F. 67–68°. *Saurer Phthalsäureester*, Prismen aus Eg., F. 175–177°, viel weniger l. als die Mentholverb.; das Mg-Salz ist etwas l. in W., sl. in A. — Menthol u. Neomenthol wurden auch aus d,l-Menthon durch Reduktion mit H in Ggw. von Ni bei 180° erhalten.

Aus der alkoh. Lsg. von d,l-menthylphthalsäurem Cinchonin krystallisiert *l-menthylphthalsäures d-Cinchonin*, C₈₇H₄₆O₅N₂, Krystalle aus verd. A., erweicht bei ca. 63°, zers. sich bei 100°, [α]_D = +53,26° (1,0645 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.); aus diesem Salz erhält man beim Ansäuern der alkoh. Lsg. mit verd. HCl den sauren *Phthalsäure-l-menthylester*, Nadeln aus Eg., F. 120–121°, [α]_D = –90,67° (1,0070 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.), der mit dem Prod. aus natürlichem *l-Menthol* identisch ist; Brucinsalz, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 120° (Zers.), [α]_D = –32,62° (p = 3,5 in A.). Die Hydrolyse des Esters durch 5-stdg. Kochen mit alkoh. KOH führt zum *l-Menthol*, F. 42°, [α]_D = –48,76° (1,0051 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — *l-Menthylchlorcarbonat*, C₁₀H₁₈·O·CO·Cl, aus natürlichem *l-Menthol* bei mehrstdg. Kochen mit Carbonylchloridantipyrin in Bzl., durchdringend riechendes, farbloses Öl, Kp.₁₀ 106–109°; gibt mit *l-Mentylamin* in PAe. in Ggw. von NaHCO₃ *l-Menthylcarbaminsäure-l-menthylester*, Nadeln aus A., F. 110–111°, [α]_D = –91,03° (0,5085 g in 19,95 ccm der Lsg. in A.), woraus man bei der Hydrolyse das ursprüngliche *l-Menthol* zurückerhält, womit die Einheitlichkeit des natürlichen *l-Menthols* bewiesen ist. — *Benzoesäure-l-menthylester*, F. 55–56°, [α]_D = –84,39° (p = 5 in Chlf.), [α]_D = –90,59° (p = 1 in Bzl.). *Saurer Bernsteinsäure-l-menthylester*, Nadeln, F. 64°, [α]_D = –64,00° (p = 5 in Chlf.), [α]_D = –57,02° (p = 1,4 in Bzl.). — *d-Menthol*, F. 40°, [α]_D = +48,15° (p = 3,5 in A.), erhält man durch Krystallisation des Cinchonidinsalzes des sauren Bernsteinsäureesters des durch Abscheidung von *l-Menthol* schon partiell aktivierten Menthols. *Saurer Bernsteinsäure-d-menthylester*, [α]_D = +55,68° (p = 1,5 in Bzl.); Cinchonidinsalz, Nadeln aus Aceton, F. 141–143°, [α]_D = –46,72° (p = 3,5 in A.). *Benzoesäure-d-menthylester*, Krystalle aus A., F. 56°, [α]_D = +90,72° (0,1918 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.).

Zur Spaltung des d,l-Neomenthols krystallisiert man das Brucinsalz des sauren Phthalsäureesters aus Aceton; man erhält *d-neomenthylphthalsäures Brucin*, Krystalle aus Aceton, F. 125–127° (Zers.), [α]_D = ca. 0,4° (p = 5 in A.), wobei der Drehungswert etwas schwankt. *Saurer Phthalsäure-d-neomenthylester*, Krystalle aus Eg., F. 142–144°, [α]_D = 68,71° (p = 2,5 in Chlf.), war nicht ganz rein; gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH. *d-Neomenthol*, Kp.₁₆ 98°, D. ca. 0,90, [α]_D =

+19,69°; findet sich in kleiner Menge im japanischen Pfefferminzöl. — *l*-Neomenthylbernsteinsäures Chinin, Nadeln aus Aceton, F. 139—142°, $[\alpha]_D = -120,8^\circ$ ($p = 5$ in A.). — *Saurer Bernsteinsäure-l-neomenthylester*, Prismen aus PAe., F. 68°, $[\alpha]_D = -33,04^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.), nicht ganz rein. *l*-Neomenthol, farbloses Öl, $Kp_{21} 105^\circ$, $n_D^{20} = 1,46031$ (Lowry, D.₄ 0,9124, D.₂₀ 0,8995, D.₃₀ 0,8917, $[\alpha]_D^{18} = -19,62^\circ$). *Phenylcarbammat*, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 107—108°, $[\alpha]_D = -26,77^\circ$ ($p = 5$ in Chlf.).

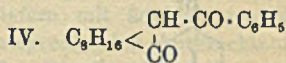
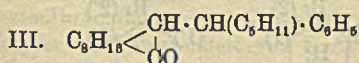
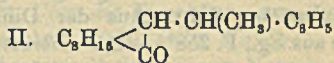
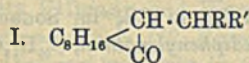
Das Verhalten der beschriebenen Menthole bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch nach BECKMANN ergibt sich aus dem folgenden Schema:



das durch den Verlauf der Reduktion der Menthone bestätigt wird. So werden d,l-Menthol und d,l-Neomenthol zu demselben *d,l*-Menthon, Öl, $Kp_{718} 205^\circ$, Oxim, Nadeln aus A., F. 80°, Semicarbazon, kleine Warzen aus A., F. 158°, oxydiert. *l*-Menthol liefert *l*-Menthon, D.₁₉ 0,896, $[\alpha]_D^{19} = -29,10^\circ$, Semicarbazon, F. 189°, *l*-Neomenthol dagegen *d*-Menthon, $Kp_{760} 204^\circ$, D.₁₈ 0,895, $[\alpha]_D^{18} = +24,85^\circ$, Semicarbazon, F. 187—189°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 109—27. Januar. Blackburn. Technical School.)

FRANZ.

Eyvind Boedtker, *Über einige Derivate des Menthons*. Den bei der Einw. der Alkylmagnesiumbromide auf Benzalmenthon entstehenden Verb. hatte Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 329; C. 1907. II. 1242) die Konstitution I. zuerteilt. Für die Richtigkeit derselben spricht die Tatsache, daß die beiden *Menthodiphenylmethane*, F. 140 und 136—137°, bei der Oxydation mittels CrO₃ in Eg-Lsg. Benzophenon liefern. — *Menthomethylphenylmethan* (II.), aus Benzalmenthon, CH₃MgJ,



u. Benzoylchlorid u. Verseifen des entstehenden Benzoats, F. 111—112°, $[\alpha]_D^{19} = +95^\circ 16'$ (in Benzollsg.); Benzoat, C₂₂H₃₀O₃, Krystalle aus sd. A., F. 152—153°, $[\alpha]_D^{20,5} = +145^\circ 40'$ (in Benzollsg.). — *Menthisoamylphenylmethan* (III.), erhalten wie die vorhergehende Verb., dickliche Fl., $Kp_{15} 215^\circ$, $[\alpha]_D^{20,5} = +13^\circ 45'$ (in Benzollsg.), $n_D^{22,5} = 1,50568$; Benzoat, C₂₉H₃₈O₃, Krystalle, F. 93—94°, $[\alpha]_D^{19,5} = +186^\circ 29'$ (in Benzollsg.). — *Benzoylmenthon* (IV.), aus Menthonatrium u. Benzoylchlorid in Toluollsg., gelbe Fl., $Kp_{12} 185^\circ$, $[\alpha]_D^{20,5} = +32^\circ 11'$ (in Benzollsg.), $n_D^{21,8} = 1,51745$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 437—39. [12/2.*]) DÜSTERBEHN.

H. K. Benson und Marc Darrin, *Das Öl der Douglastanne. Eine vorläufige Studie über die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Öles*. Das durch Dampfdest. aus dem Harz der Douglastanne gewonnene Öl sieht hellgelb aus und hat folgende Konstanten: D.₂₀ 0,936, $[\alpha]_D^{20} = -37,6^\circ$, $n_D^{20} = 1,4818$. 49 Teile Öl lösen sich in 100 Teilen 70%ig A. SZ. 1,55, VZ. 11,1, Jodzahl 185,0; F. unter 40°. Die Kpp. liegen zwischen 175 und 260°, von 214—226° destillieren 57,4%, von 218—222° 33%. Durch Behandeln mit Salpetersäure und A. bildet sich nach längerem Stehen Terpinhydrat in 13%ig. Ausbeute (F. 117°). Das zurückbleibende Öl ergibt bei der Dest. mit Wasserdampf ein campherartig riechendes Prod., das

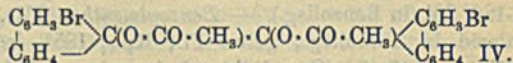
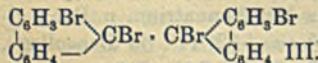
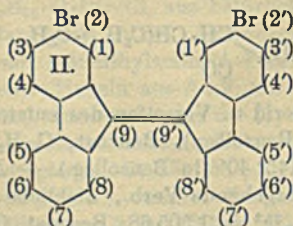
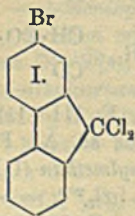
seinen Geruch wohl den oxydierenden Eigenschaften der HNO_3 verdankt. Bei der Hydrolyse mit 5%ig. H_2SO_4 entsteht ebenfalls Terpinhydrat (F. 117—118). Aldehyde oder Ketone konnten nicht isoliert werden.

Seine Eigenschaften verdankt das Douglastannenöl anscheinend der Anwesenheit von Terpeneol. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 818—20. November [21/9.] 1911. Seattle. Univ. of Washington. Lab. of Indust. Chem.) STEINHORST.

Richard Meyer, *Spektrographische Studien in der Phthaleingruppe*. Der Vff. gibt einen Abriss zur Konstitutionsgeschichte der Phthaleine und ihrer Salze und bespricht kurz die Bedeutung der spektrographischen Unterss. von R. MEYER und O. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1944; C. 1911. II. 455) für das vorliegende Problem. (Naturw. Rundsch. 27. 53—55. 1/2. 69—71. 8/2.) SCHMIDT.

Julius Schmidt und Hans Wagner, *Über Halogenderivate des Fluorens und Bisdiphenylenäthens*. Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1796; C. 1910. II. 316) mitgeteilt haben, geht das 9,9-Dichlorfluoren beim Erhitzen mit Cu-Pulver in Bisdiphenylenäthen über. Analog reagieren 2-Brom-9,9-dichlorfluoren und 2,7-Dibrom-9,9-dichlorfluoren. — Bei der Einw. von PCl_5 auf das 2,7-Dinitrofluoren entsteht unter Ersatz der beiden NO_2 -Gruppen durch Cl das 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren. Die Tetrachlorverb. gibt mit W. das 2,7-Dichlorfluoren, das mit dem β -Dichlorfluoren von GOLDSCHMIEDT und SCHRANZHOFER identisch ist. Die Tetrachlorverb. entsteht in geringer Menge neben 9,9'-Dichlorbisdiphenylenäthan und anderen Prodd. beim Erhitzen von Fluorenol mit PCl_5 im Rohr auf 170—200°.

2-Brom-9,9-dichlorfluoren (I). Aus 9-Bromfluorenol u. PCl_5 im offenen Gefäß bei 180°. Nadeln aus A., F. 178°; l. in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe. Spuren von Nitraten färben die Lsg. gelb. — **2,2'-Dibrombisdiphenylenäthen (II)**. Beim Kochen der Bzl.-Lsg. des Dibromdichlorfluorens mit Naturkupfer. Rote Krystalle aus Bzl., F. 312°; sublimiert in gelbgrün glänzenden Nadeln. — **2,2',9,9'-Tetrabrombisdiphenylenäthan (III)**. Aus der Dibromverb. und Br in CS_2 im Sonnenlicht. Krystalle aus Eg., F. 258°. — **2,2'-Dibrom-9,9'-dichlorbisdiphenylenäthan**, $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Br}_2$.



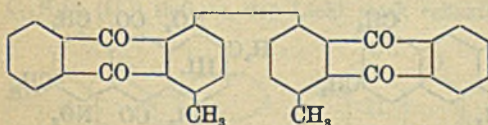
Beim Einleiten von Cl in die Chlf.-Lsg. des Dibromids. Krystalle aus Eg., F. 268°. — **Diacetat des 2,2'-Dibrombisdiphenylenäthens (IV)**. Aus dem Tetrabromderivat und Ag-Acetat in sd. Bzl. Krystalle aus Eg., F. 285°. — **2,2'-Dibrombisdiphenylenäthan**, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_2$. Beim Einleiten von H in eine sd., äth. Lsg. des Dibrombisdiphenylenäthens in Ggw. von Platinmohr. Nadeln aus Ä., F. 272°. — **2,7-Dibromfluorenol-p-nitrophenylhydrazon**. Aus den Komponenten in sd. A. Dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 274°. — **2,7-Dibrom-9,9-dichlorfluoren**, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Aus 2,7-Dibromfluorenol und PCl_5 im offenen Gefäß bei 210—220°. Nadeln aus Bzl., F. 260°, l. in konz. H_2SO_4 mit gelbbrauner Farbe. — **2,2',7,7'-Tetrabrombisdiphenylenäthen**, $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{Br}_4$. Aus der Dichlorverb. in sd. Bzl. in Ggw. von Naturkupfer. Rote Kry-

stalle aus Bzl., F. 364°. — 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-dichlorbisdiphenyläthan, $C_{26}H_{12}Cl_2Br_4$. Bei kurzem Kochen der Bzl.-Lsg. des 2,7-Dibrom-9,9-dichlorfluorens mit Cu oder beim Einleiten von Cl in die Chlf.-Lsg. des 2,7,2',7'-Tetrabrombisdiphenyläthens. Krystalle aus Eg., F. 298—299°. — 2,2',7,7',9,9'-Hexabrombisdiphenyläthan, $C_{26}H_{12}Br_6$. Aus den Tetrabrombisdiphenyläthen und Br in CS_2 im Sonnenlicht. Krystalle aus Eg., F. 310°. — 2,2',7,7'-Tetrabrombisdiphenyläthan, $C_{26}H_{14}Br_4$. Beim Einleiten von H in die sd., äth. Lsg. der entsprechenden Äthenverb. in Ggw. von Platinmohr Blättchen aus Ä., F. 284°.

9,9'-Dichlorbisdiphenyläthan, $C_{26}H_{18}Cl_2$. Neben 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren (s. u.) und anderen Prodd. beim Erhitzen von Fluorenol mit PCl_5 im Rohr auf 180°. Krystalle aus Eg.; F. 235—236°. — 2,7,9,9-Tetrachlorfluoren, $C_{18}H_6Cl_4$. Beim Erhitzen von 2,7-Dinitrofluorenol mit PCl_5 im Rohr auf 170—180°. Nadeln aus A., F. 215°; ll. in Ä. und Bzl.; weniger l. in A.; zwl. in Eg.; die dunkelgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit Nitraten gelb. — 2,7-Dichlorfluorenol, $C_{18}H_6OCl_2$. Beim Kochen der Tetrachlorverb. mit W. Gelbe Nadeln, durch Sublimation erhalten, F. 189°. — Oxim des 2,7-Dichlorfluorens, $C_{18}H_6Cl_2 > C:NOH$. Beim Kochen einer alkoh. Lsg. der Tetrachlorverb. mit salzsaurem Hydroxylamin in wss. Lsg. Schwach gelbliche Krystalle, zers. sich bei 243°. — Phenylhydrazon des 2,7-Dichlorfluorens, $C_{19}H_{12}N_2Cl_2$. Beim Kochen einer alkoh. Lsg. der Tetrachlorverb. mit Phenylhydrazin in verd. HCl. Orangegelbe Nadeln, zers. sich bei 186—187°. — Semicarbazondichlorhydrat in wss.-alkoh. Lsg. Gelbweiße Nadeln, zers. sich bei ca. 345°; gibt beim Kochen mit konz. HCl 2,7-Dichlorfluorenol. — 2,2',7,7'-Tetrachlorbisdiphenyläthan, $C_{26}H_{12}Cl_4$. Beim Kochen einer Bzl.-Lsg. der Tetrachlorverb. mit Cu. Hellroter Körper, schm. nicht bis 380°. (LIEBIGS Ann. 387. 147—64. 15/2. 1912. [25/11. 1911.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmazeut. Chem. der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Fritz Ullmann und Wassily Minajew, Über die Einwirkung von Kupfer auf Chloranthrachinone. (18. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.) 1-Chlor-4-methylantrachinon gibt in Ggw. von K-Acetat mit Spuren von Naturkupfer das 1-Methylantrachinon. — 1-Chloranthrachinone liefern mit äquivalenten Mengen Naturkupfer in Abwesenheit von K-Acetat die entsprechenden Anthrachinone nur in geringer Menge, während als Hauptprodd. 1,1'-Dianthrachinonyl entstehen. 2-Chloranthrachinon tritt unter gleichen Bedingungen nicht in Rk. — 1-Methylantrachinon, $C_{14}H_7O_2 \cdot CH_3$ (O. FISCHER, SAPPER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 204; C. 1911. I. 1135). Aus 2,6 g 1-Chlor-4-methylantrachinon, 1,2 g K-Acetat u. 0,07 g Naturkupfer C in 10 ccm sd. Nitrobenzol. Krystalle aus Eg.-A., F. 171—172°, wl.

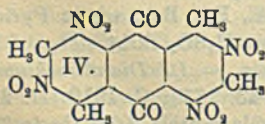
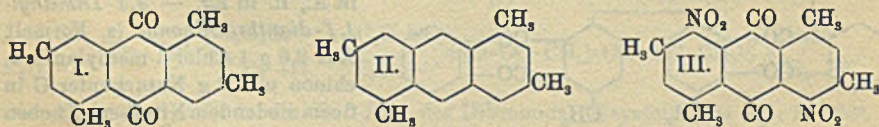


in Ä., ll. in Eg. — 4,4'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (s. Formel). Aus 2,6 g 1-Chlor-4-methylantrachinon u. 1,2 g Naturkupfer C in 6 ccm siedendem Nitrobenzol neben α -Methylantrachinon. Rhombische, gelbe Tafeln aus Pyridin, F. 385—386°, unl. in A., Eg., Bzl., wl. in Pyridin, ll. in sd. Nitrobenzol. Die orangefarbene Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von Cu violett unter B. des Dimethylhelianthrons. — 1,1'-Dianthrachinonyl, $C_{28}H_{14}O_4$ (SCHOLL, MANSFELD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1739; C. 1910. II. 219.) Aus 4,8 g α -Chloranthrachinon in 12 ccm sd. Nitrobenzols mittels 2,6 g Cu in 75% Ausbeute oder beim Erhitzen der Komponenten ohne Nitrobenzol auf 290—300° in 77% Ausbeute. Gelbe, unl. Prismen, F. 435° (unkorr.). Das Präparat von SCHOLL und MANSFELD schm. bei 426—427° (korr.), nicht bei 340°, wie früher angegeben.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 687—90. 9/3. [26/2.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Chr. Seer, *Über eine Bildungsweise alkylierter Anthrachinone aus alkylierten Benzoylchloriden und Aluminiumchlorid*. II. Mitteilung. (Vgl. SEER, STANKA, Monatshefte f. Chemie 32. 143; C. 1911. I. 1294.) Während beim trocknen Erhitzen von *m*-Toluylsäurechlorid mit AlCl_3 neben 2,6-Dimethylantrachinon auch 1,7- u. 1,5-Dimethylantrachinon entstehen, vermag sich das Mesitylsäurechlorid bei dieser Rk. nur in einem Sinn zu kondensieren, und zwar zum 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon = I. Das Reaktionsprod. zeigt zwar ein von fast allen bekannten einfachen Anthrachinonderivaten abweichendes Verhalten gegen alkal. Reduktionsmittel, indem es weder durch alkal. Natriumhydrosulfid noch durch Zinkstaub u. NaOH angegriffen wird, doch ließ sich die Konstitution I. durch Synthese aus *m*-Xylylmesitylketon (Mesitylmesitylen) beweisen. Gegen die Möglichkeit, daß bei der Rk. zwischen Mesitylsäurechlorid und AlCl_3 ein Ringschluß zwischen 2 Methylgruppen und den *o*-ständigen Carbonylen stattgefunden habe, spricht das Verhalten des Körpers gegen Acylierungsmittel und PCl_5 , von denen er nicht angegriffen wird, ferner der Umstand, daß bei der Zinkstaubdest. kein Tetramethylantracylen, sondern ein Tetramethylantracen entsteht. Bei der Oxydation mit verd. HNO_3 im Rohr entsteht fast quantitativ eine Anthrachinontetracarbonsäure. Die Beständigkeit der Carbonylgruppen gegen alkalische Reduktionsmittel ist auf sterische Hinderung durch die benachbarten Methylgruppen zurückzuführen.

Das von DEWAR u. JONES (Journ. Chem. Soc. London 85. 212; C. 1904. I. 939) aus Nickelcarbonyl und *m*-Xylol erhaltene *Tetramethylantracen* vom F. 280° , welches mit dem von ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 235. 174) aus *m*-Xylol, Acetylen-tetrabromid u. AlCl_3 dargestellten identisch ist, liefert ein Chinon vom F. $228-230^\circ$, das von dem obigem 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon verschieden ist und daher die Methylgruppen nur in 1,3,6,8-Stellung enthalten kann. Letztere Formel haben DEWAR und JONES einem von FRIEDEL und CRAFTS (Ann. Chim. et Phys. [6] 11. 268) durch Einw. von Methylenechlorid auf *m*-Xylol bei Ggw. von AlCl_3 erhaltenen Tetramethylantracen zugeschrieben. Bei Wiederholung dieser Synthese ergab sich, daß der KW-stoff von FRIEDEL und CRAFTS der Hauptmenge nach 1,3,5,7-Tetramethylantracen ist, dem aber geringe Mengen von 1,3,6,8-Tetramethylantracen beigemischt sind. Die B. dieser Isomeren läßt sich dadurch erklären, daß einerseits 2,4-Dimethylbenzylchlorid entsteht, das mit sich selbst unter B. von 1,3,5,7-Tetramethylantracen reagiert; andererseits geht intermediär gebildetes *m*-Dixylyl-methan durch weitere Kondensation mit Methylenechlorid und gleichzeitige Oxydation in 1,3,6,8-Tetramethylantracen über.

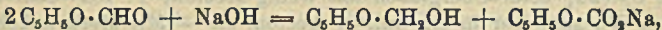


Experimenteller Teil. (Mitbearbeitet von Egon Ehrenzweig.) Zur Darst. von 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ = I., erwärmt man 30 g Mesitylsäurechlorid mit 120 g AlCl_3 binnen 2 Stdn. von 80° auf $115-120^\circ$, hält 16 Stdn. auf

dieser Temp., zers. mit viel W. und entfernt einen als Nebenprod. entstandenen roten Farbstoff mit NaOH. Krystalle (aus Bzl.), F. 232° , durch Spuren eines beigemengten Farbstoffs violett gefärbt; sublimiert in gelben Nadeln, F. 235° (aus

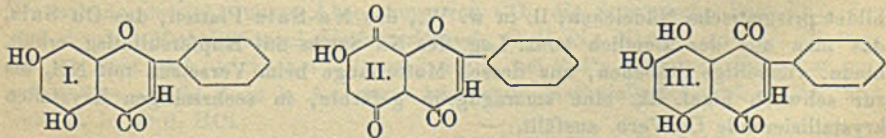
viel A.). Swl. in A., leichter in Eg., zll. in Bzl., dunkelrot in konz. H_2SO_4 . — Aus *m*-Xylylmesitylketon erhält man 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon durch ca. 6-tägiges gelindes Kochen bis zum Aufhören der Wasserabspaltung und Oxydation der über 360° destillierenden, gelbroten Fl. mit CrO_3 in Eg. in einer Ausbeute von 3%. — 1,3,5,7-Tetramethylantracen, $C_{18}H_{18}$ = II., entsteht aus 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon durch Dest. mit Zinkstaub in 10–15% Ausbeute; gelblichweiße Blättchen, F. 163 – 164° (aus A., über das Pikrat gereinigt). — Pikrat, braunrote Krystalle (aus pikrinsäurehaltigem A.), F. 189 – 190° , swl. in A. — Anthrachinon-1,3,5,7-tetracarbonsäure, $C_{18}H_8O_{10}$, aus amorphem 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon mit HNO_3 (D. 1,1) im Rohr bei 190° (12 Stdn.), dann 210° (12 Stdn.); Ausbeute 90%. F. über 300° , kristallisiert nicht aus organ. Mitteln, auch NH_4 -, Ca-, Cu-, Ag- u. Pb-Salz sind nicht kristallisierbar. Die schwach gelbe Lsg. des Natriumsalzes wird mit alkal. Hydrosulfit intensiv rotviolett. — 4,8-Dinitro-1,3,5,7-tetramethylantrachinon, $C_{18}H_{14}O_6N_2$ = III., aus I. mit der berechneten Menge KNO_3 in konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. (24 Stdn.), dann 1-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad; graubraune Nadelchen (aus Eg.), F. 296° , wl. in Eg. — 2,4,6,8-Tetranitro-1,3,5,7-tetramethylantrachinon, $C_{18}H_{10}O_{10}N_4$ = IV., aus 1 Tl. 1,3,5,7-Tetramethylantrachinon mit 3 Tl. KNO_3 in H_2SO_4 bei 24-stünd. Stehen, 2-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad und 8-stünd. auf 160° ; gelbe, mkr. Blättchen (aus Eg.), swl. in Eg. (Monatshefte f. Chemie 33. 33–44. 30/1. 1912. [30/11. 1911.*].) HÖHN.

J. J. Blanksma, *Einwirkung von Natronlauge auf 5-Methylfurfurol*. Unterwirft man 5-Methylfurfurol, $CH-CH$
 $CH_3 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot O \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot OH$, der Einw. von 50%ig. $NaOH$, so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung:



und man erhält 2-Oxymethyl-5-methylfurfuran und das Na-Salz der 5-Methylbrenzschleimsäure. Ersteres ist eine farblose, fruchtartig riechende Fl. vom Kp_{11} 100° , die unter der Einw. der Luft und des Lichts allmählich unter Braunfärbung verharzt; 5-Methylbrenzschleimsäure hat F. 108° . (Chemisch Weekblad 9. 186–87. 2/3. Amsterdam.) HENLE.

M. Nierenstein, *Beitrag zur Kenntnis der Anthocyanine. II. Über ein anthocyaninartiges Oxydationsprodukt des Chrysin*. Vf. hat die früher beschriebene Rk. (vgl. NIERENSTEIN, WHELDAL, S. 250) auf das Chrysin übertragen. — Das aus einer Populusart nach PICCARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 1485) gewonnene Chrysin (I.) gibt bei der Oxydation in Eg. mit Chromsäure unter starker Kühlung Chryson, $C_{15}H_8O_6$ (II.); tiefrote, das Licht stark reflektierende Nadeln, aus Chinolin, F. nicht



unter 360° ; außer in Chinolin in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unl.; l. in Alkali mit blauer u. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; gibt mit einer Spur Chrysin in alkal. Lsg. eine blaugrüne Färbung. — Monoacetylverb., $C_{17}H_{10}O_6$, B. mittels konz. H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid; rote Nadeln, aus viel absol. A.; F. 324 – 326° unscharf unter starker Zers. — Das Chryson gibt bei der acetylierenden Reduktion in Essigsäureanhydrid mit Zn-Staub bei Siedetemperatur und Verseifung mit verd.

Schwefelsäure das *1,3,4-Trioxylflavon (Oxychrysin)*, $C_{15}H_{10}O_8$ (III.); Tafeln, aus verd. A., F. 304–305°; sublimiert beim Erhitzen über den F. in Nadeln; zll. in h. A., Eg., Anilin, l. in h. W., kaum l. in Bzn., Aceton; l. in Alkali mit gelber Farbe, die beim längeren Kochen braun wird; l. unverändert in konz. H_2SO_4 ; wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. Die wss. Lsg. färbt gebeizte Baumwolle auf Chrom orange, auf Tonerde gelb, auf Zinn hellorange, auf Eisen schwarzgrün. — *1,3,4-Triacetylflavon*, $C_{21}H_{16}O_8$, farblose Nadeln, aus A., F. 214–217°. — Beim Fisetin verlief die Oxydation negativ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 499–501. 24/2. [12/2.] Bristol. Biochem. Univ.-Lab.) BUSCH.

O. Gerngroß, *Über die Kondensation von 5(4)-Methylimidazol mit Chloral*. Die Voraussetzung des Vfs. über die Konstitution des Kondensationsprod. aus 5(4)-Methylimidazol und Chloral (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 398; C. 1909. I. 764) trifft nicht zu. Infolgedessen kann der von dem Vf. eingeschlagene Weg zur Synthese des Histidins unmöglich zum Ziele führen. In vorliegender Arbeit wird der Nachweis erbracht, daß bei der Kondensation vielmehr das Chloral in 4(5)-Stellung in den Ring eintritt, entsprechend Formel I., u. daß diese Kondensation analog der von Methylimidazol u. Formaldehyd (vgl. WINDAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 759; C. 1909. I. 1098) verläuft.

Experimenteller Teil. Das Kondensationsprodukt aus 5(4)-Methylimidazol und Chloral (I.) erhält man besser, als nach der früher (l. c.) angegebenen Methode, durch Erhitzen von Methylimidazol und Chloral 28 Stdn. auf 78–80°, Lösen des Reaktionsprod. in Aceton und Einleiten von getrockneter HCl. — 5(4)-Methylimidazol-4(5)-glykolsäurebromhydrat, $C_6H_8O_5N_2 \cdot HBr$, B. aus 5(4)-Methylimidazol-4(5)-methylätherglykolsäure (vgl. l. c.) mit der 10-fachen Menge HBr (D. 1,49) bei Siedetemp.; Spieße, beim Übergießen mit wenig Aceton, F. 184–185° unter Gasentw.; sll. in W., schwerer in A., unl. in Aceton, Ä. — Mit Methylalkohol u. HBr gibt das Salz das Esterbromhydrat, $C_7H_{10}O_5N_2 \cdot HBr$, lanzettförmige Krystalle, aus h. A. + Ä., sintert leicht bei 160° und schm. bei 166° unter Gasentw., wird durch Erhitzen mit HBr, D. 1,49, verseift. Das Chlorhydrat der freien Säure, $C_6H_8O_5N_2 \cdot HCl$, bildet vierseitige Prismen, aus W. + Aceton, F. 183–184° unter Gasentw., das Esterchlorhydrat, $C_7H_{10}O_5N_2 \cdot HCl$, rhombische u. lanzettförmige Blättchen, aus A. + trockenem Ä., sintert bei 147° und schm. bei 150,5° unter leichter Gasentw. — Die freie 5(4)-Methylimidazol-4(5)-glykolsäure, $C_6H_8O_5N_2$, erhält man am besten aus dem HBr-Salz in W. + wenig H_2SO_4 beim Schütteln mit Silbersulfat; Platten u. Prismen, aus w. W. + absol. A., bräunt sich bei ca. 205° wenig u. verquillt langsam oberhalb 215° zu einem rostbraunen Schaum; ll. in W., fast unl. in h. A., etwas mehr in Methylalkohol, unl. in Ä., Bzl., Aceton, Chlf. Das Nitrat bildet langgestreckte, sechsseitige Platten, aus h. W., zers. sich bei 150° unter Aufbrausen, sll. in h. W., zll. in h. A.; das Phosphorwolframat bildet prismatische Nadelchen, ll. in w. W., das Na-Salz Platten, das Cu-Salz, das man aus der ziemlich konz. Lsg. des Na-Salzes mit Kupfersulfatlsg. erhält, blaue, vierseitige Stäbchen, aus dessen Mutterlauge beim Versetzen mit NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. eine smaragdgrün gefärbte, in sechsseitigen Krystallen krystallisierende Cu-Verb. ausfällt.

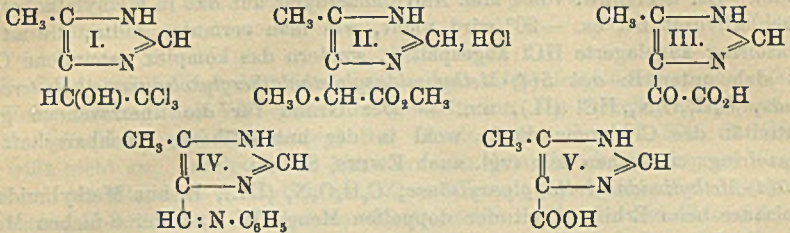
5(4)-Methylimidazol-4(5)-chloressigsäure, $C_6H_7O_5N_2Cl$, B. aus Methylimidazol-glykolsäuremethylesterchlorhydrat in der 15-fachen Menge Acetylchlorid mit PCl_5 (etwas mehr als 1 Mol) unter Eiskühlung und Verseifung des entstandenen Esterchlorhydrats, $C_7H_9O_5N_2Cl \cdot HCl$ (gekrenzte Nadeln und krystallinische Wäzchen, aus salzsäurehaltigem Methylalkohol + Ä., sintert bei 165° u. verschäumt bei 167°), mit bei 0° gesättigter, wss. HCl im Rohr bei Zimmertemp. als Chlorhydrat, $C_6H_7O_5N_2Cl \cdot HCl$; vierseitige, rhombische Platten, aus h., rauch. HCl, zeigen bei

190° leichte Gelbfärbung und zers. sich bei 204° unter langsamem Aufquellen zu einem voluminösen, bellbraunen Schaum. — Sowohl im Esterchlorhydrat wie in dem salzsauren Salz der Säure ist mit den üblichen Reagenzien ein Unterschied zwischen dem ionisierten und dem in der Seitenkette gebundenen Chlor nicht nachweisbar; beim Lösen in W. und Fällen mit AgNO_3 wird das gesamte Chlor als AgCl niedergeschlagen. Beim Eindampfen der wss. Lsg. des Chlorhydrats der S. wird quantitativ durch Hydrolyse das salzsaure Salz der Oxyssäure vom F. 185° gebildet. Bei der Einw. von 1 Mol. Natriummethylat auf das in Methylalkohol gel. Esterchlorhydrat bei ca. -20° wird nicht, wie man vermuten sollte, die an den Imidazolring angelagerte HCl abgespalten, sondern das komplex gebundene Chlor setzt sich unter B. des 5(4)-Methylimidazolmethylätherglykolsäuremethylsterchlorhydrats, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2, \text{HCl}$ (II.), um. — Der Grund für die überraschend große Reaktivität des Cl-Atoms dürfte wohl in der unmittelbaren Nachbarschaft des Imidazolrings zu suchen sein (vgl. auch EWINS, S. 144).

5(4)-Methylimidazol-4(5)-glyoxylsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$ (III.), B. aus Methylimidazolglykolsäure beim Erhitzen mit der doppelten Menge W. und der 8-fachen Menge HNO_3 (D. 1,4) auf dem Wasserbade als Nitrat neben dem Nitrat der 5(4)-Methylimidazol-4(5)-carbonsäure (s. u.). Die Trennung dieser beiden Nitrats bewerkstelligt man durch Kochen mit 90%ig. A., wobei das Nitrat der Ketosäure, die nur sehr schwach basischen Charakter zeigt, hydrolysiert wird, und die freie Säure ausfällt, während das andere Nitrat in Lsg. bleibt. Die Ketosäure bräunt sich leicht bei 230°, zers. sich langsam von 240° an, verschäumt bei 259° zu einer voluminösen, schwarzen M. und bildet aus W. Stäbchen und Nadeln, zwl. in k. W., gut l. in w. W., fast unl. in A. und Methylalkohol, unl. in Ä., Essigester und Chlf. In der wss. Lsg. der freien S., wie auch in der des Nitrats entsteht mit Eisensulfatlg. eine hitzebeständige Violettfärbung, die auf Zusatz von H_2SO_4 oder HCl wieder verschwindet. Das Na-Salz bildet vierseitige Platten mit abgeschrägten Ecken, das Nitrat, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$, kantige Spieße, die bei 174° eine leichte Verschleierung zeigen; oberhalb 200° nimmt die Zers. zu, und bei 235° quillt die M. zu einem voluminösen, schwarzen Schaum auf; die HNO_3 -Rk. mit Ferrosulfat und konz. H_2SO_4 tritt auffallend schwach ein, die Brucinrk. ist deutlich. Das Chlorhydrat der S., $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2, \text{HCl}$, bildet 6-seitige Platten aus w., konz. HCl , bräunt sich bei 235° und zers. sich bei 242°, es wird beim Kochen mit W. und A. unter Auscheidung der freien S. hydrolysiert. Das Oxim der Ketosäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$, bildet aus wenig NH_3 + Eiseigsäure Nadeln, sintert bei 225° und zers. sich bei 228° unter plötzlichem Aufbrausen, wl. in sd. W., A., ll. in Alkalien u. SS. Das Na-Salz des Oxims bildet aus w. W. flache Nadeln und verschäumt bei ziemlich raschem Erhitzen bei ca. 210°. Beim Kochen des Na-Salzes der Ketosäure mit Aluminiumamalgam in 50%ig. wss.-alkoh. Lsg. erfolgte Reduktion zu der Oxyssäure. — Beim Erhitzen der Ketosäure III. mit der 8-fachen Menge Anilin auf dem Wasserbade entsteht unter Abspaltung von CO_2 , die SCHIFFsche Base IV., das Anil des 5(4)-Methylimidazol-4(5)-formaldehyds, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$, Nadeln, aus W., Platten, aus A., zers. sich leicht bei 210° und schm. bei 224°; wl. in w. W. unter teilweiser Zers., nicht ll. in h. A., etwas leichter in Methylalkohol, swl. in Bzl. und Chlf., ll. in verd. HCl .

5(4)-Methylimidazol-4(5)-carbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$ (V.), B. als Hauptprod. aus Methylimidazolglykolsäure mit der 5-fachen Menge konz. HNO_3 (D. 1,4) bei Siedetemp. und Zers. des Nitrats mit NaOH ; über ihre B. mit verd. HNO_3 s. o.; die S. bildet aus W. verfilzte Nadeln, sie zers. sich bei 223° unter starkem Aufbrausen; bei 200° im Vakuum sublimiert sie in Form von flachen Nadeln, bei 220° wird aus der Verb. CO_2 abgespalten unter B. von 5(4)-Methylimidazol; die S. ist wl. in k. W., gut l. in h. W., weniger in w. A., Methylalkohol, wl. in Aceton, fast unl. in

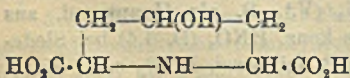
Ä., ll. in Mineralsäuren und Alkalien. Das Nitrat, $C_5H_7N_3O_3$, zers. sich bei 190° explosionsartig, das Kaliumsalz ist ll. in W. und A., F. gegen 238° unter Zers., das Chlorhydrat bildet 4- u. 6-seitige Platten, ll. in W., schwerer in absol. A., Blättchen, aus A. + Ä., F. 230° (Zers.), das Phosphorwolframat bildet aus h. W. 4-seitige Blättchen. Den Äthylester der S. (s. u.) erhält man aus dem K-Salz mit A. und JC_2H_5 im Rohr bei Wasserbadtemp.; das Cu-Salz, $(C_{10}H_{10}O_4N_4)Cu$, ist türkisblau und l. in viel W.



Um die Konstitution der vorstehend beschriebenen S. V. sicherzustellen, hat Vf. dieselbe auch auf synthetischem Wege dargestellt: Man erhält den 5(4)-Methylimidazol-4(5)-carbonsäureäthylester, $C_7H_{10}N_2O_2$, aus dem von GABRIEL und POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1142; C. 94. I. 1081) beschriebenen 5(4)-Methyl-2-thioimidazol-4(5)-carbonsäureäthylester durch Kochen mit 10%ig. HNO_3 und Zers. des Nitrats mit NH_3 . Der Ester bildet aus W. Stäbchen mit abgeschrägten Ecken, F. $205-206^\circ$, läßt sich im Vakuum unter sehr geringer Zers., aber sarker Sublimation destillieren. Swl. in k. W., zl. in h. W., l. in sd. A. ca. 1 : 12, gut l. in w. Essigester, wl. in Aceton, swl. in Ä. Er besitzt schwach basische und sehr schwach saure Eigenschaften, seine wss. und alkoh. Lsgg. zeigen auf Lackmuspapier keine Rk., er ist l. in Mineralsäuren u. in überschüssiger NaOH oder KOH, aber unl. in verd. Essigsäure u. in NH_3 . Er gibt beim Versetzen mit Diazobenzolsulfosäure nur eine sehr geringfügige Gelbfärbung, während alle anderen in dieser Arbeit beschriebenen Imidazolderivate mit diesem Reagens eine kräftige, blutrote Färbung zeigen. Das Na-Salz bildet Nadeln vom F. 240° nach vorherigem Sintern, beim Verreiben mit W. findet Hydrolyse und Abscheidung des freien Esters statt, das Nitrat, $C_7H_{11}N_3O_5$, bildet aus w., 10%ig. HNO_3 4-seitige Platten, F. 167° unter starker Gasentw., wl. in eiskaltem, zll. in w. W., das Chlorhydrat bildet langfaserige Krystalle, F. 183° unter geringer Gasentw., sl. in absol. A., wird daraus durch Ä. gefällt. — Durch mehrstündiges Kochen mit konz. HCl wird der Ester verseift. Die resultierende S. erwies sich als völlig identisch mit der durch Abbau des Prod. I. erhaltenen S. V., das Chlorhydrat, $C_5H_6N_2O_2 \cdot HCl$, zeigte den Zersetzungspunkt 234° , die freie S. 224° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 509—26. 24/2. [10/2.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

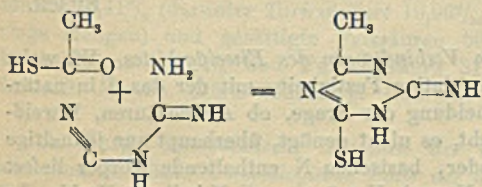
Bruno Emmert und August Herterich, Über die elektrolytische Reduktion von Chelidamsäure zu 4-Oxypiperidin-2,6-dicarbonsäure. Die 4-Oxypiperidin-2,6-dicarbonsäure (s. Formel) entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Chelidamsäure

in natronalkal. Lsg. an Bleikathoden bei 25 bis 30° und unter Benutzung einer 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. als Anodenflüssigkeit. Stromstärke 48 Amp., entsprechend einer Stromdichte von 11 Amp. pro qdm. Stabförmige Krystalle aus A., zers. sich oberhalb 240° unter Abspaltung von CO_2 ; zieht an der Luft W. an; sl. in W. mit saurer Rk., zwl. in A. — $C_7H_{11}O_4N \cdot HCl$. Prismatische Krystalle, Nadeln aus A., sl. in W. mit saurer Rk.,



ll. in h. A., bräunt sich bei 160°, zers. sich bei 230°. — *Diäthylester*, $C_{11}H_{19}O_5N$. Aus dem salzsauren Salz der Säure in absol. A. mittels HCl-Gas auf dem Wasserbade. Fast farbloses, dickflüssiges Öl, Kp_{15} 208°; sl. in W. mit alkal. Rk. — $C_{11}H_{19}O_5N \cdot HCl$. Prismatische, sehr hygroskopische Krystalle aus HCl-haltigem A. + Ä.; wird bei ca. 150° zähflüssig, zers. sich bei 195°. — Der Vers., durch Erhitzen des salzsauren Esters mit Benzoylchlorid auf 150° das Benzoylderivat des Diäthylesters darzustellen, gibt einen krystallinischen Körper, der beständig langsam Benzoessäureäthylester vielleicht unter innerer Lactonbildung abspaltet. — *Dimethylester*, $C_9H_{15}O_5N$. Analog dem Diäthylester gewonnen. Dickes Öl, Kp_{15} 185 bis 187°. — $C_9H_{15}O_5N \cdot HCl$. Glasharte, sehr hygroskopische M., sintert bei 110° unter Blasenbildung zu einer klebrigen M. zusammen. — *Diamid*, $C_7H_{13}O_3N_3$. Bei 2-tägigem Stehen der bei 0° mit NH_3 gesättigten, alkoh. Lsg. der S. Krystallpulver aus W., F. 245° (Zers.), l. in 5 Tln. sd. und in ca. 20 Tln. k. W. mit alkal. Rk.; swl. in sd. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 661—65. 9/3. [21/2.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Ostrogovich, *Einwirkung von Thioessigsäure auf Cyanguanidin*. (Synthese von Methyliminothiotriazin, $C_4H_6N_4S$.) In Verfolg seiner Arbeiten über die Derivate des Triazins (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 249; C. 1911. I. 1350), berichtet Vf. über die Synthese von Methyliminothiotriazin, das erste bekannt gewordene Thioalkyltriazin. Irgendwelche Zwischenprodd. ließen sich nicht fassen, so daß für die Synthese der neuen Verb. vorläufig nebenstehende Bildungsgleichung angenommen werden muß.



Experimenteller Teil. Cyanguanidin, gut getrocknet und gepulvert, wird mit einer Mischung von Thioessigsäure und trockenem Essigäther unter Rückfluß gelinde auf dem Wasserbade bis zur Lsg. erwärmt. Beim Steigern der Temp. bis zum Sieden der Fl. entweicht plötzlich H_2S . Die gelbe Lsg. färbt sich unter Trübung dunkler, und es fällt ein krystallinischer Nd. aus. Unter häufigem Schütteln wird bis zum Auflösen der H_2S -Entw. erwärmt, dann abkühlen. Krystalle abfiltrieren. Durch Dest. der Mutterlauge unter vermindertem Druck wird eine weitere Krystallisation erhalten. Ausbeute 93% der Theorie. Die Krystalle werden in verd. NH_3 gel., die Lsg. durch Tierkohle entfärbt u. fraktioniert mit Essigsäure fällen. Weiße, kleine Krystalle, welche beim Erhitzen auf dem Pt-Blech unter Rücklassung von Kohle verbrennen. Swl. in k. W., wl. in sd. W., aus dem es beim Erkalten in farblosen, glänzenden, kleinen Prismen ausfällt. L. in verd. Mineralsäuren u. Alkalien in der Kälte. Ll. in verd. NH_3 zum Unterschied von Methyliminooxytriazin. Die alkal. Lsgg. sind vollständig fällbar durch Essigsäure und CO_2 . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 213—17. 4/2.) GRIMME.

H. C. Biddle, *Über die Umlagerung von Cinchonin und Chinin in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin*. Die in der Arbeit von RABE u. Mc MILLAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3308; C. 1911. I. 235) mitgeteilte Beobachtung über Stärke und Wrkg. von SS. u. Geschwindigkeit der Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin ist vor diesen von dem Vf. vorliegender Arbeit gemacht und in einer Mitteilung der 42. allg. Versammlung der Americ. Chem. Soc. zu San Francisco am 15/7. 1910 vorgelegt worden. — In vorliegender Mitteilung gibt Vf. einen kurzen Auszug der bedeutenderen Resultate seiner zum Teil unter Mitarbeit von T. B. Kelly O. L. Brauer ausgeführten Unters.

Cinchonin und Chinin erleiden beim Erhitzen auf 95—98° in wss. Lsg. in Gestalt ihrer Salze, mit oder ohne Überschuß von SS., eine Umlagerung in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin. Die Geschwindigkeit der Umlagerung steigt, wenn die Dissoziationskonstanten der angewandten SS. sich vermindern; dieses gilt sowohl für die Wrkg. auf monosaure Salze, wie auch für das freie Cinchonin. Bei Anwendung eines Überschusses von SS. wie HCl z. B., kann die Geschwindigkeit der Umlagerung sich so vermindern, daß, auch nach Erhitzen während 48 Stdn., bei 95—98° kein Cincho-, bezw. Chinotoxin zu finden ist. Andererseits erfährt beim Erhitzen mit SS., wie Essigsäure und Propionsäure, die Geschwindigkeit der Umlagerung eine solche Erhöhung, daß in demselben Zeitraum fast eine quantitative Umlagerung stattfinden kann. Eine ähnliche Umlagerung erfahren die Salze dieser Alkaloide, nur mit verminderter Umlagerungsgeschwindigkeit, bei 36°. Im Sonnenlicht bei gewöhnlichen Temp. erleiden die Salzlsgg. von Cinchonin und Chinin Veränderungen ähnlich denen, die bei höheren Temp. stattfinden. In diesem Falle, wie in den vorigen, bilden das Cinchotoxin u. das Chinotoxin viel Harz, das die Lsg. tiefbraun färbt. Die Umstände, unter welchen Cinchotoxin u. Chinotoxin sich darstellen lassen, ermöglichen sicher die B. dieser giftigen Substanzen im menschlichen Körper, während der Verwendung jener als Heilmittel, und sie gestatten somit eine verständliche Begründung der Fälle der sogenannten *Chininvergiftung*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 526—28. 24/2. [1/2.] California. Org.-chem. Lab. der Univ.)

BUSCH.

Herm. Pauly, *Zur Jodierung von Verbindungen des Eiweißgebietes*. Vf. weist darauf hin, daß im Hinblick auf die relative Festigkeit, mit der das J in natürlichen Jodproteinen haftet, zur Entscheidung der Frage, ob Aminosäuren, Eiweißkörper usw. J binden können oder nicht, es nicht genügt, überhaupt nur jodhaltige Prodd. erhalten zu haben. Wohl jeder, basischen N enthaltende Körper liefert farbige, perjodidartige und, wenn der N noch H trägt, auch N-jodierte Verbb. In allen diesen ist aber das J mehr oder weniger lose gebunden. Als äußere Kriterien festgebundenen J betrachtet Vf., daß die jodierten Prodd. 1. in frisch dargestelltem Zustande rein weiß sind, und 2. daß sie bei kürzerer Einw. von k., verd., schwefeliger S. ihr J nicht verlieren. — Die Darst. brauner, amorpher Prodd. aus J und Tryptophan, die NEUBERG (vgl. Biochem. Ztschr. 6. 276; C. 1907. II. 1915) *Jodtryptophane* nennt, ist somit für die Frage des Jodbindungsvermögens des Tryptophans nicht entscheidend. (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 291—92. 18/1. 1912. [28/11. 1911.])

BUSCH.

Physiologische Chemie.

M. A. Pawlenko, *Ein neues Analogon des Cocosöles*. Die Samen der Ulme enthalten bis zu 26,1% grünlichgelbes, angenehm süßlich schmeckendes Öl, das nach seinen Konstanten zur Cocosölgruppe gehört: D.²⁰ 0,9559, E. 3,5°, F. 5,7°, SZ. 5,57, VZ. 277,3, HEHNERsche Zahl 75,45, REICHERT-MEISZLSche Zahl 3,75, Jodz. zahl 32,2. Die chemische Analyse ergab 50,2% *Caprinsäure*, Ölsäure, Buttersäure u. eine S., deren Konstanten denen der Hadoleinsäure sehr nahe stehen, außerdem 14,82% Glycerin. Die Samenschalen enthielten 2% festes, gelbes Fett vom F. 59,5°, VZ. 187. Als technische Verwendungsmöglichkeiten für das Ulmensamenöl kommen folgende in Betracht: 1. Speiseöl wegen des angenehmen Geschmackes. Das niedrige Mol.-Gew. verspricht eine gute Verdaulichkeit. — 2. Seifensiederei. Die Seife schäumt sehr leicht, löst sich in k. gesättigter NaCl-Lsg. vollständig auf, scheidet sich beim Erwärmen auf 78° quantitativ als feste Kernseife aus. —

3. Glyceringewinnung wegen des hohen Gehaltes daran. — 4. Caprinsäuregewinnung. — Das Extraktionsgut enthält 7,9% Stickstoff. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 43—44. März.) GRIMME.

Clemens Grimme, *Über das Fett von Picramnia Lindeniana*. *Picramnia Lindeniana* Tulasne ist ein mittelgroßer Baum in den Wäldern Guatemalas, zur Familie der Therebinthaceen gehörend. Vf. gibt ausführliche botanische Beschreibung des Baumes, seiner Früchte u. Samen. Die letzteren enthalten an Rohnährstoffen: W. 10,25%, Asche 5,83%, Protein 12,87%, Fett 39,00%, stickstofffreie Extraktstoffe 18,11%, Rohfaser 13,94%. Das durch Extraktion mit Ä. isolierte Fett ist gelbbraun gefärbt, ziemlich hart und zeigt körnig-krystallinische Struktur. Der Geruch ist aromatisch, erinnert etwas an Kakao, der Geschmack ist angenehm mild. An physikalischen u. chemischen Konstanten wurden ermittelt: D.²⁰ 0,8880, D.¹⁵ 0,9125, F. 40—41°, E. 36—37°, Brechungsindex 1,4608 (50°), SZ. 3,34 = 1,68%, freie Ölsäure, VZ. 192,7, EZ. 189,4, Jodzahl (WIJS) 56,8, Fettsäuren 93,32%, Glycerin 10,11%, Unverseifbares 1,08%. Die Fettsäuren sind schön krystallinisch u. gelb gefärbt, sie ergaben bei der Analyse nachstehende Werte: F. 43—44°, E. 39°, Brechungsindex 1,4572 (50°), Neutralisationszahl 192,1, Jodzahl (WIJS) 59,2, mittleres Mol.-Gew. 296,7. Die chemische Analyse der Rohfettsäuren ergab nach näher beschriebem Verf. folgende Bestandteile: Phytosterin 1,08%, ungesättigte Fettsäuren 41,41% (darunter *Taririnsäure* 19,96%, Ölsäure 20,90%, Linolensäure (?) geringe Mengen) und gesättigte Fettsäuren 56,82% (darunter Stearinsäure 2,72%, Myristinsäure 21,06% und Palmitinsäure 31,52%). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 51—55. März. Hamburg. Lab. für Warenkunde der Botan. Staatsinst.) GRIMME.

A. Berg, *Enzymatische Tätigkeit der verschiedenen Organe von Ecballium elaterium* A. Rich. *Physiologische Rolle des die Samen umgebenden Fruchtfleisches*. Die verschiedenen Organe der genannten Pflanze enthalten 3 Enzyme, die *Elaterase*, welche das Glucosid Elaterid in Glucose und Elaterin spaltet, eine maltasefreie Amylase u. eine Protease, welche Eiweiß peptonisiert und Milch koaguliert. Die *Elaterase* wird bereits durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 60° zerstört. Die Amylase und Protease sind widerstandsfähiger, und zur Zerstörung der Protease bedarf es einer Temp. von 75°. Die *Elaterase* und Amylase werden von dem Elaterinniederschlag, welcher sich in den Säften der verschiedenen Organe bildet, nicht mit niedergelassen, dagegen geht die Protease mit in den Nd. über. Die Amylase gleicht mehr den amyolytischen Enzymen des Milchsaftes von *Broussonetia papyrifera* L. und von *Ficus Carica* L., als den tierischen Amylasen, insbesondere derjenigen des Speichels. Die Protease gehört zu der Gruppe der Labfermente der gekochten Milch. Die am stärksten grün gefärbten Teile der Pflanze, das Pericarp, der Blatttrand und der Blattstiel, enthalten den größten Teil der Amylase; das Pericarp ist das amylasereichste Organ, solange die Samen noch unreif sind, während später der Blatttrand die erste Stelle unter den amylosehaltigen Organen einnimmt. Pericarp und Fruchtfleisch enthalten fast die Gesamtmenge an *Elaterase*, während der Blatttrand nahezu frei davon ist. Pericarp und Fruchtfleisch stehen in bezug auf Proteasegehalt gleichfalls an erster Stelle, doch steht ihnen der Blatttrand nicht sehr nach.

Das Vorherrschen der Protease u. *Elaterase* im Fruchtfleisch und der geringe Gehalt desselben an Amylase, sowie die Ggw. von Eiweißstoffen und Elaterid in dem Fruchtfleisch machen dasselbe zu einem vorzüglichen Nährboden für die Samen und weisen der *Elaterase* eine sehr wichtige Rolle bei der B. der für die Samen assimilierbaren Zucker zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 370—72. [5/2.*])

DÖSTERBEHN.

Luigi Bernardini, *Über die chemische Zusammensetzung des Reisembryos*. Der Reisembryo ist außerordentlich reich an Phosphorverb. Der größte Teil derselben findet sich als Phytinphosphor, an zweiter Stelle steht Nucleinphosphor. Beim Reiskorn überwiegt letzterer den ersteren. Die Best. des organischen Phosphors aus den verschiedenen Verb. u. des anorganischen Phosphors erfolgte nach einer früher veröffentlichten Methode des Vf. (vgl. BERNADINI und CHIARULLI, Staz. sperim. agrar. ital. 42. 97; C. 1909. I. 1249). Nachstehende Tabelle bringt die erhaltenen Werte für Reisembryo und Reiskorn:

P ₂ O ₅	Embryo		Korn	
	% in der Trocken-substanz	% d. Gesamt-phosphor-säure	% in der Trocken-substanz	% d. Gesamt-phosphor-säure
Lecithin	0,04	0,64	0,003	0,35
Lecithidin	0,22	3,54	0,018	1,86
Phytin	5,14	82,90	0,436	45,86
Anorganisch	0,04	0,64	Spuren	—
Nuclein	0,76	12,28	0,502	52,61
Total	6,20	100,00	0,950	100,00

Die Analyse der Asche des Embryos ergab in %:

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
0,250	0,060	Spuren	0,279	1,389	1,691	Spuren.

Eine dritte Tabelle bringt einen Vergleich der Zus. des Embryos im Vergleich mit Aleuronkörnern der Rottanne, der Sonnenblume und des Hanfes:

%	Reisembryo (fettfrei)	Aleuronkörner von		
		Rottanne	Sonnenblume	Hanf
Stickstoff	7,32	12,97	10,22	12,88
Phosphor	3,65	2,67	2,78	3,83
SiO ₂	0,32	0,35	0,24	0,36
Fe ₂ O ₃	0,08	0,09	0,05	0,02
MnO	Spuren	0,25	Spuren	Spuren
CaO	0,37	0,37	0,32	0,27
MgO	1,90	1,25	1,46	1,67
K ₂ O	2,30	2,50	2,29	2,71

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 283—89. 18/2. Portici. Landw.-chem. Lab. der Landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

Arthur Henry Salway, *Die Prüfung der Calabarbohnen auf Alkaloide*. Bei der chemischen Unters. der Calabarbohnen (S. 503) ergab sich ein erheblicher Unterschied zwischen dem nach der Vorschrift der U. S. Pharmacopoeia bestimmten *Alkaloidgehalt* und der Menge des schließlich isolierten Alkaloids, der dadurch entsteht, daß das schwach phenolische Physostigmin der alkal. Lsg. nicht leicht durch Ä. zu entziehen ist. Die officinelle Methode ist dahin abzuändern, daß die mit Na₂CO₃ alkal. gemachte Lsg. der Alkaloide 10-mal mit Ä. auszuziehen ist. (Amer. Journ. Pharm. 84. 49—51. Februar. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

Paul Delava, *Über das Drehvermögen der Eiweißsubstanzen des Hundeblutserums*. Durch fraktionierte Sättigung mit NH_4 -Sulfat wurden aus Blutserum vom Hunde das Paraglobulin und das Albumin isoliert. Bestst. des Drehvermögens ergaben für das Paraglobulin $\alpha_D = -47,84^\circ$, für das Serumalbumin $\alpha_D = -54,41^\circ$. Das Serumalbumin des Hundebluts ist demnach von dem Serumalbumin des Rindes, Pferdes u. Kaninchens optisch nicht zu unterscheiden. — Aus 100 cem Blutsrum wurden 6,25 g Eiweißstoffe gewonnen, und zwar waren darin enthalten 3 g Paraglobulin u. 3,25 g Albumin. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 35—40. 1/3. [6/1.*] Lüttich. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

A. Zimmermann, *Die beschleunigende Wirkung von Salzsäure auf die stärkebildenden Eigenschaften von Pankreatin und Malz*. Geringe Mengen von HCl ($\frac{1}{10}\%$) beeinflussen die stärkebildenden Eigenschaften von Pankreatin u. Malz außerordentlich stark. Ein Teil Pankreatin, der 25 Teile Getreidestärke umwandelt, kann durch geringe Mengen HCl so verstärkt werden, daß 125 Teile Getreidestärke und 250 g Kartoffelstärke in 5 Min. umgewandelt werden können. Malzinfusion gibt eine Säuregärung, die gebildeten SS. beschleunigen die Einw. von Malz auf Stärke. Die Untersuchungsergebnisse sind in mehreren Tabellen ausführlich zusammengestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 823—26. Nov. [28/8.] 1911. Chicago. Lab. Digestive Ferments Co.) STEINHORST.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Euler und Andor Fodor, *Über ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung*. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 16. 1—13. 10/8. [12/4.] 1911. — C. 1911. II. 1875.) KEMPE.

Diana Bruschi, *Enzymatische Wirkung einiger auf Früchten parasitierender Pilze*. Vf. hat die enzymatische Wrkg. von *Fusarium niveum* Atk., *Fusarium lycopersici* (= *F. Solani* Mart.?) und *Monilia cinerea* Pers. näher studiert. Die Anordnung des Vers. war wie folgt: Der Pilz wurde in Reinkultur auf Nährgelatine mit Zusatz von Extrakt der betreffenden Wirtspflanze gezogen. Wenn das ganze Substrat überwuchert war, wurde die M. mit dem 5-fachen Volumen W. verrieben und die Mischung mit so viel Thymol versetzt, daß jedes Wachstum abgetötet war. Nach zweitägigem Stehen bei 30° wurde ein Teil der Mischung durch Ton abfiltriert, und der keimfreie Extrakt auf Scheiben der betreffenden Frucht verteilt und bei 30° aufbewahrt. Der restierende, nicht filtrierte Extrakt wurde teils mit Fruchtbrei gemischt, teils ohne Zusatz verarbeitet. Bestimmt wurde Gesamtsäure, reduzierender Zucker nach der Klärung nach ALLIHN, nicht reduzierender Zucker durch 20 Minuten lange Hydrolyse mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bei 75° , Gesamtstickstoff nach KJELDAHL-GUNNING und Proteinstickstoff nach BARNSTEIN. Aus 'den Verss., die durch mehrere Tabellen erläutert sind, ergibt sich folgendes: Die toxische Wrkg. der Pilzextrakte auf die lebende Zelle ist unabhängig vom Gehalt an S. Kein Pilz enthält Cellulase, alle drei enthalten ein proteolytisches Enzym, *Fusarium niveum* und *Monilia cinerea* enthalten Pektinase, bei *Fusarium lycopersici* gelang der Nachweis derselben nicht einwandfrei. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 225—30. 4/2. 298—304. 18/2. Rom. Stat. für Pflanzenpathologie.) GRIMME.

Gabriel Bertrand, *Über die Hauptrolle des Mangans bei der Bildung von Conidien des Aspergillus niger*. (Vgl. BERTRAND und JAVILLIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1337; C. 1911. II. 155, und JAVILLIER u. SAUTON, S. 434.) Es

ist dem Vf. gelungen, alle für den *Aspergillus niger* notwendigen Nährstoffe noch weitgehender zu reinigen, als dies bisher möglich war, und unter Bedingungen zu arbeiten, wo der Einfluß des Mn auf die Entw. des Pilzes mit größter Schärfe verfolgt werden konnte. Es ließ sich jetzt feststellen, daß in Ggw. der üblichen Fe- und Zn-Mengen ($\frac{1}{100\,000}$), aber bei Abwesenheit von Mn keine Conidienbildung erfolgt, u. die Kolonien voneinander getrennt und weiß bleiben. Auf Zusatz einer Spur von Mn entsteht dagegen in Ggw. von Fe und Zn ein schönes Mycelium, dessen schwarze, sammetartige Oberfläche ein wahrer Teppich von Conidiophoren ist. — Das Fe, Mn, Zn und ohne Zweifel auch die übrigen Nährstoffe des *Aspergillus* wirken miteinander auf das Wachstum des Pilzes und die B. der Conidien. Fehlt eines dieser Elemente, oder ist es in zu geringer Menge vorhanden, so entwickelt sich der Pilz kaum. Ist der Mn-Gehalt des Myceliums zu gering, so bleibt dasselbe, gleichgültig in welchem Entwicklungsstadium es sich befindet, steril, während es sich in Ggw. einer genügenden Menge von Mn mit Conidien bedeckt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 381—83. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

M. Javillier, *Einfluß der Entziehung des Zinks aus dem Kulturmedium des Aspergillus niger auf die Ausscheidung der Sucrase durch diesen Schimmelpilz.* (Vgl. JAVILLIER und SAUTON, S. 434.) Die Verss. des Vf. ergaben, daß der *Aspergillus niger*, wenn ihm das Zn entzogen wird, keine Sucrase in seine Kulturf. oder, wenn die letztere durch destilliertes W. ersetzt worden ist, in dieses austreten läßt. Indessen scheiden die Zellen genug Sucrase aus, um die ihnen dargebotene Saccharose rasch invertieren zu können, jedoch ist die ausgeschiedene Sucrasemenge, bezogen auf die Gewichtseinheit des Myceliums, beträchtlich geringer, als in Ggw. von Zn, auch verschwindet das Enzym rascher aus dem Mycelium. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 383—86. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

A. Osterwalder, *Über die Bildung flüchtiger Säure durch die Hefe nach der Gärung bei Luftzutritt.* Nach der Gärung der Reinhefe bei Luftzutritt beginnt auf und in dem Bodensatz erneutes Wachstum der Hefe, wobei flockige oder glatte Schichten neuer Hefe auf dem Bodensatz oder neben demselben sich bilden. Unter den gleichen Umständen können im Verlauf von ca. 4—5 Monaten bei Zimmertemp. in kleineren Gefäßen in Obst- und Traubenwein bis ca. 1,8% flüchtige S. (als Essigsäure berechnet) gebildet werden. Ein kleiner Teil der flüchtigen S. entsteht während der Gärung, der größere nach derselben. Die B. der flüchtigen S. nach der Gärung rührt nicht etwa von einer einfachen Oxydation des A. her, sondern hängt von der Heferasse ab, wobei die Möglichkeit nicht ausgeschlossen bleibt, daß einzelne Heferasen den A. mittels Oxydasen zu flüchtiger S. zu oxydieren vermögen. Die Erscheinung hängt nicht mit der Haut- oder Heferingbildung zusammen; sehr wahrscheinlich spielt auch der nach der Gärung der Obst- und Traubenweine verbleibende Zuckerrest (sofern es sich überhaupt um solchen und nicht nur um sonstige die FEHLINGSche Lsg. reduzierende Stoffe handelt) hierbei keine Rolle.

Da die B. der flüchtigen S. nach der Gärung mit der B. neuer Hefe auf dem Bodensatz zusammenfällt, so muß man in diesen nach der Gärung entstandenen neuen Hefebildungen auf dem Bodensatz die Ursache der Säurebildung suchen. Ein Abbau nicht flüchtiger S. kann hierbei nicht in Betracht fallen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 481—98. 6/2. 1912 [23/11. 1911]. Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Abtlg. f. Bakteriologie u. Gärungsphysiol.) PROSKAUER.

M. Beniasch, *Die Säureagglutination der Bakterien.* Das Zusetzen von S. zur Bakteriensuspension unter bestimmten Bedingungen führt zur Agglutination der in

der Suspension enthaltenen Bakterien. Weder die S. als solche, noch das Anion der S. spielt irgendwelche Rolle im Prozeß der Säureagglutination; die letztere hängt ausschließlich von den H-Ionen ab. Die Säureagglutination der Bakterien tritt nur in den Grenzen bestimmter H-Ionenkonzentrationen in der Bakteriensuspension ein. Die der Agglutinationszone entsprechenden Grenzen der H-Ionenkonzentration sind für die verschiedenen Bakterienarten verschieden. Bei bestimmter H-Ionenkonzentration, die für die verschiedenen Bakterienarten verschieden u. für dieselbe Bakterienart die gleiche ist, erreicht die Agglutination ihr Optimum. Die Abhängigkeit der Säureagglutination der Bakterien von den H-Ionen der S. stellt diesen Vorgang im Sinne des Mechanismus auf eine Stufe mit der Koagulation von amphoteren Kolloiden mit überwiegend elektronegativem Charakter und insbesondere von Eiweißkörpern unter dem Einfluß von SS. Dank dem Umstande, daß die Säureagglutination einer jeden gegebenen Bakterienart bei bestimmten H-Ionenkonzentrationen in der Bakteriensuspension eintritt, u. daß das $[H^+]$ -Optimum für eine jede gegebene Bakterienart eine mit einer genügenden Sicherheit feststellbare, konstante Größe darstellt, kann die *Methode der Säureagglutination in vielen Fällen zur Differentialdiagnostik der Bakterien* dienen, namentlich zu derjenigen der Coligruppe, wo es mit Hilfe der Best. der Größe des $[H^+]$ -Optimums gelingt, nicht nur verschiedene zu der genannten Gruppe gehörende Bakterienarten, sondern auch verschiedene Untergruppen einer und derselben Art zu unterscheiden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. 12. 268—315. 31/1. 1912 [15/10. 1911]. Kiew. Bakteriolog. Lab. d. städt. Krankenh. Am Urban in Berlin.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Rouquette, *Sterilisation der Trinkwässer durch Einwirkung von ozonisiertem Sauerstoff und Chlorverbindungen in nascierendem Zustande*. Die wirksamste Sterilisation des Trinkwassers wird nach den Beobachtungen des Vf. erreicht, wenn man gleichzeitig Natriumperanhydrosulfat, $Na_2S_2O_8$, und Natriumperoxychlorid, Na_2O_2Cl , im Verhältnis von 1:10 auf das W. einwirken läßt. Das Natriumperanhydrosulfat erhält man durch Umsetzung von $NaHSO_4$ mit H_2O_2 in konz. Lsg.; es ist in schwach saurer Lsg. beständig. Das Natriumperoxychlorid entsteht durch doppelte Umsetzung von Na_2SO_4 mit Calciumhypochlorit unter Abscheidung von $CaSO_4$; es ist in schwach alkal. Lsg. beständig. Ein Teil Reagens reicht für 1 bis 5000000 Teile W. aus, je nach dem Grade der Verunreinigung des W. Das Reagens ist also bedeutend wirksamer als $NaOCl$. Das Verf. ist auch bei einem trüben W. ohne vorherige Filtration anwendbar. Bei richtig geleitetem Prozeß ist nach stattgefundener Sterilisation in dem W. weder Cl , noch HCl , noch S oder H_2SO_4 in freiem Zustande vorhanden. Es tritt lediglich eine kaum nennenswerte Vermehrung von $NaCl$ und Na_2SO_4 ein; eine Fällung von unl. Substanzen erfolgt nicht, ebenso ist weder eine Färbung, noch ein Geruch oder Geschmack wahrzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 447—50. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

A. Trillat, *Einwirkung der fauligen Gase auf die Milchsäuremikroben*. (Vgl. S. 736.) Bei Fortsetzung seiner Verss. mit Milchsäuremikroben stellte Vf. fest, daß auch auf diese Mikroben Luft, welche mit faulenden Substanzen, wie Gartenerde etc. in Berührung gewesen ist, konservierend, bezw. aktivierend wirkt, daß aber eine längere Einw. einer derartigen Atmosphäre, wie dies auch bei den pathogenen Mikroben der Fall war, die gegenteilige Wrkg. zur Folge hat. Die erwähnte günstige Wrkg. der mit faulenden Substanzen in Berührung gewesenen Luft rührt nicht von ihrem Gehalt an CO_2 und NH_3 her. NH_3 besitzt in Mengen von

1:1000000000 eine schwach konservierende Wrkg., die aber ins Gegenteil umschlägt, sobald der NH_3 -Gehalt so groß wird, daß das NH_3 durch einen Indicator nachgewiesen werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 372—74. [5/2.*])

DÜSTERBEHN.

F. S., *Giftigkeit von Benzol, Benzin und Terpentinöl*. Im Anschluß an WOLFF (Farbenzeitung 16. 2855; C. 1911. II. 1363) berichtet Vf. über praktische Erfahrungen über diesen Gegenstand. Die sogenannte „Terpentinkräuze“ wurde nicht durch Terpentinöl, sondern durch ein Schwerbenzin, das wahrscheinlich Benzol enthielt, hervorgerufen. Gegen Benzin war die Mehrzahl der Arbeiter unempfindlich; die schädlichste Wrkg. auf den Organismus zeigte Benzol. In Alkohol zwecks Vergällung gelöstes Kienöl rief Hautentzündungen hervor. (Farbenzeitung 17. 460 bis 462. 2/12. 1911.)

HÖHN.

L. E. Warren, *Eine Notiz über die giftigen Eigenschaften von Parthenocissus quinquefolia*. Ein nach dem Genuß der Beeren von Parthenocissus (Ampelopsis) quinquefolia eingetretener Todesfall dürfte auf Vergiftung durch Oxalsäure (POYNEER, DUFFIN, Chem. News 99. 99; C. 1909. I. 1024) zurückzuführen sein. (Amer. Journ. Pharm. 84. 51—53. Februar. [27/12.* 1911.] Vortrag vor der biologischen Sekt. der Amer. Chem. Soc. in Washington.)

FRANZ.

A. Reinsch, *Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1911*. (Sep. v. Vf., C. 1911. I. 1073.) Wurst wurde beanstandet wegen Färbung der Wursthülle, ferner wegen Verwendung von Stärkemehl (4,2% Mehl, Wassergehalt der Wurst 73,2%). Der Fettgehalt der in Altona entnommenen 1060 Milchproben betrug im Jahresmittel 3,09% (1910: 3,07%), der in Wandsbeck entnommenen 113 Proben 3,15% (1910: 3,28%). Im Monatsmittel wurde im März mit 2,84% die fettärmste, im Oktober mit 3,33% die fettreichste Milch angetroffen. Das Monatsmittel für die REICHERT-MEISZLSche Zahl der Butter (496 Proben im Jahr) war im Mai mit 30,20 am höchsten, im September mit 25,98 am niedrigsten. Butterfarbe für Margarinefabrikation enthielt 33% Mineralöl. Zur *Unters. von Butterfarbe* empfiehlt es sich bei Best. der VZ., das Öl mit SnCl_4 -Lsg. zu entfärben und dann mit PAe. auszuschütteln. In einem Falle konnte das völlige Verschwinden der ursprünglich vorhanden gewesen Sesamölk. bei einem Margarinekäse infolge weit vorgeschrittener Reifung (60,3 Säuregrad) festgestellt werden. Das Jahresmittel für den Keimgehalt des Altonaer Leitungswassers betrug 6 Keime für 1 cem W.; der Keimgehalt schwankte im Monatsmittel von 1,7 (März) bis 12,1 (Dezember) Keime für 1 cem W. Das Leitungswasser war 34 Tage völlig keimfrei gefunden worden; es enthielt im Jahre 1911 mg in 1 l (12 Analysen, jeden Monat eine): Abdampfrückstand 324,0—1072,0, Glühverlust 78,0—202,0, Cl 81,7—401,2, SO_3 38,4—85,7, HNO_3 einmal nicht nachweisbar, N_2O_5 und NH_3 nicht nachweisbar, SiO_2 1,5—9,2, CaO 59,8—105,0, MgO 18,9—58,0, Verbrauch an mg KMnO_4 auf 1 l 17,7—38,8, Härtegrade gefunden nach WARTHA 8,3—18,1. (Sep. v. Vf. 39 Seiten. Februar.)

RÜHLE.

A. Behre, *Die Ersatzstoffe im Lebensmittelverkehr*. Der Vf. bespricht die Schäden der Ersatzstoffe für Nahrungsmittel und die Stellungnahme der Kontrolle gegenüber diesen Ersatzmitteln. (Chem.-Ztg. 36. 245—46. 5/3. Chemnitz.) JUNG.

Olav Johann Olsen-Sopp, *Taette, die urnordische Dauermilch und verwandte Milchsorten, sowie ihre Bedeutung für die Volksernährung*. Taette ist eine stark milchsäure, etwas fadenziehende, CO_2 -reiche und etwas A. enthaltende Milchform, die früher über ganz Norwegen u. Schweden verbreitet u. im täglichen Gebrauch

war und zugleich die Ausgangsform bildet für die „Kellermilch“, ein Dauermilchpräparat, das früher ebenfalls in Norwegen angewendet wurde. Die „Kellermilch“ ist eine spezielle Kulturform, die durch den Zusatz von Taette früherer Zubereitung immer wieder erneuert wird, indem man frische euterwarme Milch auf ältere Taette gießt. Sie darf nicht mit verschiedenen krankhaften, fadenziehenden Milchformen verwechselt werden, so z. B. mit der sogen. „falschen Taette“. Sie hat nichts mit der schleimigen Milch zu tun, die mit Fettkraut, Schnecken oder in ähnlicher Weise hergestellt werden soll, obwohl durch Extrakt von Pinguicula auch eine schleimige Milch bereitet werden kann.

Die Taette ist das Prod. der Symbiose von wenigstens 3 Pilzarten, von denen die eine fadenziehende Milch bildet, Milch nicht koaguliert u. für sich allein nicht sonderlich S. erzeugt. Der hierfür in Betracht kommende Strobotacillus oder Streptococcus kann in mehreren Varietäten auftreten. Er spielt dabei die Rolle eines für die Wirksamkeit der anderen unentbehrlichen Symbionten, indem er Schimmel und andere für die Taetterzeugung nicht in Betracht kommende Pilze angreift. — Der andere Mikroorganismus (Lactobacillus) wächst in reinem Zustande in Milch nicht gut und ruft nur einen geringen Säuregrad hervor, wogegen er zusammen mit dem „neutralen“ Streptobacillus Milch zum Gerinnen bringen kann u. mehr Milchsäure bildet, als andere norwegische Lactobacillenarten. Er steht in dieser Beziehung auf gleicher Höhe, wie der Lactobacillus Bulgaricus; in der Symbiose mit dem neutralen Streptobacillus verdrängt er diesen nach längerer Zeit völlig. — Der 3. Symbiont im Taette sind Hefen, welche Milchzucker nur sehr wenig angreifen und für den Geschmack der Taette von Bedeutung sind. In der Symbiose mit den beiden vorher genannten Mikroben wird Milchzucker stark angegriffen. Die Hefearten wirken zugleich regulierend, indem sie die fadenziehend machende Wrkg. des Streptobacillus herbeiführen und durch die B. von A. und CO₂ dazu beitragen, das Erzeugnis haltbar zu machen. Fehlt einer dieser Mikroben, so bildet sich keine Taette.

In der „Kellermilch“ nehmen allmählich die beiden letztgenannten Symbionten gänzlich überhand, so daß sie schließlich allein übrig bleiben; vereinzelt bleibt in Reinkultur schließlich nur der Lactobacillus allein übrig, in anderen Fällen eine der Taettehefen. Die Taette steht auf gleicher Höhe wie die Milchpräparate Mazun, Leben, Gioddu, Yoghurt und Kefir. Sie braucht nur in mehrwöchentlichen Zwischenräumen erneuert zu werden, die Kellermilch nur einmal im Jahre. Mit frischer Milch bis zu 60° erhitzt, sondert sich aus Taette ein Käsestoff ab, der einen sauren genießbaren Käse liefert (den sog. „Kellerkäse“); mit Mehl

	Fett	D.	A. Gew.-%	Milchzucker	Milchsäure	Casein-Albumin	Asche	Trocken-substanz	W.
Naturmilch.	3,85	1,0334	—	4,94	—	3,55	0,07	12,72	87,28
n. Taette:									
Gjulem	3,15	1,0214	0,54	3,57	1,02	3,05	0,61	11,85	88,15
Neue Aaset.	3,60	1,0265	0,47	3,94	0,92	3,16	0,67	12,28	87,72
Örna	3,50	1,0214	0,49	3,49	1,08	3,06	0,63	11,83	88,17
Feiring	3,50	1,0144	0,31	3,93	1,14	2,96	0,67	11,93	88,07
Wollebäk	3,10	1,0288	0,27	4,02	1,03	2,16	0,67	10,88	89,12
Künstliche Taette:									
a) aus frischer Milch . .	3,30	1,0303	0,13	3,06	1,44	2,67	0,66	10,86	89,14
b) aus Molke	3,15	1,0289	0,20	—	0,91	—	—	—	—

vermengt, erhält man aus Taette einen guten Sauerteig, wobei der Lactobacillus und eine der Hefearten kräftig mehlvergärend wirken. Mit Würze vermengt, gibt sie ein ziemlich gutes Bier.

In obiger Tabelle wird die Zus. von n. Taettesorten im Vergleich mit der zu ihrer Bereitung verwendeten Milch in % wiedergegeben.

Der Gehalt an CO₂ in n. Taette schwankt zwischen 0,03—0,15.

Die „falsche Taette“ enthält als Hauptart den *Bac. carstilagineus*; sie macht Milch fast fest. Ferner findet sich in ihr der *Bac. fluorescens*, *Bac. lactis aerogenes*, ein langer Bacillus der Subtilisgruppe und ein anscheinend pathogener Streptobacillus; die falsche Taette ist gesundheitsschädlich. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 1—54. 17/2. Kap. [Norwegen].) PROSKAUER.

E. Garratt und A. W. Stewart, Über die Zusammensetzung einiger Milchpulver und Milchpräparate. Es werden technische Verff. zur Herst. von Milchpulver beschrieben, die Zus., der Brennwert u. der Nährwert verschiedener käuflicher Milch- und Nährpräparate angegeben, und es werden die einschlägigen analytischen Methoden besprochen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 420—27. Dez. 1911. London.) HENLE.

Albert Bruno, Entstellungen einer Formel. Vf. macht darauf aufmerksam, daß sonst sehr bräuchbare Berechnungsformeln oft durch Druckfehler so entstellt werden, daß ihre Benutzung die größten Fehler verursacht. Als Beweis ist die FLEISCHMANNsche Formel angeführt, welche die Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Fett und D. von Milch ausdrückt: Ist E die Trockensubstanz, B der Fettgehalt im Liter und D. das spez. Gewicht, so kann man aus zweien das dritte berechnen nach der Formel: $E = 1,2B + 2665 \frac{(D-1)}{D}$. In den verschiedensten Werken findet man als Entstellungen: Statt $1,2B$ $1 \times 2B$, der Koeffizient 2665 ist 2,665 geworden. An Beispielen ist der Berechnungsfehler erklärt. (Ann. des Falsifications 5. 70—71. Februar. Paris. Laboratoire Central de la Répression des Fraudes.) GRIMME.

A. Bonn, Anormale Butter. Bezugnehmend auf eine Schrift ELOIRES, welcher behauptet, daß Butter aus der Milch kranker oder erschöpfter Kühe Konstanten habe, welche eine Verfälschung mit Margarine vortäusche, berichtet Vf. über seine diesbezüglichen Unterr. In Betracht kommen Kühe mit Maul- und Klauenseuche und ermüdete oder entkräftete Tiere. Von ersteren standen zwei garantiert echte Butterproben zur Verfügung. Nachstehend die ermittelten Konstanten:

	I.	II.
Verseifungszahl	224,0	228,0
Lösliche, flüchtige Säuren	24,23	27,06
Lösliche, flüchtige Säuren nach REICHERT-MEISZL	26,65	29,76
Unlösliche, flüchtige Säuren	2,36	2,38
Gesamtlösliche Säuren	23,31	24,30
Ablenkung im Oleorefraktometer nach JEAN bei 45°	29°	30°

Die Zahlen sind ganz normal, II. enthält etwas reichlich flüchtige SS. Aber kein Analytiker würde auf Verfälschung mit Margarine schließen. Da im letzten Jahre in allen Kreisen die Seuche herrschte, so müßte nach der Theorie ELOIRES die Anzahl der festgestellten Verfälschungen mit Margarine sehr groß gewesen sein. Dem gegenüber steht die Tatsache, daß im Norden Frankreichs in den letzten

3 Jahren die Zahl der konstatierten Verfälschungen von 37,73% über 24,08% auf 9,87% aller Unterss. gefallen ist. — Milch erschöpfter oder überanstrengter Kühe wird man in allen Milchviehhaltungen finden. Die daraus hergestellte Butter müßte also große Schwankungen in der REICHERT-MEISZL-Zahl geben. Als Gegenbeweis bringt Vf. in 8 Tabellen Unterss. von 132775 garantiert unverfälschten holländischen Butterproben aus den letzten 7 Jahren. Danach fanden sich 3% zweifelhafte Proben (REICHERT-MEISZL-Zahl 24—25) und 1,69%, die nach den Konstanten als verfälscht anzusprechen gewesen wären (REICHERT-MEISZL-Zahl 20—24). Die Behauptung, Butter aus Milch erschöpfter Tiere würde stets als mit Margarine verfälscht angesprochen, ist deshalb unhaltbar. (Ann. des Falsifications 5. 57—67. Februar. Lille. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Marcelet, *Analyse von Ölen aus dem Département Alpes-Maritimes*. Vf. bringt Analysen von garantiert echten Olivenölen aus sieben verschiedenen Regionen. Aus den beigegebenen Tabellen ergeben sich für echtes Nizzaolivenöl folgende Schwankungen in den Konstanten:

D ¹⁶	0,916 bis	0,917
Ablenkung im Oleorefraktometer für das Öl	+1° bis	+3°
Ablenkung im Oleorefraktometer für die Gesamtfettsäuren	—24° bis	—36°
Ablenkung im Oleorefraktometer für die flüssigen Fettsäuren	—30° bis	—36°
Drehung		0° 13'
F. der Gesamtfettsäuren	22,5° bis	24°
F. der festen Fettsäuren	51,7° bis	53°
E. der Gesamtfettsäuren	20,5° bis	21,5°
E. der festen Fettsäuren	49,6° bis	50,3°
Schwefelsäureerhitzung nach TORTELLI	46° bis	48°
Jodzahl (WIJS) des Öles	83 bis	85
Jodzahl (WIJS) der Gesamtfettsäuren	71 bis	88
Jodzahl (WIJS) der flüssigen Fettsäuren	94 bis	97
Jodzahl (WIJS) der festen Fettsäuren	6 bis	7
KÖTTSTORFERSche Zahl	191 bis	193
HEHNERSche Zahl	96 bis	97
Lösliche Fettsäuren	0,08 bis	0,29
Flüssige Fettsäuren	79 bis	87
Feste Fettsäuren	8 bis	9
S.-Z.	0,07 bis	1,38
Verhältnis WIJS-TORTELLI	1,57 bis	1,95.

(Ann. des Falsifications 5. 82—84. Februar. Montpellier.)

GRIMME.

Wilhelm Vaubel, *Cocosnuffett mit hoher Jodzahl*. 3 russische Cocosfette zeigten Jodzahlen von 12,7, 16,03 u. 22,01, ein deutsches von 15,7. Zur Erklärung dieser abnormen Zahlen verweist Vf. auf RICHARDSONS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 574; C. 1911. II. 893) Beobachtungen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 46—47. 15/2. [31/1.]; Seifensieder-Ztg. 39. 161. 14/2. Darmstadt.) RÜHLE.

Constantino Gorini, *Das Verhalten der säurelabbildenden (acidoproteolytischen) Bakterien des Käses gegenüber niedrigen Temperaturen hinsichtlich ihrer Mitwirkung beim Reifen der Käse*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 406—11. 27/1. Mailand. — C. 1912. I. 675.) PROSKAUER.

Charles Blarez, *Untersuchung der gewöhnlichen andalusischen Weißweine*. Bei der Unters. von 10 andalusischen Weißweinen der Jahre 1909 und 1910 erhielt Vf.

derart auffällige Resultate, daß er, um sicher zu sein, ob es sich hier um Naturweine oder Fälschungen handele, eine Reihe von 1911er Mosten aus den Provinzen Huelva, Sevilla u. Cadix in Flaschen gären ließ u. die so gewonnenen, naturreinen Weine analysierte. Es ergab sich, daß viele gewöhnliche andalusische Weine sehr arm an Trockenextrakt u. fixer S. sind, u. zwar sind dies vor allem die sog. Ausbruchweine, welche mit den gepreßten Weinen nicht verschnitten sind. Diese Weine geben oft eine über 7 liegende Zahl für das Verhältnis A.: Extrakt, was auf einen Alkoholzusatz schließen ließe und besitzen außerdem Konstanten und önologische Verhältniswerte, die den Regeln von ROOS, BLAREZ und HALPHEN nicht entsprechen, was sie als gewässerte Weine erscheinen läßt. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 41—47. 15/2.)

DÜSTERBEHN.

Lévy, *Branntweinessenzen*. Untersucht wurden 22 Proben in der Weise, daß nach der Vorschrift der Fabrikanten verd. wurde, um den gewünschten Branntwein zu erhalten. Die Mischung wurde nach den gesetzlichen Vorschriften für Trinkbranntweinunters. analysiert. Aus den in einer Tabelle, betreffs derer auf das Original verwiesen wird, angeführten Werten ergibt sich: 1. Sämtliche Essenzen enthalten wenig Aldehyde, zeigen jedoch, daß man auch ohne großen Gehalt an höheren Alkoholen zu guten Täuschungsmitteln gelangen kann. — 2. Daraus ergibt sich, daß die Grenzzahlen des Gesetzes über Trinkbranntweine viel zu hoch gestellt sind. — 3. Es ist notwendig, daß durch ein Gesetz für die Essenzen ein leicht herstellbarer Zusatz bestimmt wird, um so den Ersatz von Destillaten durch Mischungen unmöglich zu machen. (Ann. des Falsifications 5. 76—78. Februar. Douai.)

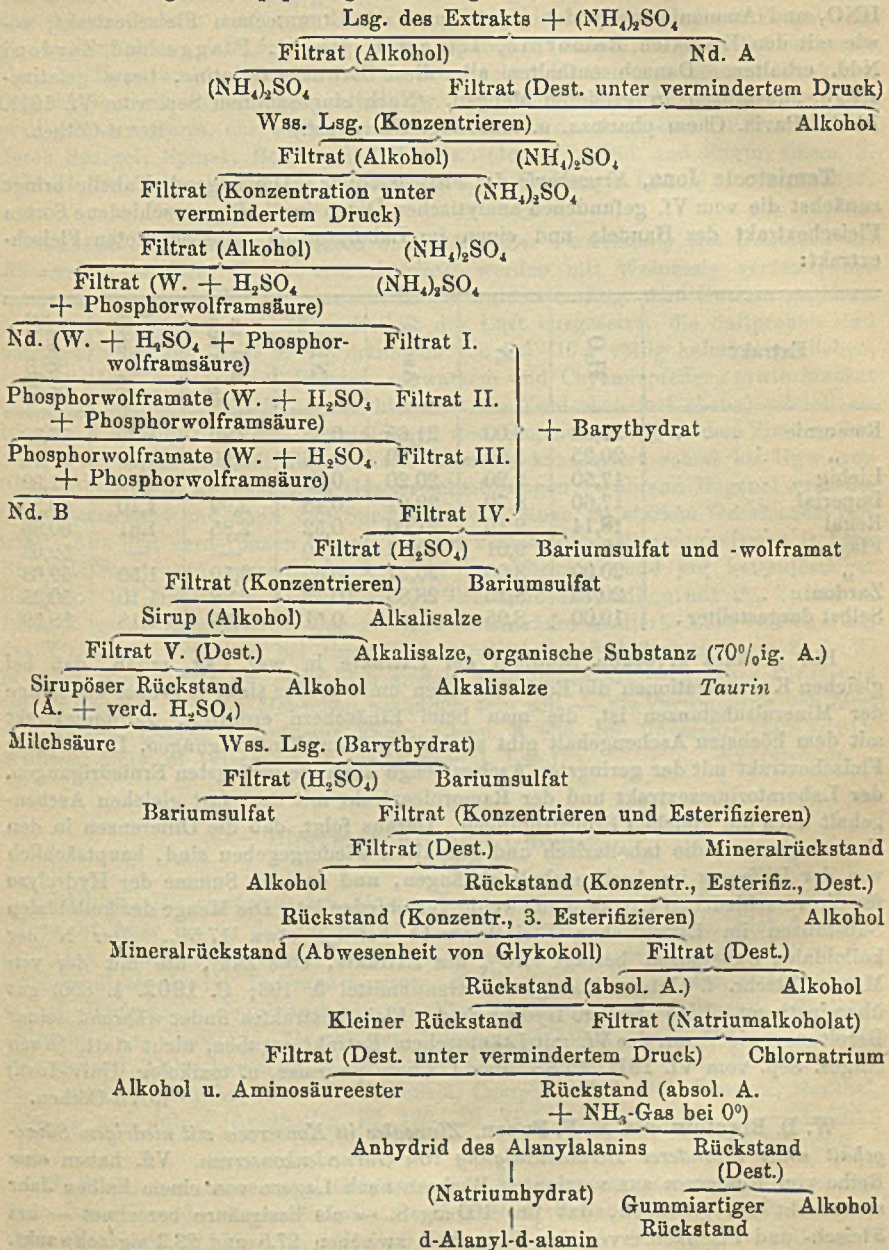
GRIMME.

Temistocle Jona, *Über die stickstoffhaltigen Bestandteile im Fleischextrakt*. Vf. gibt nach einer kurzen Schilderung der Fabrikation der Fleischextrakte einen eingehenden kritischen Überblick über die bisherigen Ergebnisse der Unters. der Bestandteile des Fleischextrakts. Die Frage, ob sich im Fleischextrakt Gelatine, Albumosen und Peptone finden, bzw. in welchen Mengen, wird sich vorderhand nach Vf. beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse noch nicht entscheiden lassen. Die so abweichenden Angaben darüber in der Literatur lassen sich daher auch noch nicht berichtigen. Anders verhält es sich mit den als chemische Individuen beschriebenen, aus dem Fleischextrakt isolierten Verb., über die sich ein kritisches Urteil bereits fällen läßt. Auf Grund ihrer Eigenschaften hält Vf. *Ignotin* und *Carnosin*, ferner *Novain* und *Carnitin* für identisch. *Oblitin* erklärt Vf. wie KRIMBERG für einen Monocarnitinester, der im Fleischextrakt selbst noch nicht vorhanden ist, sondern sich erst während des Untersuchungsanges bildet. Daß es sich ebenso mit *Carnomuscarin*, *Neosin* etc. verhält, ist nach Vf. noch nicht erwiesen. In struktureller Hinsicht sind nach Vf. von besonderem Wert die Arbeiten von NEUBERG und BRAHM, LEVENE und JACOBS, HAISER u. WENZEL, sowie von BAUER über die Inosinsäure, von HAISER und WENZEL über Inosin und Carnin, von KRIMBERG und ENGELAND über das Carnitin. Die von KUTSCHER für das *Vitiatin* vorgeschlagene Formel scheint Vf. noch nicht genügend gestützt zu sein. (Sep. vom Vf. 1911. 87 SS. Pavia. Chem.-pharmazent. und toxikolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Temistocle Jona, *Nachweis von Dipeptiden in den Extraktstoffen von Muskeln*. K. MICKO (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 180; C. 1908. II. 432) prüfte bereits, allerdings ohne Erfolg, LIEBIGschen Fleischextrakt auf die Ggw. von Dipeptiden. Auch Vf. untersuchte in gleicher Weise LIEBIGschen u. auch einen italienischen Fleischextrakt von F. ZARDONI, wobei Vf. zur Isolierung der Dipeptide sie nach E. FISCHER (Unterss. über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine 1906, S. 624) in Diketo-

piperazine umwandelte. Dabei isolierte Vf. aus beiden Fleischextrakten geringe Mengen *Taurin*, fand aber nur im ZARDONISchen, nicht im LIEBIGSchen Extrakt das *Anhydrid* des *d-Alanyl-d-alanins*, aus dem sich das freie Dipeptid in seiner optisch-aktiven Form abscheiden ließ. In beiden Fleischextrakten konnte die Abwesenheit größerer Mengen Glykokoll nachgewiesen werden. Einen Überblick über die Abscheidung des Dipeptids gibt das folgende Schema:



Das *Anhydrid des Alanylalanins* (Dimethyldiketopiperazin) (s. nebenstehende Formel) wurde außer durch seine Analyse durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Essigsäure (gef. 135,7, bezw. 136,0, ber. 142) identifiziert und in *d-Alanyl-d-alanin*, $C_6H_{12}O_3N_2$, übergeführt. — Vf. hat noch die von SCHMIDT (Chem.-Ztg. 34. 839; C. 1910. II. 920) angegebene Rk. auf *Gelatine* mit HNO_3 und Ammoniummolybdat geprüft und mit LIEBIGSchem Fleischextrakt, sowie mit den Extrakten Ramornie, Imperial, Regal, Flagge und Zardoni Ndd. erhalten. Danach enthalten alle diese Extrakte *Gelatine*, bezw. gelatineartige Substanzen in größeren Mengen. (Nach eingesandtem Sep. vom Vf. 1911. 19 SS. Pavia. Chem.-pharmaz. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Temistocle Jona, *Kryoskopie der Fleischextrakte*. Die folgende Tabelle bringt zunächst die vom Vf. gefundenen analytischen Daten in % für verschiedene Sorten Fleischextrakt des Handels und einen im Laboratorium selbstbereiteten Fleischextrakt:

Extrakt	H ₂ O	N	Asche	NH ₃	NaCl in der Asche	N gefällt von ZnSO ₄	Organ. Substanz
Ramornie	20,50	9,00	21,69	0,55	2,80	1,20	57,88
„	20,25	8,90	21,50	0,76	2,99	1,35	58,15
Liebig	17,50	9,20	20,20	0,41	2,45	1,60	61,99
Imperial	17,60	8,70	22,04	0,48	2,99	1,10	60,36
Regal	18,14	9,10	21,00	0,52	2,85	1,31	60,86
Flagge	19,90	9,01	20,39	0,60	—	—	59,63
„	20,00	8,90	20,27	0,69	2,50	1,50	59,63
Zardoni	20,75	8,15	28,85	0,43	6,68	1,10	50,35
Selbst dargestellter .	19,00	8,95	21,60	0,51	2,85	1,18	58,59

Ein genaues kryoskop. Studium der Extrakte in wss. Lsg. ergab, daß bei gleichen Konzentrationen die Erniedrigungen umso größer sind, je größer die Menge der Mineralsubstanzen ist, die man beim Einäschern ermittelt. *Zardoni*extrakt mit dem höchsten Aschengehalt gibt auch die größten Erniedrigungen, LIEBIGScher Fleischextrakt mit der geringsten Aschenmenge auch die geringsten Erniedrigungen, der Laboratoriumsextrakt und der Ramornieextrakt mit dem fast gleichen Aschengehalt auch die gleichen Erniedrigungen. Daraus folgt, daß die Differenzen in den Erniedrigungen, die tabellarisch und graphisch wiedergegeben sind, hauptsächlich von der Differenz im Aschengehalt abhängen, und daß die Summe der Hydrolyse für die verschiedenen Extrakte nur wenig verschieden ist. Die Menge der kolloidalen Substanzen im LIEBIGSchen Fleischextrakt beträgt etwa 17,5%. Der N der kolloidalen Substanzen beträgt 1,76% des Extrakts, eine Zahl, die mit der von MICKO (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 5. 193; C. 1902. I. 890) gut übereinstimmt. Eine stärkere Hydrolyse des Fleischextraktes findet während seiner Bereitung, wie Verss. des Vf. mit LIEBIGSchem Extrakt ergaben, nicht statt. (Nach einges. Sep. vom Vf. 1911. 15 SS. Pavia. Chem.-pharmaz. u. toxikolog. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

W. D. Bigelow und R. F. Bacon, *Zinnsalze in Konserven mit niedrigem Säuregehalt unter besonderer Berücksichtigung von Garneelenkonserven*. Vff. haben eine Reihe von *Konserven* aus verzinnten Büchsen nach Lagern von einem halben Jahr untersucht und gefunden, daß pro 100 mg S. — als Essigsäure berechnet — bei Fleisch- und Fischkonserven der Zinngehalt zwischen 27,5 und 93,3 mg schwankt.

Für Gemüsekonserven beträgt der Gehalt an Zinn 3,3—9,1 mg, und für Früchte 1,1—1,9, mit Ausnahme von Birnen (5 mg). Das Alter der Konserven, der Säuregehalt, sowie die Art der S. und die an sie gebundene Base spielen bei dem Zinngehalt eine wichtige Rolle. Die in den Garneelenkonserven vorhandene Base ist *Monomethylamin*. Die von der Garneelenkonserve abgeessene Fl. reagiert gegen Lackmus, Azolitmin, Methylorange und Phenolphthalein alkal. und ätzt Zinn an. Aus diesem Grunde wird eine Auskleidung der Konservbüchsen mit Pergamentpapier empfohlen. 0,3%ig. Lsgg. von Asparagin, Alanin, Glykokoll, Sarkosin, Tyrosin, Hypoxanthin, Kreatin und Leucin greifen Platten aus dünnem Blockzinn fast ebenso stark an wie $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilsgg. Amine und Aminobasen sind nach den vorliegenden Unterss. der wahrscheinliche Grund für das Angreifen der Zinnbüchsen durch Spargel, Spinat, Bohnen und Kürbis. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 832—34. November [28/9.] 1911. Washington, D. C. Bur. of Chem.) STEINHORST.

Conrad Hoffmann und **Alice C. Evans**, *Die Verwendung von Gewürzen als Konservierungsmittel*. Je 100 ccm *Apfelsaft* werden mit Weinessig versetzt, der Säuregehalt beträgt 25%, zu der mit Zucker versetzten Lsg. wird Gewürz gegeben. 14 Monate werden die Gefäße mit Saft der Luft ausgesetzt, die Saftproben sind bei Ggw. von Zimt, Senf u. Gewürznelken von 2,5—15 g völlig keimfrei geblieben, was bei Ggw. von Piment, Ingwer, schwarzem und Cayennepfeffer, sowie Muskat (bis 30 g) nicht der Fall ist, denn hier tritt ein Verderben fast ebenso schnell als bei den Kontrollplatten ein. Zimtaldehyd und Eugenol verleihen dem Zimt u. den Nelken die konservierende Eigenschaft. Ersterer konserviert schon bei Ggw. von 0,01—0,02 g ohne unangenehme Geschmacksstörungen, während Eugenol erst bei 0,1 g konserviert und dann den Speisen bereits einen zu starken Geschmack verleiht. Aus den verdorbenen Samen wurden verschiedene Mikroorganismen isoliert. Eine Hefenart, ein sporenbildender, ein kugelförmiger und ein kettenförmiger Bacillus. Vff. haben die Reinkulturen in Tomatenbrühebouillon mit 1% Zucker u. 1,5-n. S. gegen Zimtaldehyd, Eugenol und Benzoesäure studiert. Eine Verringerung des Wachstumes tritt ein bei einer Konzentration der 3 Antiseptica von 2 : 5 : 20 in 10000 Teilen Fl. Vff. empfehlen anstatt Natriumbenzoat — welches auf Grund einiger Unterss. für den Menschen schädlich sein soll — die Verwendung von Zimt und Nelken. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 835—38. November [14/8.] 1911. Madison. Univ. of Wisconsin. Agric. Bacteriol. Lab.) STEINHORST.

Pharmazeutische Chemie.

Aldung, *Die vegetabilischen Drogen der deutschen Schutzgebiete*. Vf. gibt eine Übersicht über die in den deutschen Schutzgebieten einheimischen oder dort eingeführten pflanzlichen Drogen, deren Anbau und Kultur, sowie über den Wert der Ausfuhr dieser Prodd. In Frage kommen: Calabarbohnen, Colanüsse, Strophanthusamen, Baumwolle, Jequiritysamen, Vanille, Tamarinden, Yohimberinde, Erythrophloeumrinde, Zimtrinde, Cocoblätter, Eucalyptusblätter, Acocantheraholz, Kawakawawurzel, Colombowurzel, Kosoblüten, Gummi arabicum, Gutta Percha, Kautschuk, Balata, Catechu, Kakaoöl, Ricinusöl, Campher, Erdnußöl, Sesamöl, Menthol, Kamala und Jute. (Apoth.-Ztg. 27. 136—38. 21/2. 146—48. 24/2. 157—58. 28/2.) DÜSTERBEHN.

J. Sack, *Die Arzneimittel Großhollands. I. Zusammenstellung tierischer und pflanzlicher Prodd., die in Surinam als Heilmittel verwandt werden*. (Pharmaceutisch Weekblad 49. 105—13. 10/2. 129—36. 17/2.) HENLE.

James Burmann, *Über den Gehalt einiger Arzneipflanzen an wirksamen Bestandteilen im Jahre 1911.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 172—76. — C. 1912. I. 599.) GRIMME.

A. Stephan, *Unverträgliche Gemische.* Eine Mischung von 1 g Collargol und 200 g H_2O_2 zers. sich im Laufe einer Minute unter stürmischer O-Entw. (Apoth.-Ztg. 27. 148. 24/2. Wiesbaden. Hirsch-Apotheke.) DÜSTERBEHN.

Wiebelitz, *Tinctura jodi D. A.-B. V.* Vf. weist darauf hin, daß der Gehalt der Jodtinktur an freiem Jod im Laufe einiger Wochen und Monate weit stärker abnimmt, als gewöhnlich angenommen wird, daß daher der von dem neuen Arzneibuch gestattete Spielraum im Jodgehalt zu eng sei. (Pharmaz. Ztg. 57. 73—74. 27/1. Braunschweig. Lab. von BUSCHMANN.) DÜSTERBEHN.

Droste, *Über die Bindung von freiem Jod in der Jodtinktur.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß auch die Art des Glases, in welchem die Jodtinktur aufbewahrt wird, nicht ohne Einfluß auf die Bindung des Jods ist. Nach 6 Wochen langer Aufbewahrung der Tinktur, teils in einer gewöhnlichen Arzneiflasche, teils in einem dünnwandigen Kölbchen aus Jenaer Glas waren im ersteren Falle 3,7% Jod mehr gebunden worden, als im letzteren Falle. (Pharmaz. Ztg. 57. 166. 28/2.; 177. 2/3. Hannover.) DÜSTERBEHN.

P. Salzmann, *Ist Lecithin im Wasser klar löslich?* Vf. weist darauf hin, daß reines Eierlecithin in W. nur kolloidal l. ist, und daß die sog. wasserlöslichen Lecithinpräparate des Handels nur noch die Zersetzungsprodd. des Lecithins enthalten. (Pharmaz. Ztg. 57. 134. 17/2. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

E. Boullanger, *Über die Wirkung von Schwefelblumen auf die Vegetation.* Im Verlauf von Topfverss. über katalytische Dünger nach WAGNER wurde festgestellt, daß ein sehr kleiner Zusatz von Schwefelblumen auf die Vegetation von gelben Rüben, Bohnen, Sellerie, Kopfsalat, Sauerampfer, Endivien, Kartoffeln, Zwiebeln u. Spinat im gewöhnlichen, nicht sterilisierten Boden eine sehr günstige Wrkg. ausübt u. die Ausbeute an den Kulturen beträchtlich vermehrt. Die Wrkg. im sterilisierten Boden ist gering. Wahrscheinlich wirkt der Schwefel indirekt, indem er die Bakterienflora des Bodens verändert u. die Entw. bestimmter Mikroorganismen hemmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 369—70. [5/2.*].) BLOCH.

Oscar Loew, *Über angebliche Widerlegung der Lehre vom Kalkfaktor. III.* (II. vgl. Landw. Jahrb. 39. 1005; C. 1911. I. 508.) Vf. wendet sich gegen die Arbeiten von D. MEYER (Landw. Jahrb. 40. 339; C. 1911. I. 1714) u. LEMMERMANN (Landw. Jahrb. 40. 165; C. 1911. I. 1760). Die Verss. dieser Autoren sind unter Bedingungen ausgeführt worden, die nicht geeignet waren, die Lehre des Vf. vom Kalkfaktor zu widerlegen. (Landw. Jahrb. 42. 181—92. 30/1.) KEMPE.

Müntz und E. Lainé, *Untersuchungen über die Abwässer hinsichtlich ihrer Reinigung und ihrer Nutzbarmachung durch die Landwirtschaft.* Über den wesentlichen Inhalt der vorliegenden, sehr umfangreichen Abhandlung ist bereits aus den C. r. d. l'Acad. des sciences. (C. 1911. I. 1529; II. 57. 636) referiert worden. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Moniteur scient. [5] 2. I. 95—111. Febr.) DÜSTERBEHN.

Burt L. Hartwell und **Frederick S. Hammett**, *Die Wirkung von Phosphorsäuredüngung auf den Gehalt an anorganischem Phosphor in den Rübenwurzeln*. Mikrochemisch sind Rüben von Feldern verschiedener Gegenden untersucht, und zwar einige mit mäßiger, andere mit reichlicherer und auch solche ohne Superphosphatdüngung. Erst bei reichlicher Superphosphatdüngung sind in den Wurzeln der jungen Rüben Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat zu finden. Entsprechend der Düngung zeigen größere Pflanzen die Krystalle vereinzelt oder in reichlicher Menge. Ein Unterschied zeigt sich sowohl bei der mkr. Unters. als auch bei der Best. des Phosphorgehalts sowohl nach der Magnesia als auch nach der Molybdänmethode. Die Vff. verfahren bei der Unters. folgendermaßen: Mit so viel Essigsäure als 2% Feuchtigkeit entspricht, werden die jungen Rüben verrieben, ausgepreßt und filtriert. Ein gemessener Teil des Filtrates wird mit BaCl_2 versetzt, mit NH_3 vorsichtig neutralisiert u. am nächsten Tage filtriert. Im Filtrat wird der Phosphor nach den gebräuchlichen Methoden bestimmt und auf trockenem Rübenbrei umgerechnet. Durch Erhitzen, sowie längeres Stehen des Rübensaftes und auch überschüssiges NH_3 wird der anorganische Phosphorgehalt vermehrt. Bei Verdopplung des Gesamtphosphors in den Rüben durch geringe Düngung mit Superphosphat steigt der Gehalt an anorganischem Phosphor auf das 6-fache. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 831—32. Nov. [2/6.] 1911. Kingston. Agric. Exp. Stat. Rhode Island. State College.)
STEINHORST.

K. Braun, *Reiswurzeln, Zacaton und dergleichen*. Botanische Beschreibung der Stammpflanzen der als Bürstmaterialien äußerst oft gebrauchten Reiswurzeln etc., Angaben über Anbau, Aufbereitung und Bewertung. Pflanzvers. in Amani. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Der Pflanze 8. 6—17. Januar. Amani. Biolog. Landwirtsch. Inst.)
GRIMME.

Wilhelm Völtz, *Über den Einfluß der Ernährung und der Haltung auf die Gewichtszunahme, die Ausbildung der Körperformen und das Schlachtergebnis beim wachsenden Schwein. Fütterungsversuche mit Trockenhefe, Kartoffeln und Gerste*. Die Arbeit enthält die genaueren Angaben zu den schon früher (S. 515) mitgeteilten Verss. (Landw. Jahrb. 42. 119—79. 30/1. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. für Gärungsgewerbe d. Landw. Hochschule.)
KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Tertsch, *Krystalltrachten*. Vf. gibt folgende Definitionen: *Krystalltracht* ist die Summe bestimmter Flächenarten und ihrer charakteristischen Ausbildungsweisen, hervorgerufen durch die Rk. des wachsenden Krystalls auf die seine B. begleitenden chemischen und physikalischen Umstände. *Gesetzmäßige Verzerrungen* sind solche, welche sich in ihrer Ausbildung bestimmten Symmetrieverhältnissen des Krystalles anschließen und in ihrem Auftreten Beziehungen zur Lage des Krystalles („Lagenverzerrung“), d. h. zu seiner nächsten Umgebung erkennen lassen. *Empfindlichkeit einer Zone* ist die Fähigkeit, auf äußere Einflüsse chemischer oder physikalischer Art durch geändertes Wachstum ausgiebig zu reagieren. (5. Jahresber. d. K. K. Staatsrealschule Wien. XIII. Bez. 1911; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 323—24. 27/2. Ref. HLAWATSCH.)
ETZOLD.

F. Nikolajewski, *Materialien zur Mineralogie der Umgegend von Moskau*. Vf. berichtet über die geologisch-mineralogische Unterss. der Umgegend von Moskau, insbesondere über die *steinkohlenhaltigen Kalksteine* längs des Flusses Pachra und

deren Nebenflüssen. Im untersuchten Gebiet wurden folgende Mineralien festgestellt: Quarz, Citrin, Amethyst, wobei letzterer nur in denjenigen Schichten angetroffen wird, über welchen manganoxydreiche Schichten sich befinden, Chalcedon, Feuerstein, Limonit und dunkelbraune, sammetartige Massen eines dem Grettit ähnlichen Eisenhydrates. Von Al-haltigen Mineralien — ein scheinbar neues Hydrat, dessen Analysen für die Zus. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sprechen. Ferner Wad, Manganit, Braunstein, Calcit, Aragonit, Schaumspath, Dolomit, α - u. β -Polygorskit, kolloidale Mineralien der Tongruppe und ein blauviolett Mineral, wahrscheinlich ein Prod. der Oxydation des Virianits. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 291—300 15/2. 1912. [November 1911.] Moskau. Städtische Univ. von Schaniawski. Mineralog. Lab.)

FISCHER.

W. Jakób und St. Tolloczko, *Chemische Analyse des Thorianits von Ceylon*. Vff. berichten über eine Analyse des *Thorianits* (bezogen von GREBEL, WENDLER & Co. in Genf), welcher im Vergleich zu der Mehrzahl der früheren Analysen einen größeren Gehalt an U_3O_8 und gleichzeitig eine geringere Menge ThO_2 aufweist. Dieses Resultat erklärt sich nach DUNSTAN dadurch, daß der Thorianit eigentlich eine isomorphe Mischung von Uran und Thoriumoxyden darstellt. In untersuchten Mineral wurde mit gewisser Wahrscheinlichkeit auch *Rhodium* nachgewiesen und S_2O_8 gefunden. Die Analyse des Minerals ergab in %: SiO_2 0,250; Rückstand, welcher ungelöst nach dem Aufschluß mit KHSO_4 zurückbleibt — hauptsächlich ZrSiO_4 0,15; PbO 2,867; Bi_2O_3 0,003; CuO 0,008; CdO -Spur; Ce_2O_3 0,107; $(\text{LaDi})_2\text{O}_3$ 0,178; I_2O_5 0,030; Al_2O_3 0,260; Fe_2O_3 3,480; TiO_2 1,295; ZrO_2 0,920; CaO 0,170; *Rhodium* 0,008; ThO_2 65,37; U_3O_8 23,47; H_2O 0,605; CO_2 0,275; He 0,225. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 558—63. Oktober. [17/7.] 1911. Univ. II. chem. Lab. Lemberg.)

FISCHER.

P. J. Holmquist, *Über die Bildung von Tridymit und Cristobalit in Quarzriegeln*. Manche aus Quarziten hergestellte Dinasiegel zeigen, im Martinofen verwendet, starke Volumvermehrung, namentlich dann, wenn sie aus sehr reinen Quarziten hergestellt sind. Die mikroskopische Unters. zeigte verschiedene Umwandlungsstadien bei der Herst. der Ziegel. Zunächst zerfallen die Quarzindividuen durch das Brennen in ein Aggregat kleiner Körner. Ein weiteres Stadium ist die von den Rändern einzelner Körner ausgehende Umwandlung in Quarzglas, auf dessen Kosten weiterhin Tridymit entsteht (also stets aus der isotropen Phase). Bei den höchsten in Martinöfen erreichten Tempp. schm. die Quarzriegelmasse zu steingutähnlichen gelblichgrauen Stalaktiten von Cristobalit (Oktaeder, mimetisch aus schwach doppelbrechenden Lamellen aufgebaut, D. 2,347). (Geol. Fören. i Stockholm Förh. 33. 245—60; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 335—36. 24/2. Ref. GOLDSCHMIDT.)

ETZOLD.

E. Schürmann, *Titaneisen in einem Quarzeinschluß im Basalt des Finkenberges bei Bonn und seine Umwandlung in Titanit*. Das Titaneisen durchzieht als dünne Ader einen Rauchquarz, der als exogener Einschluß (im Gegensatz zu ZIRKEL) aufgefaßt wird u. sich, wie BRAUNS bereits angab, durch Radiumbestrahlung auch im Innern bräunen ließ. Dieser Einschluß soll aus krystallinem Grundgebirge stammen und weist als unzweifelhafte, durch Einw. des Basaltes entstandene Neubildungen Titanit, Augit und untergeordnet Hornblende auf. (N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 107—16. 24/2. Bonn.)

ETZOLD.

Otto A. Welter, *Nachtrag zu meinem Aufsatz über Nephrit*. Zu der S. 602 referierten Arbeit wird folgende Analyse W. MEYERS des extrem schiefrigen Nephrits der Forschella (Oberhalbstein) nachgetragen.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	H ₂ O
54,2	1,8	6,6	23,6	12,8	1,7

(N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 163. 24/2.)

ETZOLD.

J. W. Gregory, *Tuesit, eine schottische Varietät des Halloysits*. Der früher für Kaolinit gehaltene Tuesit ist ein Halloysit, der sich auf Klüften im Old Red Sandstone in der Nähe von Eruptivgesteinen findet, wahrscheinlich durch aufsteigende h. Wasser gebildet worden ist und nie Griffel geliefert hat. Er ist amorph und isotrop. (Proc. R. Soc. Edinburgh 30. Part IV. 361—63; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 342. 24/2. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

W. F. P. Mc Lintock, *Datolith vom Lizard Distrikt, Cornwall*. Massiger, weißer Datolith bildet Adern zwischen Hornblendeschiefer und Serpentin an einer nur während der Ebbe erreichbaren Stelle. Stellenweise finden sich mit großen, weißen Krystallen erfüllte Geoden. Zus. unten. Außer in Krystallen kommt das Mineral auch in der Form des *Botryolithes* vor, hat aber alsdann andere optische Orientierung als das durch LACROIX beschriebene Mineral von Arendal.

SiO ₂	CaO	(Fe,Al) ₂ O ₃	B ₂ O ₃	H ₂ O	Summe	D. ¹⁴
37,45	34,67	0,57	21,87	5,67	100,23	3,001

(Min. Mag. 15. 407—14; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 342—43. 24/2. Ref. BUSZ.)

ETZOLD.

O. B. Böggild, *Über die Krystallform des Britoliths*. Der bisher als rhombisch beschriebene Britolith ist hexagonal, $a : c = 1 : 0,7247$, wird leicht von h. verd. HCl angegriffen, schm. im Bogenlicht und erstarrt alsdann zu einem homogenen hexagonalen Individuum, das viel stärker doppeltbrechend ist als das ursprüngliche Mineral. (Meddelelser om Grönland 47. 275—82; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. II. 343—44. 24/2. Ref. GOLDSCHMIDT.)

ETZOLD.

W. Wernadski, *Über den Gasaustausch der Erdrinde*. In einem Vortrage beschreibt Vf. den Kreislauf des O, N u. H und diejenigen Prozesse der Erdrinde, welche diese Gase ausscheiden und absorbieren. Die in der *Natur vorkommenden Gase* lassen sich in 3 große Gruppen einteilen: 1. diejenigen der Erdoberfläche, 2. Gase, deren Existenz an hohe Temp. gebunden ist und 3. Gase, welche die Erdrinde durchdringen. Von besonderer Wichtigkeit sind die zwei letzten Gruppen der Gase. Die Gase der 2. Gruppe werden bei vulkanischen Prozessen angetroffen, von denen manche in Form der Elemente He, H, N, Ar, O, S, Se, Cl, Te, manche in Form von Chloriden Fe, Cu, Rb, K, Na, Am u. Fluoriden Ca, Am, Si, Schwefelverbh. H, As, Sb; Oxyden C, S, H, B; Stickstoffverbh. Fe, Ti, H, oder Kohlenstoffverbh. H und O, ausgeschieden werden. Von diesen können H, He, O, N, Ar, Cl, TiF₄, HF, H₂S, CO; CO₂, SO₂, SO₃; H₂O, CSO u. CH₄ auch nach dem Erkalten in Gasform in der Atmosphäre zurückbleiben. Zu den Gasen der Gruppe 3 gehören die Gase der Atmosphäre in der zurzeit die folgenden beobachtet worden sind: N, O, Ar, H₂O; CO₂, Kr, Xe, Ne, He, H, Stickoxyde und vielleicht NH₃, CnHm(CH₄?), CSO. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 141—62. 1/2. 1912. [22/12. 1911.] Petersburg.)

FISCHER.

L. Vegard, *Über die Eigenschaften der Strahlen, welche das Nordlicht erzeugen*. Der Vf. zeigt, daß die elektrischen *Strahlen*, welche das Nordlicht (speziell den Saum desselben) erzeugen, höchstwahrscheinlich α -Strahlen oder Strahlen vom α -Strahlentypus sind, die von radioaktiven Stoffen auf der Sonne herrühren. Als

Träger der Ladungen in diesen Strahlen kommen Atome von geringerer Masse als Heliumatome (Wasserstoff oder *Coronium*) in Betracht. (Philos. Magazine [6] 23. 211—37. Febr. 1912. [1/9.* 1911.] Christiania. Univ.) BUGGE.

J. Joly, *Die Radioaktivität der Gesteine des St. Gotthardtunnels*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 134; C. 1911. II. 1105.) Es enthielten pro g: *Granit* und *Gneis* des Finsteraarhornmassivs $7,2 \times 10^{-12}$ g Ra, $1,85 \times 10^{-5}$ g Th; veränderte Sedimente der Usernmulde $4,9 \times 10^{-12}$ g Ra, $0,97 \times 10^{-5}$ g Th; Gestein vom St. Gotthardmassiv $3,9 \times 10^{-12}$ g Ra, $1,18 \times 10^{-5}$ g Th; veränderte Sedimente von der Tessinmulde $3,4 \times 10^{-12}$ g Ra, $0,51 \times 10^{-5}$ g Th. Wählt man das Mittel aus diesen Zahlen und den früher vom Vf. erhaltenen, etwas abweichenden Werten, so ergibt sich, daß der Finsteraarhorngranit etwa doppelt soviel radioaktive Substanz enthält wie das Gestein des St. Gotthardmassivs. Damit läßt sich die Tatsache in Übereinstimmung bringen, daß der mittlere Temperaturgradient am Nordende des Tunnels 20,9 m pro Grad, der im zentralen Teil des Tunnels nur 46,6 m pro Grad beträgt. (Philos. Magazine [6] 23. 201—11. Febr. 1912. [15/12. 1911.]

BUGGE.

C. Engler und E. Severin, *Katalyse und Erdölbildung*. Es werden zuerst die Ansichten von KÜNKLER (Seifensieder-Ztg. 37. 291; C. 1910. I. 2031) über die B. des Erdöls, welche ohne nennenswerten Druck erfolgt sei, besprochen und dessen Verss. wiederholt. *Olein* (rohe Ölsäure) und *Stearin* (rohe Stearinsäure) wurden unter den verschiedensten Bedingungen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck der Dest. unterworfen. Immer aber wurden neben viel sauerstoffreichen und sauren Zersetzungsprodd. nur relativ wenige KW-stoffe erhalten. Der Beginn der Zers. und Dest. trat beim Olein immer erst bei etwa 340°, beim Stearin über 350° ein, und sowohl der Sauerstoffgehalt, als auch die Säurezahl der Destillate zeigte, daß die Abspaltung von H₂O und CO₂, bezw. die B. der KW-stofföle mit steigender Temp. nur langsam in die Höhe ging und erst über 400° ein rascheres Tempo einschlug. — Dann wurden die vorliegenden Angaben und früheren Verss. über die Mitwrkg. der Gesteinsmaterialien, die Zwischenbildung von Seifen der alkal. Erden, Ketonen nach KÜNKLER u. SCHWEDHELM diskutiert und die Ansicht ausgesprochen, daß die Fett- u. Wachsreste ohne die Zwischenbildung von Seifen und auch ohne nennenswerte Ketonbildung über die festen Bitumen in das Erdöl übergegangen sind. — Des weiteren wird durchgesprochen u. untersucht, ob und in welcher Weise Gesteinsmaterialien als Katalysatoren in anderer Weise beschleunigend, sowie auch orientierend auf den Erdölbildungsprozeß mit eingewirkt haben können. Olein und Stearin wurden unter Zusatz verschiedener Kontaksubstanzen destilliert. Die verwendeten Katalysatoren (Kieselgur, Seesand, Fullererde und Quarzpulver) wirken im allgemeinen beschleunigend und auf die Temperatur der Zersetzung erniedrigend ein (vgl. auch HVID, Petroleum 6. 429; C. 1911. I. 838), aber in sehr verschiedenem Grade. Merkwürdigerweise zeigt Quarzpulver eine stärkere Wrkg. als Fullererde, diese eine bedeutend stärkere als Seesand und Kieselgur. Wenn deshalb eine katalytische Wrkg. überhaupt in Frage kommt, so muß dafür noch eine andere Erklärung als die der Zwischenbildung einer Seife gefunden werden, da an eine vorübergehende B. einer Seife der Fettsäuren mit reiner Kieselsäure kaum zu denken ist. Auch die so erhaltenen Prodd. erinnern in ihrem Verhalten an die Druckdestillate der Fettstoffe, nur daß sie mehr unzers. Fettsäuren und weniger leicht sd. KW-stoffe, zumal der Methanreihe, enthalten; die niedriger sd. KW-stoffe enthalten relativ mehr Methanöle, die mittlereu und hochsd. scheinen gleich den Trandruckölen vorwiegend aus Naphthenen oder noch H-ärmeren KW-stoffen zu bestehen.

Es wird zum Schluß die Ansicht ausgesprochen, daß bei dem natürlichen

Umwandlungsprozeß der tierischen u. pflanzlichen Reste im Erdöl wohl auch die mit den bituminösen Stoffen in Berührung kommenden Gesteinsmaterialien als Katalysatoren mitwirken, daß aber die Notwendigkeit ihrer Mitwrkg. nicht behauptet werden dürfe, da man mittels der Faktoren von Temp., Druck und Zeit nicht allein die Umwandlung der organischen Reststoffe im Erdöl, sondern auch, indem man sie gegenseitig modifiziert, die B. der verschiedenen Erdölytypen auch ohne Heranziehung von Katalysatoren genugsam erklären kann. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 153—58. 26/1. [5/1.] Karlsruhe.) BLOCH.

C. Engler, *Die Bildung der Hauptbestandteile des Erdöls*. Es werden nochmals die Tatsachen angeführt, welche gegen die anorganische u. für die organische Hypothese der Erdölbildung sprechen, sodann wird die Frage der Zwischenbildung von Kalk- etc. Seifen und der Mitwrkg. von Katalysatoren (vgl. vorsteh. Ref.) kurz berührt, und dann die Vorgänge von Depolymerisation und Polymerisation bei der Erdölbildung besprochen. Es werden die hierauf Bezug habenden früheren Verss.

Tierische und pflanzliche Reststoffe

(sie faulen und verwesen, verlieren dabei Eiweiß, Zellstoffe usw., hinterlassen die Dauerstoffe: Fett-, Wachsreste usw.)



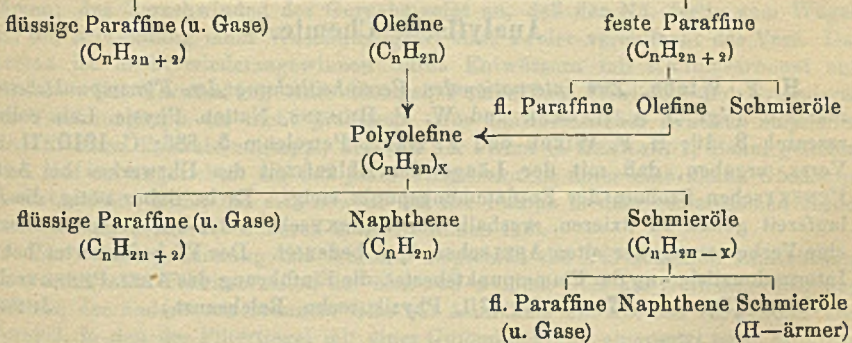
Sapropel oder Faulschlamm.



Bitumen verschiedener Phasen.

I. Anabitumen. IIa. Polybitumen. IIb. Katabitumen. III. Egonobitumen.

IV. Oxybitumen.



des VI. mit Mitarbeitern herangezogen und in Verbindung mit den Ansichten über die Bituminierungsphasen (vgl. S. 1050) vorstehende tabellarische Darstellung eines auf Experimente gestützten möglichen genetischen Zusammenhangs des Urmaterials — tierische und pflanzliche Reste — mit den Haupttypen des Erdöls (Methanöle, Naphthenöle und Schmieröle) gegeben. Weiter wurden die Wanderung der Erdöle (Migration) und der Erdölgase besprochen. (Petroleum 7. 399—403. 17/1. [5/1.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

James Cox Sanderson, *Der wahrscheinliche Einfluß des Bodens auf die örtliche atmosphärische Radioaktivität*. (Physikal. Ztschr. 13. 142—51. 15/2. 1912. [Mai 1911]. — C. 1911. II. 1612.) BUGGE.

Albert Brun, *Einige postvulkanische Erscheinungen*. Vf. erörtert im Anschluß an seine früheren Unterss. (vgl. SARASIN, Arch. Sc. phys. et nat. Genève 31. 346; C. 1911. II. 984) die Einw. der Exhalationen und des auskrystallisierten Lavastromes auf das W. und die Atmosphäre. Hauptsächlich durch die Oxydation des im Magma enthaltenen C und die Fixierung der CO₂ im CaCO₃ muß die Atmosphäre immer ärmer an O werden, zumal auch durch die Pflanzen nicht dieselbe Menge CO₂ in C u. O₂ zerlegt wird, welche die Tiere als CaCO₃ abcheiden. Dagegen muß die Atmosphäre reicher an N werden, weil der Vulkan beständig N u. NH₃ aushaucht und letzteres zu freiem N u. H₂O oxydiert wird (NH₄Cl tritt zwar in das pflanzliche und tierische Leben ein, wird aber schließlich nach einer Reihe von Veränderungen auch wieder regeneriert). Wie O₂ muß auch W. sich allmählich vermindern, denn die Lava besitzt hydratisierbare Komponenten, und das bei der B. von Tonschlamm, Zeolithen, Chloriten, Glimmern etc. gebundene W. wird nie wieder vollständig frei. Infolge der Verminderung des W. muß die Salzsg. des Ozeans immer konzentrierter werden, zumal der Vulkan immer neue l. Salze an die Oberfläche fördert. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 176—80. 15/2.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Laven des tätigen Vulkans von Réunion*. Auf Grund von 13 Analysen folgert Vf.: 1. Der Grad der Krystallinität ist von der chemischen Zus. unabhängig, und wird durch die Krystallisationsbedingungen bestimmt. — 2. Die chemische Zus. ändert sich während einer Eruptionsperiode nicht, die zuerst geförderten und die später in sie injizierten Laven haben die gleiche Zus. — 3. Das durch den Krater geförderte Magma hat dieselbe Zus. wie das aus tiefer gelegenen Bocchen ausgedrungene. — 4. Der Magmatypus des Piton de la Fournaise hat sich seit vielen Jahrhunderten nicht geändert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 251—57. [29/1.*].)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

H. F. Wiebe, *Zur internationalen Vereinheitlichung der Flammpunktsbestimmungen*. (Vgl. J. A. HARKER und W. F. HIGGINS, Nation. Physic. Lab. collect. research 8. 19; H. F. WIEBE und P. HEBE, Petroleum 5. 885; C. 1910. II. 39.) Verss. ergaben, daß mit der Länge der Ablaufszeit des Uhrwerkes bei ABEL-PENSKYSchen Probern der Entflammungspunkt steigt. Es ist daher nötig, die Ablaufszeit genau zu fixieren, weshalb der PENSKYSche automatische Mechanismus eine Verbesserung des alten ABELSchen App. bedeutet. Der Vf. befürwortet behufs Internationalisierung der Flammpunktsbest. die Einführung des ABEL-PENSKYSchen Probers. (Petroleum 7. 406—9. 17/1. Physik.-techn. Reichsanst.)

JUNG.

A. Sartori, *Zur Methodik des Fluornachweises in Nahrungs- und Genussmitteln*. Die von E. RUPP (S. 93) beschriebene Methode wurde in bezug auf ihre Empfindlichkeit mit dem üblichen Fluornachweis durch Anätzung eines Uhrglases verglichen. Der Vf. benutzte hierzu eine wss. Lsg. von genau gewogenen Mengen reinsten Natriumfluorids. Seine Unterss. führten zu dem Resultat, daß die alte Methode empfindlicher ist, und daß nur bei relativ größeren Fluormengen die beiden von RUPP zum Nachweis benutzten Rkk. gleichzeitig eintreten.

Bezüglich der erst nach dem Anhauchen des Uhrglases sichtbar werdenden Schriftzüge hebt der Vf. hervor, daß die Rk. noch als positiv zu betrachten ist, wenn sich die Schrift auf dem Uhrglase durch Anhauchen jederzeit wieder hervorruft, nachdem das Glas gehörig abgespült und getrocknet worden ist. Es wird darauf hingewiesen, daß man sich stets davon überzeugen muß, daß die Nadel,

mit der man in den Paraffinüberzug Figuren zeichnet, das Glas nicht ritzt. Der Vf. warnt deshalb vor der Verwendung von Stahlnadeln. (Chem.-Ztg. 36. 229—30. 29/2. Breslau.)
JUNG.

S. S. Peck, *Salpetersäurestickstoff in gemischten Düngern*. Die Methode von GUNNING, beruhend auf der Zugabe von Quecksilber, ist bei *Düngern*, die NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, organischen Stickstoff, Phosphate u. Kaliumsalze enthalten, in bezug auf die Best. der Feuchtigkeit und des Stickstoffgehaltes ungenau. Vf. schlägt auf Grund seiner Unterss. folgendes Verf. vor: 10 g der zu untersuchenden Probe werden 1 Stde. mit W. digeriert und dann filtriert und die Fl. bis auf 500 cem gebracht. Der bei niederer Temp. getrocknete Rückstand (organischer Stickstoff) wird mit Hg, K_2SO_4 und H_2SO_4 digeriert. In 25 cem des 500 cem betragenden wasserlöslichen Filtrats wird zuerst der Ammoniakstickstoff mit NaOH bestimmt, und dann mit Fe und H_2SO_4 nach ULSCH-STREET zur Best. des Ammonium- und Salpetersäurestickstoffs behandelt. In einem kupfernen KJELDAHLSchen Kolben werden 25 cem des Filtrats zunächst mit Fe u. H_2SO_4 und dann mit Hg, K_2SO_4 und H_2SO_4 2 Stdn. behandelt. Der in W. l. Teil des organischen Stickstoffs der mit Natronlauge als Ammoniakstickstoff bestimmt ist, beträgt 2,8% des Gesamtstickstoffs oder 0,08 des Ammoniakstickstoffs. Gemischte Dünger zeigen nach 16-wöchiger Lagerung keinen Verlust an Stickstoff, der Gehalt an Feuchtigkeit betrug 38%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 817—18. Nov. [5/9.] 1911. Honolulu. T. H. Chem. Lab. Exp. Stat. Hawaiian Sugar Planters Association.)
STEINHORST.

H. Neubauer und F. Lücker, *Über die v. Lorenzsche Methode der Phosphorsäurebestimmung*. Bei der v. LORENZschen (Landw. Vers.-Stat. 55. 183; C. 1901. I. 644) Phosphorsäurebest. bietet das Auswaschen des Nd. mit Aceton Vorteile gegenüber dem mit A. und Ä. Man kann damit die Trocknungszeit des Nd. abkürzen; das Verschwinden des Geruchs zeigt an, daß der Nd. fertig zum Wägen ist; die Anwendung einer Waschflüssigkeit statt zweier vereinfacht das Verf. Das Aceton ist leicht wiederzugewinnen durch Entwässern mit Kaliumcarbonat und Dest. — Die Verwendung einer einzigen Pumpe zum Filtrieren und Evakuieren des Trocknungsapp. ist nicht praktisch. Für kontinuierliches Arbeiten empfehlen die Vff. einen Evakuierungsapp., der von der Firma C. GERHARDT, Bonn, geliefert wird und so eingerichtet ist, daß jeder Tiegel einzeln unter eine kleine Glaskappe gesetzt werden kann, die sich sowohl mit der Pumpe u. dem gemeinsamen Manometer als auch mit der äußeren Luft verbinden läßt.

Zur Wiedergewinnung des Acetons empfehlen die Vff. folgende Einrichtung: Es werden zwei Filtrierstutzen, der eine von weißem Glas zur Aufnahme des wss. Filtrats, der andere von braunem Glas zur Aufnahme des Acetons verwendet. Der Vorstoß, in den der Filtertiegel mit einer Gummidichtung eingesetzt wird, ist unten mit einem Schriff versehen, der in die Öffnungen der Filterflaschen paßt. Beide Filtrierflaschen sind durch einen Dreiwegehahn mit der Pumpe und der äußeren Luft verbunden. Das gebrauchte Aceton sammelt man in einer braunen Flasche über Kaliumcarbonat. Von Zeit zu Zeit wird das Aceton abdestilliert (nicht mit offener Flamme). Die von 55—60° übergehenden Bestandteile sind wieder als Waschflüssigkeit verwendbar. Zur Filtration des Nd. sind Tiegel mit Platinschwammfilter (Neubauertiegel) am bequemsten. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 161—75. 26/1. Versuchs-Stat. Bonn.)
JUNG.

Jas. O. Handy, *Methode zur Analyse von Goldlegierungen des Handels*. (Gold, Silber, Kupfer und zuweilen Zink und Zinn sind gegenwärtig.) 0,5 g der zu untersuchenden *Goldlegierung* werden in Form feiner Späne in Königswasser gel. Eine

Mischung von 1 Tl. HNO_3 + 4 Tln. HCl hat sich als am wirksamsten erwiesen. Silber wird als AgCl bestimmt. Zink als Sulfid ausgefällt und als Oxyd bestimmt. Zinn wird von Cu und Au durch HCl herausgelöst und ebenfalls als Oxyd bestimmt. Kupfer wird auf titrimetrischem Wege in der salpetersauren Lsg. von Ag und Cu bestimmt. Gold wird in der Legierung direkt mittels der Kapelle bestimmt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 804—5. November [9/8.] 1911. Pittsburgh. Testing Lab.)
STEINHORST.

W. Trautmann, *Zur Analyse des Ferroumans. II.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 24. 61; C. 1911. I. 686.) Aluminium wird durch Schmelzen nicht der Legierung (l. c.), sondern des feingepulverten Rückstandes von der Ammoniumcarbonatfällung mit Na_2O , etc. ermittelt. — Bei der Trennung von Eisen u. Aluminium von Uran bleiben manchmal trotz 24-stdg. Stehen noch Spuren in Lsg., die dann beim Kochen mit dem U ausfallen. Gute Resultate liefert die Trennung des Fe vom U mittels Schwefelammonium bei Ggw. von Ammoniumcarbonat. Man löst die Legierung in Königswasser oder schließt bei Ggw. von viel SiC durch Rösten u. Erwärmen mit HF und H_2SO_4 auf, übersättigt die verd., völlig oxydierte Lsg. kalt mit festem Ammoniumcarbonat, gibt $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in geringem Überschuß zu und filtriert einen aliquoten Teil ab; aus dem Filtrat scheidet man durch anhaltendes Kochen das U ab, gibt nötigenfalls einige Tropfen NH_3 zu und filtriert nach dem Absitzen rasch ab, oder man säuert mit HNO_3 an und fällt nach dem Kochen das U durch NH_3 . Das Auswaschen erfolgt mit verd. Ammoniumnitratlsg. — Beim Lösen der Legierung in Königswasser hinterbleibende schwarze, glänzende Teilchen sind Siliciumcarbid. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 19. 5/1. 1912. [29/11. 1911.])
HÖHN.

Raymond C. Benner und Miner L. Hartmann, *Die Kapellenprobe.* Je zwei Kapellen werden in einem Muffelofen, der elektrisch heizbar ist, bei $750-800^\circ$ an der Rückseite und 650° an der Vorderseite geprüft. Kapellen aus Knochenasche ergeben auf 10 g Bleilegierung, die 35—40 mg Silber enthält, einen Silberverlust von 2,4—2,6%. Morganitkapellen sind sehr hart, feinkörnig und reißen nicht, der Silberverlust beträgt bei ihrer Verwendung nur 2%. Casseitkapellen erweichen in der Hitze u. werden narbig; Verlust an Silber 3,09%. Brownitkapellen (Silberverlust 2,89%) verhalten sich ähnlich. Kapellen aus reinem Zement und solche mit 50% Knochenasche genügen im allgemeinen (Verlust 3,38 u. 2,95%). Magnesiumoxyd, calc. Magnesit mit Portlandzement, gelatinöser Kieselsäure, Sand und verschiedenen organischen Stoffen als Bindemittel sind als Material für Kapellen ungeeignet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 805—6. November [7/9.] 1911. Tucson. Univ. of Arizona.)
STEINHORST.

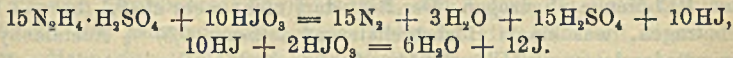
E. Aweng, *Die Prüfung des Spiritus auf Methylalkohol.* Fallen die Proben nach DENIGÈS u. RIMINI negativ aus, so ist sicher kein Methylalkohol vorhanden, fallen beide positiv aus, so kann man mit ziemlicher Sicherheit auf die Ggw. von Methylalkohol schließen. Zu einer Beanstandung des fraglichen Spiritus dürfte aber nur die Darst. von Hexamethylentetramin und Nachweis desselben mit HgCl_2 und Jodquecksilberjodkalium endgültig genügen. Zu diesem Zweck destilliert man 100 ccm des fraglichen A., fängt die ersten 5 ccm auf, oxydiert sie nach DENIGÈS mit 250 ccm KMnO_4 -Lsg., entfärbt mit Oxalsäure und destilliert die gebildete Aldehyde getrennt ab. Zuerst geht der Acetaldehyd über, der sich mit dem JEAN-schen Reagens (Phenylhydrazin, Nitropussidnatrium und Natronlauge) dunkelrot färbt. Formaldehyd geht langsamer über u. färbt sich mit dem genannten Reagens dunkelblau. Sobald das Destillat die letztere Färbung gibt, sammelt man dasselbe auf, bis sämtlicher Aldehyd übergegangen ist, dampft es mit überschüssigem NH_3

ein, nimmt den Rückstand in wenig W. auf und prüft einen Tropfen der Lsg. mit 2 Tropfen HgCl_2 -Lsg. oder 2 Tropfen Jodquecksilberjodkaliumlsg. u. Mk. (Apoth.-Ztg. 27. 159. 28/2.)
DÜSTERBEHN.

W. Sailer, *Nachweis von Methylalkohol*. Man versetzt 5 ccm des fraglichen A. oder des alkoh. Destillats mit 0,1 g CrO_3 und 10 Tropfen konz. H_2SO_4 , läßt bis zum Eintritt der Grünfärbung stehen und gibt dann in einer Porzellanschale zu 6 Tropfen dieser Fl. 20 Tropfen konz. H_2SO_4 und einige Körnchen Morphin oder einige Tropfen einer frisch bereiteten, 5%ig. Pyrogallollsg. Bei Ggw. von Methylalkohol entsteht eine dunkelbraune bis dunkelviolette (Morphin), bezw. schokoladenbraune (Pyrogallol) Färbung. Ist die Rk. positiv ausgefallen, so wiederholt man sie mit nur 0,05 g CrO_3 und 5 Tropfen H_2SO_4 und erhält alsdann bei Verwendung von Morphin innerhalb 5 Minuten eine grünlichgelbbraune, schwach violett geränderte, weiterhin eine rötlichgelbbraune Färbung, wenn etwa 5% Methylalkohol zugegen sind, eine rotgelbbraune, bläulichviolett geränderte, dann eine rötlichgelbbraune Färbung, wenn ca. 15% Methylalkohol vorhanden sind, eine blauviolette, veilchenblau geränderte, dann carmoisinrote und dunkelcarmoisinrote Färbung, wenn ca. 50% Methylalkohol im A. enthalten sind. Reiner A. färbt sich citronengelb, dann orange-gelb und erst nach längerem Stehen gelbbraun. (Pharmaz. Ztg. 57. 165. 28/2. Hamburg.)
DÜSTERBEHN.

Geo. D. Rosengarten, *Notiz über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Äthyläther* (U. S. P.). Das calibrierte Pyknometer, von 25 ccm Inhalt, wird bis zu einer Marke mit W. gefüllt und gewogen. Mit Ä. wird nun bis zu einem Teilstrich über dieser Marke gefüllt. Das Pyknometer wird in ein Gefäß mit 1 l W. von genau 25° bis zur Volumkonstanz gehalten. Nach Entfernung des zuviel hineingegebenen Ä. wird gewogen. Die Werte sind bis auf zwei Stellen der vierten Dezimale genau. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 872. Nov. [Sept.] 1911. Lab. of the POWERS-WEIGHTMANN-ROSENGARTEN Co.)
STEINHORST.

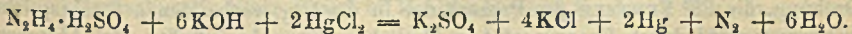
E. Rimini und T. Jona, *Über die Bestimmung von Formaldehyd*. Vff. besprechen die üblichen Verf., besonders das von RIEGLER (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 92; C. 1901. I. 857), beruhend auf der Überführung des Formaldehyds in Formalazin durch Hydrazin: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Der Überschuß des Hydrazins wird gasometrisch bestimmt im Sinne nachstehender Gleichung:



Bei der Best. ist zu beobachten, daß auch Formalazin auf die Dauer von HJO_3 angegriffen wird, so daß leicht zu geringe Werte an Formaldehyd gefunden werden. RIMINI hat die Best. insofern vereinfacht, daß durch Best. in alkal. Lsg. nur die Reduktion bis zur B. von Jodid durchgeführt wird:



Formalazin ist in alkal. Lsg. sehr beständig, so daß bei der gasometrischen Best. nur der N des überschüssigen Hydrazins bestimmt wird. Die Methode ist von den Vff. nun noch weiter vereinfacht worden, daß unter Ausschluß von Jod nur mit HgCl_2 in alkal. Lsg. gearbeitet wird:



An einer Tabelle ist gezeigt, wie bei der RIEGLERschen Methode mit der Einwirkungsdauer der gefundene Formalingehalt sinkt (von 39,00% nach 2 Minuten

auf 28,40% in 39 Minuten). In mehreren anderen Tabellen sind vergleichende Bestst. der bewährten Methoden mit der neuen der Vf. zusammengestellt. Die Übereinstimmung der Resultate ist sehr gut. Die Methode der Vf. wird wie folgt ausgeführt: Man bestimmt zunächst mit dem LUNGESchen Nitrometer die Menge N, die durch HgCl_2 aus 20 ccm 1,1%ig. Hydrazinsulfatlsg. entwickelt wird. Alsdann mischt man 20 ccm der Lsg. mit 5 ccm Formaldehydlsg. (ca. 1,1%) und bestimmt darauf mit HgCl_2 gasometrisch den überschüssigen N. Beigegeben sind die Untersuchungsergebnisse von formaldehydhaltigen Handelsdesinfektionsmitteln. (Giorn. Farm. Chim. 61. 49—56. Februar 1912. [Juli 1911.] Pavia. Chem.-pharm. und toxikolog. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

Temistocle Jona, *Nachweis von kleinen Mengen Chloral neben Chloroform*. Der Nachweis von Chloral wird in der Regel geführt durch Überführung in Ameisensäure, welche dann reduzierend wirkt. Er ist unmöglich in Ggw. einer Verb. mit der Gruppe $-\text{CCl}_3$, wie Chlf., jedoch können auch Bromoform, Jodoform und Trichloressigsäure zu Täuschungen Anlaß geben. Dest. führt auch nicht zum Ziel, da auch Chlf. mit übergeht. Vf. empfiehlt folgende Methode: Die zu untersuchende Substanz wird in wss. Lsg. (schwach schwefelsauer) mit Zn in der Kälte stehen gelassen unter Watteverschluß bis zum Aufhören der H-Entw. Alsdann bringt man in den Hals des Kolbens einen mit frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlsg. und 5%ig. Piperidinlsg. getränkten Filtrierpapierstreifen. Man erwärmt kurze Zeit, die Fl. darf jedoch nicht das Papier erreichen. Der durch Reduktion des Chlorals gebildete Äthylaldehyd färbt das Papier blau. Es gelang Vf., auf diese Weise noch Chloralhydrat in einer Verdünnung von 1:20000 nachzuweisen. (Giorn. Farm. Chim. 61. 57—59. Februar. [Januar.] Pavia. Chem.-pharm. und toxikolog. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

R. Richter, *Quantitative Bestimmung von Acetaldehyd in Paraldehyd*. Vf. benutzt die vom Arzneibuch für die Best. des Formaldehyds vorgeschriebene Sulfitmethode. Man löst 10 g Paraldehyd in 100 ccm W., neutralisiert die Lsg. in Ggw. von 2 Tropfen Phenolphthaleinlsg. mit n. Kalilauge, setzt 20 ccm Natriumsulfitlsg. (25 g kryst. Natriumsulfit gel. in W. zu 100 ccm) hinzu und titriert mit n. HCl bis zur Entfärbung. Hierauf wird diejenige Menge n. HCl, die erforderlich ist, um ein Gemisch von 100 ccm W. und 20 ccm der obigen Sulfitlsg. in Ggw. von 2 Tropfen Phenolphthaleinlsg. zu entfärben, von der bei der obigen Best. verbrauchten HCl-Menge abgezogen. Der Rest darf nicht mehr als 9,1 (bezw. 1,15) ccm n. HCl betragen, was einem Höchstgehalt von 4 (bezw. 0,5) % Acetaldehyd entsprechen würde; 1 ccm n. HCl = 0,044 g Acetaldehyd. — Die nach dieser Methode an einer Reihe von Handelspräparaten ausgeführten Bestst. ergaben, daß im Handel leicht ein Paraldehyd mit nur wenigen Zehntelprozenten Acetaldehyd zu haben ist. Man kann nach Ansicht des Vfs. fordern, daß der Paraldehyd die D. 0,998—1,00, den E. 10—11° zeige u. nicht mehr als 0,3% S., 0,5% Acetaldehyd u. 0,1—0,2% Metaldehyd, festgestellt durch Verdampfen von 10 g Paraldehyd bei 50°, enthalte. (Pharmaz. Ztg. 57. 125—26. 14/2. Groß-Schweidnitz i. Sa.)

DÜSTERBEHN.

P. B. Dunbar und **R. F. Bacon**, *Bestimmung von Äpfelsäure*. (Vgl. YODER, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 563; C. 1911. II. 905.) Eine neutrale Lsg. von Äpfelsäure erhält durch Behandeln mit Uranylacetat eine Vergrößerung der Drehung, die 28° VENTZKE pro Prozent der in der Lsg. vorhandenen S. entspricht. Weinsäure wird durch Uranylacetat in ähnlicher Weise beeinflusst. Bei Abwesenheit dieser S. kann die Äpfelsäure quantitativ bestimmt werden durch Polarisation der ursprünglichen und der mit Uranylacetat behandelten Substanz. Multipliziert

man die Differenz bei den Ablesungen mit 0,036, so erhält man die Prozentzahl der anwesenden Äpfelsäure. Sind mehr als 10% reduzierende Zucker u. weniger als 0,25% Äpfelsäure in der Lsg. vorhanden, muß die Methode in bestimmter Weise abgeändert werden, da die Resultate durch die Einw. des Uranylacetats auf die Drehung des Zuckers verändert werden. Wegen der Einzelheiten, der für spezielle Fälle abgeänderten Methode, wolle man das Original einsehen. 0,2—2 $\frac{1}{2}$ % sind die für die Best. günstigsten Grenzkonzentrationen. Im Mittel beträgt der Fehler in den ungünstigsten Fällen 5% des wahren Wertes. 12 Bestst. lassen sich bequem in 4 Stdn. ausführen, einbegriffen sind die 2 Stdn., die für Schütteln der Lsgg. mit Uranylacetat nötig sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 826 bis 831. Nov. [21/9.] 1911. Washington. D. C. Bureau of Chem.) STEINHORST.

C. M. Pence, *Eine Studie über die Bestimmung von Resorcin mittels Brom und Jod*. Vf. schlägt zur quantitativen Best. von Resorcin vor, folgendermaßen zu arbeiten: 1,4563 g Resorcin werden in Wasser gelöst und auf 500 cem aufgefüllt. 25 cem der Lsg. werden mit 50 cem $\frac{1}{10}$ -n. Bromlsg. und 50 cem W. nach Hinzugabe von 5 cem konz. HCl geschüttelt und 1 Min. absetzen gelassen. Nach Verdünnung auf 200 cem werden 5 cem 20%ig. KJ-Lsg. hinzugefügt u. tüchtig durchgeschüttelt nach 5 Min. wird titriert unter Verwendung von Stärke als Indicator. Die erhaltene Zahl von $\frac{1}{10}$ -n. Bromlsg. wird durch 0,4 dividiert (oder mit 2,5 multipliziert) und ergibt den Gehalt an Resorcin. Eine große Zahl von Bestst. erweist die Genauigkeit der Methode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 820—22. Nov. [28/8.*] 1911. Indianapolis. Research Lab. of ELI LILLY and Co.) STEINHORST.

Ralph Hoagland, *Die Bestimmung von Gliadin oder alkohollöslichem Protein in Weizenmehl*. Verss. haben ergeben, daß zur Extraktion von Gliadin aus Weizenmehl am besten A. von 50 Gewichtsprozenten Verwendung findet. 2 g der zu untersuchenden Probe werden 60—90 Min. auf einer Schüttelmaschine mit 100 cem 50%ig. A. geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wird filtriert und in einem bestimmten Teil des Filtrats der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 838—42. Nov. [28/7.] 1911. St. Paul. Minnesota. Exp. Stat. Division of Agric. Chem. and Soils.) STEINHORST.

Herman C. Lythgoe und Clarence E. Marsh, *Die Bestimmung von Benzoesäure im Kaffeeextrakt*. Bei der Zugabe von FeCl₃ erhält man aus dem äth. Kaffeeextrakt ein dem Ferrobenzoat ähnlichen Nd., dem jedoch die charakteristische Färbung fehlt. Das Ammoniumsalz dieser Substanz gibt Ndd. mit Eisen-, Kupfer-, Calcium-, Magnesium-, Mangan- und Nickelsalzen. Vf. schlagen folgendes Bestimmungsverf. für Benzoesäure vor: Die angesäuerte Lsg. wird mehrfach mit Ä. extrahiert und der gesamte Extrakt mit W. gewaschen und mit NH₃ ausgezogen. Unter Zugabe von wenig NH₃ wird auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit Mangansulfat versetzt. Der Nd. wird abfiltriert und mit wenig W. gewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale mit Eisenchlorid geprüft u. zur Trockne gedampft; durch Sublimation wird der Trockenrückstand gereinigt und der F. bestimmt. Durch Auflösen der Krystalle in NH₃ und Zugabe von FeCl₃ kann Benzoesäure durch den fleischfarbenen Nd. charakterisiert werden. Die Methode von CLARK (Science 1909. 253) ist für die quantitative Best. mit gutem Erfolg angewendet worden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 842. November [21/7.] 1911. Boston. Massachusetts State Board of Health, Dep. of Food and Drug Inspektion.) STEINHORST.

Ferrin, *Schnellverfahren zur Untersuchung von Bohnen*. Bei der Feststellung, ob es sich um gewöhnliche Speisebohnen oder um blausäurehaltige Mondbohnen

handelt, kann die mkr. Unters. oft wertvolle Anhalte geben. Die gemahlene Substanz wird einige Zeit mit heißem W. eingeweicht, dann in Glycerin u. Mk. bei 300facher Vergrößerung betrachtet. In Speisebohnen findet man stets Konglomerate prismatischer Zellen, deren jede ein Oxalatkrystall enthält. Bei giftigen Mondbohnen findet man nie Oxalatkrystalle. Die Arbeit bringt zwei diesbezügliche mkr. Bilder, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Ann. des Falsifications 5. 80—81. Februar. Nantes. Finanzlab.) GRIMME.

Clarence F. Ramsay, *Eine neue und genaue Methode zur Bestimmung des tryptischen Wertes des Pankreatins*. Pankreatin besitzt einen höheren tryptischen Wert als Pepsin. Während Trypsin in kurzer Zeit Proteide in Proteosen und Peptone umwandelt, gebraucht Pepsin zu dieser Umwandlung ziemlich lange Zeit. Die U. S. P. zur Best. des tryptischen Wertes von Pankreatin ist nicht genügend genau, da die Beendigung der Rk. nicht scharf genug erkannt werden kann. Vf. schlägt vor, stets eine Reihe von Milchproben (je 50 ccm), die auf 40° erwärmt werden müssen, mit entsprechenden Mengen verschieden starker Pankreatinlsgg. zu versetzen, um den möglichst genauen tryptischen Wert ermitteln zu können. Bei den meisten Handelspankreatinen liegt der tryptische Wert bei 1 : 800 bis 1 : 1000. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 822—23. Nov. [28/8.] 1911. Detroit. PARKE, DAVIS & Co., Scientific Dep.) STEINHORST.

Rémy Prouzergue, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette*. Der neuen Methode liegt die bekannte rote Färbung des Phenolphthalein-alkalis zugrunde. — Man zieht eine dünnwandige, ca. 25 cm lange, 5 mm weite Glasröhre an ihrem Ende zu einer capillaren Öffnung aus und sticht diese in das vorher geschmolzene und darauf 24 Stdn. abgekühlte Fett ein, derart, daß 2—3 mm davon in die Capillare eindringen. Man säubert die Außenseite der Capillare sorgfältig u. zieht sie so oft durch eine Flamme, bis das Fett geschmolzen ist und die Öffnung der Capillare vollständig verschließt. Sobald das Fett wieder vollständig erstarrt ist, füllt man die Röhre zur Hälfte mit W., dem 2 Tropfen alkoh. Phenolphthaleinlsg. zugesetzt sind, befestigt sie in üblicher Weise an einem Thermometer, hängt dieses in ein mit ca. 0,1^o/₁₀₀ig. Natronlauge gefülltes, 20 cm langes, 15 mm weites Reagensglas und bringt den App. in ein Glycerinbad. Die Flüssigkeitsschicht muß in dem Reagensrohr 1—2 cm höher stehen, als in dem Capillarröhrchen! Man erhitzt jetzt das Glycerinbad vorsichtig und notiert die Temp., bei welcher sich die Fl. in der Capillare plötzlich infolge der Berührung der beiden Fl. rot färbt. Der auf diese Weise bestimmte F. des Fettes ist der Punkt des beginnenden Schmelzens und wird vom Vf. durch das Zeichen Fn. ausgedrückt. Der App. ist im Original durch eine Fig. wiedergegeben. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 56—58. 15/2. Lille. Militärhospital.) DÜSTERBEHN.

J. F. Sacher, *Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Ölen*. Zur Best. des spezifischen Gewichtes von Ölen, bei denen infolge Zähflüssigkeit oder sehr dunkler Färbung Aräometer, Pyknometer und hydrostatische Wage versagen, stellt man sich mittels zweier Büretten, von denen die eine absol. A., die andere destilliertes W. enthält, eine Mischung annähernd gleicher Teile A. und W. her, bringt einen Öltropfen in die Mischung u. gibt so lange A. oder W. zu, bis der Tropfen schwebt. Die Löslichkeit der meisten Öle in 50—55%ig. A. ist so gering, daß sich hieraus keine wesentliche Fehlerquelle ergibt. Den aus der Kontraktion beim Mischen von W. und A. sich ergebenden Fehler vermeidet man, wenn man den Alkoholgehalt des Gemisches in Gewichtsprozenten berechnet. (Farbenzeitung 17. 458—59. 2/12. 1911.) HÖHN.

Percey H. Walker und E. W. Boughton, *Die Fluorescenzprüfung der Mineral- und Harzöle*. OUTERBRIDGES (S. 530) Methode, durch Fluorescenz von *Mineral- und Harzölen* diese in *Pflanzenölen* nachzuweisen, ist nicht einwandfrei. Die Vf. haben eine Reihe von Pflanzenölen auf die Fluorescenz hin geprüft und gefunden, daß reine *Leinöle*, sowie auf 300° erhitzt gewesenes *Olivenöl* ebenfalls fluorescieren. Gewisse Terpentine zeigten ebenfalls Fluorescenzerscheinungen, andere dagegen nicht, auch nicht bei Zusatz von Mineralöl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 816—17. November [23/9.] 1911. Washington. Contracts Lab. Bur. of Chem.)
STEINHORST.

F. Sommer, *Über die Anwendung der Formolitreaction in der Paraffinanalyse*. Da die zur Beurteilung von Paraffinen wichtigen Eigenschaften, die Neigung zum Vergilben u. die Transparenz, Funktionen des Ölgehalts sind, hat der Vf. das im Handelparaffin enthaltene Öl untersucht. Das Öl wurde aus den Abläufen des Paraffin-Schwitzprozesses durch wiederholtes Schwitzen, Abkühlen unter 0° u. Auspressen in Filtertüchern gewonnen. Es bestand nur zum geringsten Teil aus gesättigten KW-Stoffen. Die Jodzahl betrug 444, es löste sich zu $\frac{3}{4}$ in konz. H_2SO_4 u. gab 63% Formolit. Verss. haben bewiesen, daß zur ziffernmäßigen Best. der Transparenz die fl. KW-Stoffe in Paraffin bestimmt werden müssen, bei der Ermittlung der Vergilbungsmöglichkeit dagegen ist es gelungen, durch Best. der Formolitzahl brauchbare Werte zu erlangen. 20g Paraffin wurde geschmolzen, mit 20 cem konz. H_2SO_4 versetzt u. allmählich die gleiche Menge Formaldehyd zufließen gelassen. Der Kolbeninhalt färbte sich hierbei intensiv dunkelrot. Das Gemisch wurde noch 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, dann in eine Porzellanschale gegossen und bis zur vollständigen Trennung des Reaktionsproduktes von Paraffin auf dem Wasserbad gelassen. Nach dem Erkalten wurde der Paraffinkuchen abgehoben u. die darunter stehende Fl. mit viel W. verd. u. im Scheidetrichter mit Chlf. ausgeschüttelt. Hierbei geht das Formolit in Lsg. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels u. Trocknen des Rückstandes bei 105° wurde gewogen. Alle untersuchten Proben wurden dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt. Die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate zeigen, daß, je höher die Formolitzahl war, desto rascher das Vergilben eintrat. Der Vf. empfiehlt daher die Formolitzahl als Kriterium zur Beurteilung von Paraffin u. schlägt für Fabriken, die über ein gleichmäßiges Paraffinöl verfügen, vor, die Chlf.-Lsg. colorimetr. gegen eine Normalfarbe zu vergleichen. Nach Verss. des Vfs. ist ein Paraffin mit mehr als $\frac{3}{4}$ % Öl stets opak. (Petroleum 7. 409—10. 17/1. Triest.)
JUNG.

H. Caron, *Bestimmung der Nitrate im Harn*. (Vgl. Ann. Chim. analyt. appl. 16. 211; C. 1911. II. 390.) Vf. hat den Nitratgehalt der Harnen nach 3 verschiedenen Verf., nämlich nach der Methode von SCHLOESING, dem Nitronverf. von BUSCH und der colorimetrischen Diphenylaminmethode zu bestimmen versucht. Die Methode von SCHLOESING gibt brauchbare Resultate, sie ist jedoch umständlich und erfordert viel Fl. Das Nitronverf. von BUSCH ist beim Harn direkt nicht anwendbar. Das colorimetrische Verf. gibt zwar nur annähernde Werte, ist aber dafür sehr einfach und bequem. Man benutzt eine Lsg. von 2—3 mg Diphenylamin in 100 cem H_2SO_4 und 40 cem W. und gibt 5 cem dieses Reagenses einerseits in 0,5 cem einer 1, 2, 3, 4, 5%ig. KNO_3 -Lsg., andererseits in 0,5 cem des zuvor entsprechend verdünnten Harns. Jedem Vers. setzt man vor der Diphenylaminlsg. einen Tropfen 10%ig. HCl zu. Nach 10—20 Min. langer Einw. vergleicht man die Färbungen in üblicher Weise. — Gefunden wurden in der Regel im Harn 100 bis 200 mg Nitrat, in einigen Proben auch 300—400 mg, bisweilen auch nur einige mg pro 1000 cem. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 9—13. 15/1.)
DÜSTERBEHN.

Crouzel, *Neues Verfahren zum Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harn*. Mischt man 3 Vol. reine H_2SO_4 mit 1 Vol. reiner HNO_3 und überschichtet das Gemisch mit dem gleichen Vol. Harn, so färbt sich dieser bei Ggw. von Gallenfarbstoffen grün und die Berührungszone der beiden Fl. orangerot, während der übrige Teil des Reagenses farblos bleibt. Beim Mischen der beiden Schichten färbt sich die Fl. gelb. Ersetzt man das Säuregemisch durch Königswasser, so bildet sich ein Ring; der übrige Teil der Fl. färbt sich zuerst rosa, dann gelb. — Gleiche Vol. Harn und Bleiessig oder Bariumnitratlg. geben bei Ggw. von Gallenfarbstoffen einen gelben Nd. Quecksilbernitrat erzeugt eine schmutzig graue, violett reflektierende, Alaun eine kastanienbraune Fällung. Schüttelt man einen gallehaltigen Harn mit Bleischrot, so bildet sich ein gelber Schaum, der auf Zusatz von HNO_3 samt der Fl. eine grünliche Färbung annimmt. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 58 bis 59. 15/2.)
DÜSTERBEHN.

L. Grimbert und J. Morel, *Über die Bestimmung der Acidität des Harns*. Durch Titration des Harns in Ggw. von Phenolphthalein würde man die wirkliche, d. i. die dem Übergang von NaH_2PO_4 in Na_2HPO_4 entsprechende Acidität erhalten, wenn die Ggw. von Ammoniumsalzen im Harn den Endpunkt der Titration nicht verzögern und die im Harn vorhandenen Ca-Salze durch ihre Einw. auf das NaH_2PO_4 im Sinne der Gleichung: $2NaH_2PO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2NaCl + 4HCl$ die Best. nicht stören würden. Der durch die Ggw. der Ammoniumsalze bewirkte Fehler läßt sich dadurch beseitigen, daß man nach der Titration in Ggw. von Phenolphthalein eine Best. des NH_3 nach RONCHÈSE mit Formol vornimmt. Die bei der letzteren Best. verbrauchten cem Natronlauge geben, durch 3 dividiert, die Anzahl $\frac{1}{10}$ cem an, welche von dem ersteren Wert in Abzug zu bringen sind. Die zweite Fehlerquelle beseitigt man durch Zusatz von etwas pulverisiertem Kaliumoxalat zum Harn. So verbrauchen z. B. 20 cem einer 4,048 $\frac{0}{100}$ ig. NaH_2PO_4 -Lsg. zur Neutralisation in Ggw. von Phenolphthalein 6,8 cem nach Zusatz von 2,80 $\frac{0}{100}$ CaO (als $CaCl_2$) und 0,5 $\frac{0}{100}$ NH_3 (als NH_4Cl) 12,1 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Nach der Reinigung mit Kaliumoxalat sind 7 cem, nach Zusatz von Formol 6,1 cem notwendig. Zieht man von den 7 cem $\frac{6,1}{30}$ cem = 0,2 ab, so erhält man den Wert 6,8, der auch bei der Titration der NaH_2PO_4 -Lsg. gefunden wurde.

Die monovalente Acidität des NaH_2PO_4 gegenüber Phenolphthalein repräsentiert die Phosphatacidität p des Harns. Bezeichnet man die wirkliche Acidität, d. i. diejenige, welche durch direkte Titration in Ggw. von Phenolphthalein ermittelt wird, mit R, so kann man, wenn der Phosphorsäuregehalt des Harns = $P_2O_5/2$ bekannt ist, u. die Werte in monovalenter H_3PO_4 ausgedrückt werden, hieraus die organische Acidität a, die absol. Acidität A, d. i. diejenige, welche dem Übergang von NaH_2PO_4 in Na_3PO_4 entspricht, und ev. den Gehalt an NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 ableiten.

1. $p < R$. In diesem Falle ist Na_2HPO_4 nicht vorhanden, ev. aber a; man hat dann $a = R - p$; $A = 2p + a$; $NaH_2PO_4 = p \times 3,680$. — 2. $p > R$. In diesem Falle ist a nicht vorhanden, und der Gesamtwert für p teilt sich in die durch NaH_2PO_4 bewirkte, mit m bezeichnete und die durch Na_2HPO_4 erzeugte, mit d bezeichnete Phosphatacidität. Man hat dann: $m = R$; $d = p - R$; $A = 2R + d$; $NaH_2PO_4 = R \times 3,680$; $Na_2HPO_4 = d \times 4,256$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 378—80. [5/2.*])
DÜSTERBEHN.

W. Dockhorn, *Über Nachweis von Blut in Faeces*. Vf. zählt die gebräuchlichsten Methoden auf und empfiehlt für das pharmazeutische Laboratorium außer der Guajacprobe, bei der das Terpentingöl zweckmäßig durch H_2O_2 ersetzt wird, die

Probe mit den aus je 0,1 g Benzidin und Natriumperborat bestehenden Tabletten. (Pharmaz. Ztg. 57. 165. 28/2. Magdeburg.) DÜSTERBEHN.

H. Cormimboeuf, *Bestimmung der Glycyrrhizinsäure im Glycyrrhizinammonium des Handels*. Eine gute Handelssorte von Glycyrrhizinammonium enthält 70—75% reines Glycyrrhizinammonium. ca. 10% W., 10—15% Gummi, 1—1,5% Asche und ca. 2% unl. organische Stoffe. — Man bestimmt in üblicher Weise das W., die in sd. W. unl. organische Substanz und die Asche und verfährt dann zur Best. der Glycyrrhizinsäure wie folgt. Das Filtrat der Best. des Unlöslichen in 2 g Substanz versetzt man mit 5 ccm n. H_2SO_4 , läßt 12 Stdn. stehen, gießt die klare Fl. durch ein Filter ab, wäscht die abgeschiedene Glycyrrhizinsäure möglichst durch Dekantieren mehrfach mit kleinen Mengen W. so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, und löst die Glycyrrhizinsäure in Ammoniak (Lsg. A). Die Mutterlauge samt Waschwässern dampft man fast zur Trockne, knetet den zähen, schwarzen Rückstand dreimal mit je 10, 10 und 5 ccm W. durch, filtriert die Waschwässer ab, löst die zweite Portion Glycyrrhizinsäure ebenfalls in Ammoniak, vereinigt diese Lsg. mit der Lsg. A, dampft das Gemisch zur Trockne, erhitzt den Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht und wägt. — Hierauf ermittelt man die Menge Gummi dadurch, daß man die Mutterlauge der zweiten Glycyrrhizinabscheidung zusammen mit überschüssigem NH_3 zur Trockne dampft, den Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknet und von dem Gewicht 0,330 g für vorhandenes Ammoniumsulfat abzieht. — Die Glycyrrhizinbest. ist auf 0,5% genau. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 47—50. 15/2. Lab. d. Firma Poulenc frères.)

DÜSTERBEHN.

L. Bourdier, *Über das braune Scammoniumharz. Seine Eigenschaften. Nachweis seiner Verfälschungen*. *Convolvulus scammonia* L. liefert der *materia medica* 3 Prodd., Scammoniumharz in Tropfen, weißes und braunes Scammoniumharz, von denen die beiden ersten im Kodex enthalten sind. Da das weiße Harz meistens, wenn nicht ausschließlich durch Entfärben des braunen Harzes u. nicht aus dem Scammoniumharz in Tropfen gewonnen wird, so empfiehlt es sich, das braune Harz, welches durch Extraktion der getrockneten Wurzel mit A. nach der für das Jalapenharz angegebenen Vorschrift erhalten wird, als offizinelles Präparat vorzuschreiben. Vf. hat daher die Eigenschaften des braunen Harzes und diejenigen der hauptsächlichsten Verfälschungsmittel (Harz der mexikanischen *Scammonia* von *Ipomoea Orizabensis*, Kolophonium, Mastix, Sandarac, Tolubalsam, Weihrauch, Benzoe und Myrrhe) eingehend studiert. Die Ergebnisse waren folgende.

Reines, braunes Scammoniumharz von guter Qualität soll bei 100° nicht mehr als 3% Gewichtsverlust erleiden und alsdann folgende Eigenschaften besitzen. Es soll in Ä. von 66° zu mindestens 95%, in 95%ig. A. zu 98—99%, in Chlf. zu 90%, in Bzl. zu 90%, in CS_2 u. PAe. zu höchstens 5—6% l., in Terpentinöl so gut wie unl. sein. Der F. auf dem MAQUENNESchen Block liege zwischen 118 und 122°. Das $[\alpha]_D$ in 4%ig., alkoh. Lsg. liege zwischen -20° und $-23,5^\circ$; das Drehungsvermögen des in Ä. l. Anteiles soll etwas höher, dasjenige des in Ä. unl. Rückstandes sehr viel niedriger als dasjenige des Harzes selbst sein. Der Aschegehalt betrage höchstens 0,25%, die SZ. höchstens 21, die VZ. mindestens 235.

Löst man 0,1 g Harz in 5 ccm reiner H_2SO_4 auf u. verd. die Lsg. mit 10 ccm W., so erhält man eine trübe Fl., deren Farbe schwer zu bestimmen ist. Bringt man aber einen Tropfen der Fl. auf ein Stück Filtrierpapier, so erhält man beim echten und mexikanischen Scammoniumharz einen schwach braunen, bei einer Verfälschung dieser Harze mit Kolophonium oder Weihrauch einen charakteristischen rosa Fleck. Schüttelt man in einem Probierröhrchen einige ccm der obigen Harzlg. mit 2—3 Vol. Ä., so färbt dieser sich braungelb, während die untere Schicht

sich aufhellt, u. die rosa Färbung deutlicher wird. Letztere Färbung tritt auf bei einem Zusatz von mindestens 5% Kolophonium oder Weihrauch oder mindestens 10% Mastix oder Sandarac. Bei einer Verfälschung mit Toluhalbam oder Benzoe wird die charakteristische Färbung durch W. zerstört. Ein Zusatz von Myrrhe ist auf diese Weise nicht zu erkennen.

Verss. hinsichtlich der purgierenden Wrkg. des braunen Scammoniumharzes u. des Harzes der mexikanischen Scammonia ergaben folgendes. Die Wrkg. des braunen Scammoniumharzes ist um so besser, je löslicher das Harz in Ä. ist. Der in Ä. unl. Anteil ist wirkungslos. Von dem Harz der mexikanischen Scammonia wirken sowohl der in Ä. l., als auch der in Ä. unl. Anteil purgierend. Der in Ä. l. Anteil scheint ein starkes Drasticum zu sein, während der in Ä. unl. Anteil nur die Darmschleimhaut zu reizen scheint, ohne starke Entleerungen hervorzurufen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 5. 97—107. 1/2. 154—64. 16/2. 251—54. 1/3.) DÜSTERB.

Fritz Zimmer, *Qualitätsprüfungen und Untersuchungsmethoden feiner flüchtiger Industrielacke*. Die schnellste Prüfung eines Lackes auf seine Güte ist eine zweckentsprechende, der Verwendungsweise angepaßte, praktische Qualitätsprobe, z. B. Prüfung des Verhaltens von Aufgußproben auf Weißblech. — Die Analyse von *Spirituslacken* erfolgt durch Abdestillieren und Fraktionierung des Lösungsmittels u. Best. der Harze im Rückstand durch Lösungsrrk. Bei *Zaponlacken* trennt man Lösungsmittel u. Trockensubstanz durch Wasserdampfdest. (vgl. WOLFF, *Farbenzeitung* 16. 2065; C. 1911. II. 730). Von Kollodiumwolle und Celluloid werden Rkk. und Bestimmungsmethoden kurz besprochen. (*Farbenzeitung* 17. 456—57. 2/12. 1911. Tempelhof.) HÖHN.

Roman Zaloziecki, *Über die Ermittlung der Untersuchungsmerkmale zwischen den steuerpflichtigen leichten Mineralölen der Tarif-Nr. 177 von den steuerfreien Schmierölen mit einer Dichte unter 880° der Tarif-Nr. 178 des österr.-ungar. autonomen Zolltarifs*. Die Unters. ergab, daß die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Normen der Grenzen des spez. Gew., der Destillationsprobe, sowie der Flammpunktsbest. als charakteristische Unterscheidungsmerkmale nicht benutzt werden können. Zwischen Viscosität und Eignung als Leuchtöl besteht eine Gesetzmäßigkeit. Der Vf. gibt jedoch gegenüber der Viscositätsbest. durch die Hand der Zollamtsorgane der Brennprobe den Vorzug und schlägt folgende Ausführung vor: Eine gewöhnliche Küchenlampe mit gläsernem Behälter von ca. 7 cm Höhe, 8 cm Durchmesser u. 200 cm Inhalt, einem DITMARSCHEN Brenner zur verstärkten Luftzufuhr, einem 20 cm langen 8" 56fadigen Dochte u. einem gewöhnlich ausgebauchten Zylinder wird mit 100 g des zu prüfenden trockenen Öles gefüllt, nachdem vorher das Gewicht der Lampe auf einer gewöhnlichen Tafelwage festgestellt wurde. Der Lampenbehälter u. Docht muß rein u. trocken, letzterer oben glatt beschnitten sein. Die Reinigung soll mit Bzn. vom spez. Gew. 0,68—0,70 u. mit Ä. besorgt werden. Die Lampe wird angezündet, der Docht in den ersten 10 Min. so gestellt, daß die größte klare Flamme erzielt wird. Man beobachtet die Flamme während einer 6stünd. Brenndauer. Bei einem guten Brennöl bleibt die Flamme bis zum Schluß klar u. zusammenhängend. Genügt diese Beurteilung nicht, so bestimmt man nach Ablauf der 6 Stunden die verbrannte Ölmenge durch Wägung des Rückstandes. Beträgt diese mehr als 50%, so eignet sich das Öl zu Brennzwecken, bleibt sie unter 50%, so ist das Öl zolltarifisch als Schmieröl zu behandeln. Da bei Ölen, die an der Grenze zwischen Leucht- u. Schmierölen liegen, der Temperatureinfluß auf den Dochtaufstieg von Bedeutung ist, muß eine Temp. von 17,5—19° eingehalten werden. (*Petroleum* 7. 531—36. 21/2. Lemberg.) JUNG.

H. F. Wiebe, *Festlegung der Abmessungen des gläsernen Apparats für kontinuierliche Destillation*. Verss. der Phys.-Techn. Reichsanstalt und der Kais. Techn. Prüfungsstelle Berlin zum Vergleich der kontinuierlichen Dest. im Englerkolben mit der diskontinuierlichen in den Normalmetallapp. und zur Unters. über den Einfluß der vorgeschriebenen Abmessungen des Glasapp. auf die Dest. führten zu folgenden durch mehrere Tabellen belegten Ergebnissen: Die Resultate der Dest. der Roherdöle stimmen bei beiden Typen innerhalb 1% überein. Beide Apparatypen geben sowohl für die einzelnen Fraktionsmengen wie für die Gesamtmenge der Destillate verschiedene Resultate, und zwar geben die Glasapparate bei rumänischem, russischem und amerikanischem Öl für die Fraktionen bis 150° größere Mengen und für die Fraktionen von 150—320° kleinere Mengen. Das kein Bzn. enthaltende galizische Öl gibt im Glasapp. für die Fraktion 150—320° eine größere Destillationsmenge als im Metallapp. In der Gesamtsumme der Destillate ergeben alle 4 Öle übereinstimmend im Glasapp. größere Mengen als im Metallapp. Die mittleren Abweichungen liegen zwischen 1,8 und 2,7%. Die Abweichungen von den normalen Abmessungen der Kolben und Kühler waren auf die Destillationsresultate ohne merklichen Einfluß. Die Einführung des gläsernen Siedeapp. an Stelle des metallenen für die Zwecke der deutschen Zollverwaltung ist unbedenklich. (Petroleum 7. 403—5. 17/1. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) JUNG.

R. Racine, *Mitteilungen aus der gerichtlich-chemischen Praxis*. I. Über den Nachweis von Veronal in Leichenteilen. Der vorliegende Fall beweist, daß bei dem gewöhnlichen Gange nach STAS-OTTO vorhandenes Veronal mit Sicherheit zu ermitteln ist, daß es aber auch noch in kleinen Mengen in den amyalkoh. Auszug übergehen kann, u. deshalb beim Suchen nach Morphin darauf zu achten ist. Weiter zeigte sich, daß Veronal keineswegs sehr schnell vom Organismus wieder ausgeschieden wird; im vorliegenden Falle wurde es, trotzdem der tödliche Ausgang erst drei Tage nach dem Genusse des Giftes eingetreten war, noch in verhältnismäßig großen Mengen (0,0424 und 0,0084 g) in den Leichenteilen gefunden. Es liegt deshalb die Gefahr einer kumulativen Wrkg. wiederholter Dosen nahe. — II. Ein Fall von Strychninvergiftung. Es handelte sich um die Vergiftung eines Kindes mit Strychninpillen, von denen jede 0,0001 g Strychnin enthielt. Das Gift konnte nach dem gewöhnlichen Gange nach STAS-OTTO in den Leichenteilen sicher nachgewiesen werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 42—46. 15/2. [27/1.] Gelsenkirchen.) RÜHLE.

A. Sartori, *Eine interessante Poststempelfälschung*. Die den Monat bezeichnende Zahl war mit Tinte in das gestempelte Datum eingezeichnet worden. (Chem.-Ztg. 36. 190. 17/2. Breslau.) RÜHLE.

Technische Chemie.

E. Jänecke, *Über das Kaysersche Verfahren zur Gewinnung von Kochsalz*. Bei diesem Verf. wird durch eine auf ihren Kp. (109°) erhitzte gesättigte Kochsalzlg. in Röhren eine Calciumchloridlg. höchster Konzentration von 140° hindurchgepumpt; der sich aus der Kochsalzlg. entwickelnde Dampf wird in einem Kondensator von der durch die Wärmeabgabe abgekühlten Calciumchloridlg. absorbiert, wobei sich diese wieder auf 140° erwärmt. Vf. schließt aus thermischen Überlegungen, daß das Verf. praktisch nicht durchführbar ist. (Chem.-Ztg. 36. 28—29. 9/1. 124. 1/2. Hannover.) HÖHN.

H. Kayser, *Über das Kaysersche Verfahren zur Gewinnung von Kochsalz*. Vf. tritt den Ausführungen JÄNECKES (s. vorsteh. Ref.) entgegen. (Chem.-Ztg. 36. 124. 1/2. [16/1.] Nürnberg.) HÖHN.

H. Grossmann, *Zur Geschichte der französischen Aluminiumindustrie*. Die französische Aluminiumindustrie hat sich in den letzten Jahren bedeutend entwickelt, so daß eine kurze Schilderung dieser Entw. von Interesse ist. Von den 5 großen Unternehmungen, die allein 90% der Weltproduktion an Al herstellen, gehören 2 zu Frankreich. Die Abhandlung bringt Zahlenangaben über deren frühere und jetzige Produktion und einige Mitteilungen über die Herst. von Nebenprodd. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 162—63. 1/3. [2/1.]) SACKUR.

Rud. Rickmann, *Über die Verwendung von Antimonverbindungen zur Herstellung weißen Emails*. Antimonoxydverb. (z. B. Brechweinstein) sind giftig. Das bei der Herst. von Email verwendete Antimonoxyd geht beim Kochen mit 4%ig. Essig- und 4%ig. Weinsäure teilweise als schädliche Antimonoxydverb. in Lsg. Dagegen sind Antimonsäureverb. (Stibiate, Antimoniate) für den Organismus unschädlich. Durch Essig- und Fruchtsäure wird Natriummetantimoniat nicht zers.; es findet keine B. von Antimonoxydverb. statt. Genügend säurefestes, mit Natriummetantimoniat hergestelltes Email gibt an Essig- u. Fruchtsäuren von der üblichen Konzentration keinerlei Metallverb. ab. Erst nach Zerstörung des Emails geht Natriummetantimoniat teilweise, aber nur unzers., in Lsg. (Sprechsaal 45. 115—16. 22/2. Köln-Kalk.) GROSCHUFE.

Albert Granger, *Über die englischen Kaoline*. Anknüpfend an den Bericht von CHERCHEFFSKY u. MALARSKI (S. 860) führt Vf. aus, daß der englische Kaolin zur Herst. von Fayencewaren hauptsächlich infolge seines niedrigen Preises weitgehende Verwendung findet, während er bei Herst. von Porzellan erst in zweiter Linie in Betracht kommt, da er hinsichtlich seiner Eigenschaften mit den guten, aber teuren französischen Kaolinen nicht wetteifern kann. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 50—53. 11/2.) RÜHLE.

Max Moldenhauer, *Die Methoden der Schwimmverfahren in der Erzaufbereitung*. Vf. bespricht in zusammenfassender Darst. die verschiedenen gebräuchlichen technischen Schwimmverff. (Metallurgie 9. 72—80. 22/1.) GROSCHUFF.

Hans Fleißner, *Eisenhochofenschlacken, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung*. (Vgl. Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59. 103; C. 1911. I. 1457; Zentralbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 2. 69—96; „Eisenhochofenschlacken, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung“, Halle a/S.) Vf. bespricht in zusammenfassender Darst. die chemische Zus., Konstitution, Benennung, Schmelzbarkeit, Gefüge, Farbe der verschiedenen Eisenhochofenschlacken, die Verwertung der Schlacken (für Kunstbimsstein, Schlackenwolle, als Rohmaterial für die Glasfabrikation, als Bergversatz, für Kunstmarmor, als Straßen- und Dammbaustoff, für die Herst. von Bausteinen u. hydraulischen Bindemitteln, als Füllmaterial bei der Betonbereitung), die Herst. der verschiedenen Zementsorten (Hochofenzement, Eisenportlandzement, Portlandzement, Schlacken- oder Puzzolanzement). (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 60. 29—34. 20/1. 46—49. 27/1. Pöfbram.) GROSCHUFF.

Bernhard Osann, *Säigerungserscheinungen in Gußstücken*. Anknüpfend an einen Aufsatz von WEST (Transact. of the Amer. Foundrymens Assoc. 1911. 39) über Gashöhlen, Kugeln u. abgeschrecktes Eisen in Eisengußstücken diskutiert Vf.

einige beim Eisenguß auftretende störende Saigerungserscheinungen („Spritzkugeln“, „Schwitzkugel“, „umgekehrter Hartguß“), für welche sich keine befriedigende Erklärungen geben lassen. Interessanten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 32. 143—46. 25/1. 346—50. 29/2. Clausthal. Eisenhüttenm. Inst. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

Léon Guillet, *Über den gegenwärtigen Stand von Theorie und Praxis des Zementationsprozesses*. Vf. gibt eine ausführliche zusammenfassende Darst. des Zementationsprozesses (Charakteristik u. Bedingungen der Zementation, Einfluß der Zus. des Eisens, thermische Behandlung der zementierten Gegenstände, Zementiermittel, Zementierkisten und Vorbereitung der Gegenstände, Zementier- und Härteöfen, Organisation der Zementierwerkstätte, Mißerfolge bei der Zementation, Kontrolle). (Le Génie Civil 1911. 158. 24/6. 183. 1/7. 203. 8/7. 226. 15/7. 241. 22/7. 266. 29/7. 286. 5/8. 1911; Stahl u. Eisen 32. 58—61. 11/1. 189—94. 1/2. 1912.) GROSCHUFF.

Fritz Weigert, *Über Diffusionsraster. Zur Theorie der Streckerschen Stagnatypie*. Vf. erörtert die theoretischen Grundlagen der kürzlich von STRECKER (vgl. S. 758) empfohlenen Stagnatypie. Die Wrkg. der Körnerschicht kommt dadurch zustande, daß sie die Diffusion des Ätzmittels zur Metallplatte beeinflusst. Auch die elektrochemische Ätzmethode, sowie der Einfluß der Konzentration der Eisenchloridlsgg. auf die Ätzung, läßt sich durch die verschiedene Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge erklären. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 159—61. 1/3. [2/2.] Berlin.) SACKUR.

Louis Ammann, *Vergleichender Einfluß des Wassers und der Schlempe auf die Zusammensetzung des Rübenbreies der Zuckerfabriken und Brennereien*. (Vgl. S. 1060.) Während die Zuckerfabriken zum Auslaugen der Rübenschnitzel nach dem Diffusionsverf. reines W. verwenden, dient in den Brennereien, die meistens nach dem Macerationsverf., zum Teil aber auch nach dem Diffusionsverf. arbeiten, zum Auslaugen der Rübenschnitzel reine oder mehr oder weniger mit W. verdünnte Schlempe. Vf. hat den Einfluß dieser verschiedenen Arbeitsmethoden auf die Zus. des als Viehfutter dienenden Rübenbreies untersucht und gefunden, daß die mit Schlempe auslaugenden, landwirtschaftlichen Brennereien ein besseres und leichter verdauliches Futter liefern, als die Zuckerfabriken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 366—69. [5/2.*]) DÜSTERBEHN.

Hans Wrede, *Bagasse auf Cuba*. Unter „Bagasse“ versteht man das ausgequetschte Zuckerrohr, das nach Gewinnung des Zuckers verbleibt und zurzeit größtenteils unter den Kesseln verbrannt wird. Zum Teil wird die Bagasse aber schon auf Faserstoffe verarbeitet; insbesondere berechtigt der MC MULLENSCHE Prozeß — Behandlung des Zuckerrohres durch Trennung seiner Faserbestandteile vor der Extraktion des Zuckers — zu großen Erwartungen. Vf. geht näher auf die einschlägigen Fragen ein. (Chem.-Ztg. 36. 205—6. 22/2.) RÜHLE.

W. Fahrion, *Zur Kenntnis der Fettspaltung*. Zusammenfassende Besprechung der hier in Frage kommenden Verhältnisse an Hand der hierüber vorliegenden Literatur, eigener Verss. u. theoretischer Erwägungen. Vf. hält sich zu folgenden Schlüssen berechtigt. Auf den Verlauf der Fettspaltung kann das Spaltmittel von Einfluß sein. Aus der SZ. partiell gespaltener Fette läßt sich die Menge der freien Fettsäuren nicht berechnen, weil die SZ. der abgespaltenen Fettsäuren im weiteren Verlaufe des Spaltungsvorganges ganz beträchtlich sinken kann, also unbekannt ist. Es scheint, als ob bei der Spaltung der Trane gewisse, stark ungesättigte Fettsäuren vor den übrigen abgespalten würden. Da aber jene Fettsäuren eine

spezifische Zus. haben, so darf diese Vermutung nicht auf die übrigen Fette übertragen werden. Diese ungesättigten Tranfettsäuren folgen der HAZUBASCHEN Regel nicht (vgl. Chem.-Ztg. 17. 522 [1893]), d. h. sie geben bei der Oxydation in alkal. Lsg. mit KMnO_4 keine Oxysäure, sondern erleiden tiefergehende Zerss. (Seifensieder-Ztg. 39. 135—37. 7/2. 158—60. 14/2.)

RÜHLE.

C. Mannich und L. Schwedes, Saluderma. Diese von der Firma L. ZUCKER & Co., Berlin W., in zwei Stärken fabrizierte Seife bildet nach den Unterss. der Vff. eine salbenartige M., die rund 35% Natronseife (wasserfrei), rund 32% W., sowie etwa 22% Mineralbestandteile von der Zus. eines natürlichen Kalksteins enthält. Ferner befinden sich in dem Präparat Glycerin (nicht über 2%), 3—4% unverseifbare, in PAe. 1, fluorescierende Stoffe (KW-stoffe), sowie 5,6, bezw. 3% esterartige Substanzen von cinnameinähnlichem Charakter. Von den letzteren enthält die „stärkere Form“ des Saluderma etwa doppelt soviel, als die andere. Dieses ist aber auch der einzige Unterschied, der in der Zus. der beiden „Formen“ gefunden werden konnte. (Apoth.-Ztg. 27. 165. 2/3. Göttingen. Pharm. Lab. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

C. E. Waters, Die Wirkung zugefügter fester und anderer Öle auf die Verkohlung von Mineralschmierölen. Die Unterss. des Vfs., auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, haben ergeben, daß die Zugabe verschiedener Öle, sowie anderer Substanzen zu Mineralschmierölen die Verkohlung in verschiedener Weise beeinflußt. Die in PAe. unl. Teile werden durch Zusatz von Seife, Harz oder Asphalt erhöht; analog verhalten sich Öle, die der Einw. von Sonne und Luft ausgesetzt waren. Beimengungen von Talg und Specköl scheinen von weniger großem Einfluß. Die Abspaltung freier Fettsäuren und die Einw. derselben auf die geschmierten Maschinenteile erhöhen die Verkohlung, wie dies auch bei zugesetztem Eisenoxyd zutage tritt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 812 bis 816. Nov. [9/9.] 1911. Washington D. C., Bur. of Standards.)

STEINHORST.

C. Duisberg, Die Wissenschaft und Technik in der chemischen Industrie mit besonderer Berücksichtigung der Teerfarbenindustrie. Orientierender Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 3—14. 15/1. 1912. [5/10.* 1911.]

HÖHN.

A. Zimmermann, Über die Koagulation der Milchsäfte einiger Euphorbien. Bei Verss. zur Koagulation der Milchsäfte von Euphorbia tirucalli und Euphorbia angularis gaben Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, verd. Salzsäure, verd. Schwefelsäure, Formol, Alaun, Chlorcalcium u. Ammoniumcarbonat völlig negative, Carbonsäure und Sublimat, Natronlauge und Kochsalzlg. unbefriedigende Resultate. Befriedigende Resultate wurden dagegen mit A., der wegen seines Preises nicht in Betracht kommen kann, und mit 1—2%ig. Tanninlg. erhalten. (Der Pflanze 7. 742—44. Dez. 1911.)

ALEXANDER.

D. Spence und J. H. Scott, Beiträge zur Chemie des Kautschuks. III. Zur Theorie der Vulkanisation. II. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Verss. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 304; C. 1911. II. 1281) zeigen neuere Verss. der Vff., daß sich bei der Extraktion von vulkanisiertem Kautschuk mit Aceton (die Probe enthielt 8,01% Gesamtschwefel u. 2,68% nach der Acetonextraktion) auch bei kurzer Extraktionsdauer ein Gleichgewicht zwischen dem im Kautschuk zurückbleibenden, adsorbierten u. dem im sd. Aceton gelösten Schwefel einstellt. Die erhaltenen Kurven sind typische Adsorptionskurven.

Bei der graphischen Darst. der Ergebnisse der Extraktion eines Musters von

vulkanisiertem Kautschuk, das mittels großen Schwefelüberschusses hergestellt worden war (22,73% Gesamtschwefel, 5,21% S nach der Acetonextraktion), bildeten die ersten vier Werte, die bei 30 Min. langem Extrahieren von 10 g Kautschuk mit je 135 ccm getrockneten Acetons erhalten wurden, eine fast genau horizontale Gerade (Kurve des freien Schwefels). Hinter dem vierten Punkte fällt die Kurve nach und nach zunächst langsam, schließlich aber plötzlich ab und zeigt alle Charakteristika einer typischen Adsorptionsisotherme (Kurve des adsorbierten Schwefels).

Der Zustand des Materials und der Grad seiner Zerteilung scheint beim vulkanisierten Kautschuk sehr wenig Einfluß auf die Extraktionsdauer zu haben. Die Extraktionsgeschwindigkeit wird fast vollständig durch den Gleichgewichtscharakter des Extraktionsprozesses bestimmt.

Bei drei Versuchsreihen mit einem Gemenge aus Parakautschuk u. Schwefel mit 13,14% Gesamtschwefelgehalt, bei denen das Material im unvulkanisierten Zustande, sowie nach 2- und nach 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Vulkanisation mit gespanntem Dampf der Extraktion unterworfen wurde, konnten bedeutende Unterschiede im Verlauf der Kurven des nicht vulkanisierten u. des vulkanisierten Prod. festgestellt werden. Bei dem nicht vulkanisierten Material verläuft die Kurve vollkommen gleichmäßig u. weist in ihrer Bahn keinerlei Knicke auf. In dem ersten Teil dieser Kurve ist der Betrag an extrahiertem S geringer, als in dem entsprechenden Abschnitt des vulkanisierten Prod., u. der Gesamtbetrag an extrahiertem S im Zeitintervall weist bei den späteren Werten eine anhaltende Verminderung auf. Die Ursache für dieses Verhalten ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß im Gegensatz zum vulkanisierten Prod., das auch bei längerer Behandlung mit sd. Aceton seine Form beibehält, das nicht vulkanisierte Prod. bei der Behandlung mit sd. Lösungsmittel weich wird, nach und nach zusammenfließt und dadurch der Extraktion einen größeren mechanischen Widerstand entgegensetzt. Bei dem durch 2-stdg. Erhitzen vulkanisierten Produkt zeigt die Kurve dieselbe allgemeine Form, wie bei den früheren Versuchsreihen. Bei der 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. vulkanisierten Probe dagegen zeigt sich insofern ein merklicher Unterschied, als die Kurve des freien S durch die weitere halbe Stunde Vulkanisationsdauer beinahe ausgelöscht ist, während die Adsorptionskurve gut mit der des nur 2 Stdn. lang vulkanisierten Musters zusammenfällt. Auch hat sich der Betrag des in chemische Bindung eingetretenen S erhöht.

Bei einer Versuchsreihe mit Hartkautschuk waren bei der graphischen Darst. der Ergebnisse die bei den weich vulkanisierten Proben festgestellten Charakteristika der Adsorptionskurve fast verwischt. Der allgemeine Verlauf der Extraktionskurve deutet aber, in voller Übereinstimmung mit den bei den weich vulkanisierten Proben erhaltenen Resultaten auf ein wohl definiertes Gebiet extrahierbaren Schwefels, welches scharf getrennt ist, von einem solchen von nicht extrahierbarem oder gebundenem Schwefel. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 300—6. Dez. 1911. Unters.-Lab. der Diamond Rubber Co.) ALEXANDER.

Clayton Beadle u. Henry P. Stevens, *Der Einfluß mineralischer Beimengungen auf die Eigenschaften des Kautschuks*. I. Teil: Der Einfluß steigender Zusätze von Zinkoxyd u. von Talkum. Vff. stellten zwei Reihen einander genau entsprechender Gemische in der Weise dar, daß sie ein Gemisch aus 100 Tln. Parakautschuk u. 5 Tln. Schwefel mit wechselnden Mengen Zinkoxyd, bezw. Talkum mischten. Diese Gemische wurden unter gleichen Bedingungen vulkanisiert und dann der Gehalt an gebundenem Schwefel, sowie die physikalischen Eigenschaften durch Ermittlung der Hysteresiskurven mittels der von SCHWARTZ (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 223) angegebenen Maschine bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß ein Gehalt von nur 0,5% ZnO einen deutlich verbessernden Einfluß auf die physika-

lischen Eigenschaften ausübt. Der Kautschuk wird zäher und setzt dem Strecken größeren Widerstand entgegen. Weitere Zusätze wirken im gleichen Sinne, aber in immer schwächerem Grade, bis ein Maximum erreicht ist. Ein sehr geringer Zusatz von ZnO bewirkt sofort ein Ansteigen des Gehaltes an gebundenem Schwefel. 0,5% ZnO erhöhten den im ZnO-freien Prod. 2,42% betragenden Gehalt an gebundenem S um 0,26%. Bei größerem ZnO-Gehalt stieg der Gehalt an gebundenem S in geringem Grade aber gleichmäßig weiter, bis er bei 75% ZnO auf 2,81% gestiegen war.

Im Gegensatz zum Zinkoxyd übt der Zusatz von Talkum einen verschlechternden Einfluß auf die Eigenschaften des Kautschuks aus. Bei einem Zusatz bis zu 5% nimmt die Zugfestigkeit deutlich ab. Weiter steigende Zusätze üben denselben Einfluß in geringerem Grade aus. Zusätze von 40—70 Tln. Talkum wirken infolge der größeren Volumvermehrung stärker erhärtend, als die gleichen Mengen Zinkoxyd. Der Gehalt an gebundenem S wird auch durch den Zusatz von Talkum in steigendem Grade erhöht, doch sind die absoluten Zahlen niedriger. Er stieg bei den Verss. der Vff. von 2,40% bei dem talkumfreien Prod. bis auf 2,59% bei der 75% Talkum enthaltenden Probe.

II. Teil: Der Einfluß steigender Mengen Magnesia. Zur Prüfung des Einflusses, den kleine Mengen Magnesia ausüben, stellten Vff. vier Gemische aus 60 Tln. Parakautschuk, 3 Tln. Schwefel u. 37 Tln. Mineralstoff dar. Bei der einen Probe bestanden die Mineralstoffe nur aus ZnO, während bei den drei anderen eine entsprechende Menge ZnO durch 1, 2 u. 3 Tle. MgO ersetzt war. Der Ersatz eines Teiles ZnO durch die gleiche Menge MgO erhöht die Zugfestigkeit um ca. 120%. Der Ersatz von 2 Tln. ZnO durch MgO führt eine weitere, aber relativ bedeutend kleinere Steigerung herbei. Noch kleiner ist die Steigerung beim Ersatz von 3 Tln. ZnO durch MgO. Dem entspricht auch die Steigerung, welche der Gehalt an gebundenem S erfährt. Während die MgO-freie Probe 2,75% gebundenen S enthielt, stieg der Gehalt auf 4,37, 4,77 u. 4,83% beim Ersatz von 1, 2 u. 3 Tln. ZnO durch MgO.

Das Verhalten der mit Talkum gemischten Proben zeigt, daß ein Ansteigen des Gehaltes an gebundenem S nicht immer mit einer Verbesserung der physikalischen Eigenschaften verbunden ist. Bei den mit ZnO u. mit ZnO u. MgO dargestellten Proben trifft dies dagegen zu. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1421—25. 30/12. 1911; 31. 95. 15/2. 1912.)

ALEXANDER.

Clayton Beadle u. Henry P. Stevens, *Bemerkung über den Einfluß erneuter Bearbeitung auf typische Parakautschuke*. Drei Proben von typischem Parakautschuk (heller Plantagen-Crepe, fine hard Para u. eine gute malayische Qualität „smoked sheet“) zeigten bei der Ermittlung der Hysteresiskurven nach einstündiger Behandlung auf den Mischwalzen wesentlich voneinander abweichende Werte. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1425. 30/12. 1911.)

ALEXANDER.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Eine Methode zur Bestimmung der unlöslichen Anteile im Rohkautschuk*. 1 g einer sorgfältig hergestellten Durchschnittprobe übergießt man in einem Reagenzglas mit 5—10 ccm Phenetol, erhitzt im Verlauf einer halben Stde. langsam bis auf 100°, dann 1—1½ Stdn. lang auf ca. 140°. Der Kautschuk quillt zuerst, geht dann in eine Gallerte über und wird beim Erhitzen bis auf eine bestimmte Temp. ziemlich schnell dünnflüssig. Nach dem Abkühlen gießt man die Fl. in 100 ccm Bzl., läßt absetzen, dekantiert 1—2mal mit Bzl. filtriert dann u. wäscht auf dem Filter mit Bzl. aus. Zuweilen ist es besser, die lösliche Substanz durch wiederholtes Dekantieren mit Bzn. zu entfernen u. den Rückst. nach dem Trocknen in einer tarierten Schale zu wägen.

Die angegebene Methode gibt zuverlässigere Aufschlüsse über Art und Menge der in einer Rohkautschuksorte enthaltenen unlöslichen Verunreinigungen, als eine Veraschung. (The Analyst 37. 13—16. Jan.)
ALEXANDER.

Julhe, *Über die Durchlässigkeit der Ballonhüllen für Wasserstoff.* (Vergl. G. AUSTERWEIL, S. 863.) Vf. hat im Inneren des Ballons eine zweite Hülle aus dichtem, ungestärktem Kaliko angebracht, die mit einer Gelatine-Glycerinlsg. imprägniert ist, schmiegsam bleibt, sehr wenig H löst und die Kautschukhülle vor der direkten Berührung mit dem H schützt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 423. [12/2.*])
DÜSTERBEHN.

Maurice de Kegel, *Kolloidale Reaktionen und ihre Anwendung zur Färbung von Holz.* Die Färbung von Holz dient dazu, um weißen Hölzern das Aussehen von teuren, ausländischen Hölzern zu geben, wie Palisander, Ebenholz, Amarant und andere. Die Färbung hat so gründlich zu geschehen, daß das Holz durch und durch von dem Farbstoff durchtränkt ist, so daß die Imitation nur noch an der Aderung und dem mkr. Bilde erkenntlich ist. Sie geschieht ausschließlich durch Einpressen der Farblsg. unter Druck. Die kolloidal in Lsg. gehaltenen Farbstoffe werden dann durch Beizen, wie Seife, Ammoniumzinkat und -borat, Bariumaluminat und Ammoniumsulfocinat, in den Organen niedergeschlagen. Wegen der verschiedenen chemischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile des Holzkörpers ist es nötig, stets mit Mischungen aus basischen und sauren Farbstoffen zu färben. Vf. beschreibt eingehend das Wesen von elektropositiven und -negativen Kolloiden, die Technik des Färbens, Beizens und Trocknens. Beigegeben sind Rezepte für Farbstoffmischungen für die gewünschte Imitation. Die nötigen Apparate sind an Bildern beschrieben.

Unter dem Titel: *Trocknung und Konservierung von Hölzern* bringt Vf. als Fortsetzung dieser Arbeit nähere Angaben über Trocknung und Konservierung. Beigegeben sind Vorschriften für Desinfektionslsgg. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 329—33. 5/11. 348—55. 19/11. 1911; 15. 37—38. 28/1. 85—93. 10/3. 1912.)
GRIMME.

William A. Bone, *Oberflächenverbrennung.* Zusammenfassender Vortrag über Theorie und technische Anwendungen der flammenlosen Oberflächenverbrennung (vgl. auch Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 13; C. 1911. I. 1531). (Journ. Franklin Inst. 173. 101—31. Februar. [30/10.* 1911.] Philadelphia.)
FRANZ.

O. Routala, *Über die Fabrikation der kopflosen oder Barytzündhölzer.* Die Herst. der „Barytzündhölzer“ erfolgt nach DRP. 163 500 durch Imprägnieren mit einer sd. Lsg. von Barium-, Kalium- und Kupferchlorat. Der Hauptvorteil dieser an phosphorhaltigen Flächen zündenden Hölzer ist ihr niedriger Preis, Nachteile sind der üble Geruch beim Brennen, unsicheres Brennen und starkes Nachglimmen. Über Verss. zur Abstellung der Übelstände wird kurz berichtet. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 14—16. 5/1. 1912. [25/11. 1911.] Helsingfors.)
HÖHN.

B. Kohnstein, *Der kubische Ausdehnungskoeffizient der in der Ledertechnik verwendeten Öle.* Anleitung zur Best. Es ergab sich, daß nicht nur die Gewinnungsart der Trane, sondern auch das Alter, die Oxydation von Einfluß auf die erhaltenen Werte sind. Der Ausdehnungskoeffizient ergab sich im Mittel für Tran zu 0,000834, für oxydierten geblasenen Tran zu 0,000864, für 3 Proben Leinöl zu 0,000933, 0,000879 und 0,001002, Ricinusöl 0,001084, Klauenöl 0,000796, paraffin freies Mineralöl 0,00097, Mineralöldestillat 0,00089. (Sep. aus Chem.-techn. Mit-

teilungen der Vers.-Anstalten an der K. K. Staatsgewerbeschule Wien XVII; Collegium 1912. 41—43. 17/2.)

RÜHLE.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 245038 vom 2/7. 1910. [23/3. 1912].

Verein Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin, Verfahren zur Entbitterung von Bierhefe. Es wird eine Aufschwemmung von Bierhefe mit oxydierend wirkenden Stoffen versetzt oder der Einw. von Ozon unterworfen.

Kl. 12i. Nr. 244838 vom 1/11. 1910. [20/3. 1912].

Gesellschaft der Tentelw'schen Chemischen Fabrik, St. Petersburg, Vorrichtung zum Kühlen heißer Röstgase, insbesondere der Kiesröstgase vermittels indirekter Kühlung, mit durch ein Kühlmittel gespeisten, stehenden Kühlplatten. Es sind eine Anzahl von Reihen solcher Kühlplatten übereinander angeordnet. Durch die turmartige Anordnung der stehenden Kühlplatten wird erreicht, daß die heißen Röstgase ohne jegliche Vorbehandlung dem Kühler zugeführt werden können, da dieser sowohl die Abscheidung der Schwefelsäuredämpfe als auch die Abscheidung des reichlichen Flugstaubes zuläßt, ohne daß sich Betriebsstörungen ergeben.

Kl. 12i. Nr. 244840 vom 18/11. 1910. [18/3. 1912].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft G. m. b. H., Gelsenkirchen, Verfahren zur Absorption nitrosierender Gase, wie solche beispielsweise bei der elektrischen Luftverbrennung entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach Passieren einer in bekannter Weise wirkenden Absorptionsanlage durch Schwefelsäure geleitet werden u. die hierbei erhaltene nitrose Säure vor dem Oxydationsraum des Systems zur Trocknung der entsprechend abgekühlten Reaktionsgase verwendet und durch die Hitze der Ofengase wieder auf die zur Restgasabsorption nötige Stärke gebracht wird.

Kl. 12i. Nr. 244880 vom 26/8. 1911. [19/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 134774 vom 14/8. 1901; C. 1902. II. 974.)

Rudolf Rickmann, Köln-Marienburg, Verfahren zur Herstellung antimonsaurer Alkalien. Nach dem Hauptpatent werden zur Herst. von antimonsauren Alkalien in weißer lockerer Form dem Reaktionsgemenge Verbb. zugesetzt, welche nicht an der Rk. teilnehmen, um letztere zu verlangsamen u. dadurch ein Zusammensintern der antimonsauren Alkalien zu verhindern. Dieselbe Wrkg. kann in einfacherer Weise dadurch erzielt werden, daß man das zugesetzte Alkalihydrat oder den beigefügten Salpeter oder beide zusammen in größerer Menge zur Anwendung bringt, als solche zur B. von antimonsauren Alkalien erforderlich sind.

Kl. 12i. Nr. 244842 vom 23/12. 1909. [20/3. 1912].

Meyer Wildermann, London, Einrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzen mit Quecksilberkathoden in Zellen der in Patentschrift 172403 beschriebenen Art. Es sind Mittel, wie Leisten, kleine Nasen, an den Trögen vorgesehen, um die Kohlenstäbchen zu verhindern, eine gewisse Höhe in den Trögen zu überschreiten. Ferner sind Mittel vorgesehen, um eine für gute Ausbeute hinreichende Mischung des Amalgams zu bewirken, ohne daß dabei das Quecksilber an der kaustischen Seite eine wesentliche Wellenbewegung an seiner Oberfläche in der Nähe des in das

Quecksilber tauchenden Trennungssteiges erhält, so daß ein Eintreten der Fl. von einer Abteilung in die andere verhindert wird. Als derartige Mittel kommen Hemmungen, wie beispielsweise Rippen an den Trögen oben oder unten oder Zahnleisten in passenden Abständen, an der Chlor- oder Chlor- und kaustischen Seite in Betracht.

Kl. 12_p. Nr. 245042 vom 21/1. 1909. [23/3. 1912].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Dibromisatin. Isatin läßt sich in Ggw. von Schwefelsäure glatt bromieren, u. zwar entsteht bei Anwendung hochkonz. Schwefelsäure, z. B. solcher von 66° Bé., im wesentlichen *Monobromisatin*. Wendet man dagegen eine Schwefelsäure geringerer Konzentration an, nämlich eine solche von etwa 60° Bé., so bildet sich ausschließlich *Dibromisatin* (orange gelbes Pulver, F. 248—250°) in großer Reinheit und in quantitativer Ausbeute. Das Dibromisatin soll zur Darst. von Farbstoffen und pharmazeutischen Prodd. Verwendung finden.

Kl. 12_q. Nr. 244825 vom 2/12. 1908. [16/3. 1912].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a/Rh., Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin, dessen Homologen und Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks B. des Anilinsalzes des Phenylglycins 1 Mol. Chlor-essigsäure auf 2 Mol. Anilin, zweckmäßig bei Temp. unter 100°, unter allmählichem Zusatz der äquivalenten Menge eines säurebindenden Mittels, wie Alkalihydroxyden oder alkal. reagierenden Salzen, z. B. Alkalicarbonaten, Natriumborat oder Natriumphosphat in wss. Lsg. derart aufeinander einwirken läßt, daß das Reaktionsgemisch bis zur Beendigung der Kondensation nicht oder nur ganz schwach alkal. reagiert.

Kl. 12_q. Nr. 245043 vom 6/8. 1910. [23/3. 1912].

Kinzlberger & Co., Prag, Verfahren zur Herstellung von Reduktionsprodukte der Sulfite oder der Bisulfite organischer Basen enthaltenden Lösungen. Bringt man organische Basen, wie Methylamin, Pyridin oder Piperidin, in alkoh. Lsg. mit schwefeliger S. zusammen, so kann angenommen werden, daß in der Lsg. Sulfite oder Bisulfite der betreffenden Basen gebildet werden. Wenn man derartige Lsgg. mit einem metallischen Reduktionsmittel, wie Zink, Eisen, Natrium oder Magnesium, versetzt, so nehmen sie sehr stark reduzierende Eigenschaften an, was auf die Ggw. von *Hydrosulfiten* oder vielleicht auch *Sulfoxylaten* organischer Basen schließen läßt, wenn auch diese Verbb. aus den alkoh. Lsgg. noch nicht abgeschieden wurden. Führt man die Reduktion der Sulfite oder Bisulfite organischer Basen enthaltenden Lsgg. mit Natrium aus, so fällt ein Prod. aus, welches anscheinend *Natriumhydrosulfit* in wasserfreier Form ist.

Kl. 18_b. Nr. 244921 vom 10/11. 1910. [21/3. 1912].

Karl Schmidt, Mülhofen a. Rh., Verfahren zur Herstellung eines feinkörnigen, schwefel- und kohlenstoffarmen Roheisens direkt aus dem Hochofen durch Aufblasen von Luft auf das Roheisen. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man auf das fl. Roheisen, wie es aus dem Hochofen kommt, komprimierte atmosphärische Luft bläst. Dieses Auf- und Einblasen von komprimierter Luft kann direkt in der Abstichrinne geschehen oder in einem besonderen Gefäß, das sich zweckmäßig gleich an die Abstichrinne anschließt.

Kl. 21_a. Nr. 244845 vom 13/11. 1910. [19/3. 1912].

Ernest Wilson, London, und William Hamilton Wilson, Norbiton, Surrey (Engl.), Verfahren und Einrichtung zum Erzeugen von Entladungen mit hoher

Spannung unter Verwendung eines Oszillationsstromkreises, der eine Kapazität und einen induktiven Widerstand enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst Energie in eine Kapazität und einen hohen induktiven Widerstand leitet und darauf den induktiven Widerstand, nach Aufspeicherung der Energie in der Kapazität, kurzschließt und die Kapazität über einen kleineren induktiven Widerstand schließt, der die Primärwicklung eines Umformers bildet.

Kl. 22b. Nr. 244826 vom 30/3. 1910. [15/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 216305 vom 22/10. 1908; frühere Zus.-Patt. 216686, 216924, 217571, 223462, 223463 und 228838; C. 1911. I. 51.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe. An Stelle der bei dem Verf. des Pat. 228838 benutzten o- und p-Oxybenzaldehyde werden hier Dihalogen-moxybenzaldehyde verwendet. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. des Farbstoffes aus *Dichlor-m-oxybenzaldehyd* u. *o-Kresotinsäure*; er färbt chromierte Wolle blau. Ähnlich wie der Dichlor-m-oxybenzaldehyd verhalten sich auch der entsprechende *Dibrom-m-oxybenzaldehyd* und der *Monochlormonobrom-m-oxybenzaldehyd*, den man z. B. durch Bromieren von 2-Chlor-5-oxybenzaldehyd erhalten kann. Wie die o-Kresotinsäure verhält sich auch die Salicylsäure.

Kl. 22b. Nr. 245014 vom 19/1. 1911. [23/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235776 vom 14/9. 1909; früheres Zus.-Pat. 244372; C. 1912. I. 962.)

B. Wedekind & Co., G. m. b. H., Urdingen, Niederrhein, Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthracenreihe. Die nach dem Verf. des Patents 235776 durch Kondensation von Sulfonitroderivaten der Anthraflavinsäure mit aromatischen Aminen erhaltlichen Prodd. lassen sich durch Erhitzen in andere blaue Säurefarbstoffe überführen, welche in mancher Hinsicht den Ausgangsprodd. überlegen sind. So wird die ungebeizte Wolle von den Farbstoffen des Pat. 235776 violettrot angefärbt, welche Nuance erst durch Nachchromieren mit Kaliumbichromat in das tiefe Indigoblau umschlägt; die neuen Derivate ziehen dagegen auf die ungebeizte oder vorchromierte Wolle direkt blau und sind außerdem vorzüglich für die Seidenfärberei, ebenso für Seiden- und Wolldruck geeignet. Die Färbungen sind bei genügender Seifen- und Walkechtheit lichtecht. Auch die blauen Bariumlacke auf Tonerdesubstrat sind lichtecht. Je nach der Temp. und Dauer des Erhitzens gelingt es, die Rk. so zu führen, daß Nuancierungen von Violettrot bis Blaugrün erzielt werden können. Beim Erhitzen der bei 100° bis zum konstanten Gewicht vorgetrockneten Prodd. wird stets eine gewisse Menge W. entbunden. Die Erhitzung kann für sich im trockenen Zustande, unter W. oder in indifferenten Fl., wie Naphthalin, Nitrobenzol, Campher, Petroleum, Xylol, vorgenommen werden.

Kl. 22e. Nr. 244799 vom 26/11. 1910. [20/3. 1912].

Adolf Wohlfahrt, Eugen Lewin und Arnold Daniel, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Zuckercouleur mit Hilfe von gasförmigem Ammoniak. Es wird das Ammoniak in der Hitze auf eine konz. wss. Zuckerlsg., insbesondere auf eine Lsg. von Invertzucker, bezw. dessen Bestandteilen oder auf eine Lsg. von Stärkezucker unter Vermeidung des Eintrocknens der M. zur Einw. gebracht. Dabei wird zweckmäßig ein geschlossener, mit Rückflußkühler versehener Kessel benutzt, in welchen das Ammoniakgas eingeleitet wird, während man die Zuckerlsg. erhitzt.