

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 9.

26. Februar.

Apparate.

M. A. Williamson und P. A. Boeck, *Eine neue Art von anorganischem Filter für Laboratoriumszwecke*. Angaben über Herst. und Eigenschaften von *Alundumtiegeln und -filtern* und ihre Verwendungsmöglichkeiten beim Arbeiten im Laboratorium. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 672—77. September [15/7.] 1912. Worcester, Mass. Unters.-Lab. der Norton Company.) GRIMME.

C. W. Kneff, *Probenzieher*. An der Hand einer Abbildung wird ein handlicher und brauchbarer App. beschrieben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 682—83. September. [28/5.] 1912. Pittsburgh, Pa. SHVONBERGER Stahlwerke.) GRIMME.

S. R. Scholes, *Ein Laboratoriumsglasofen*. Der zur Herst. von Glasflüssen bestimmte Ofen, der durch Gas auf 1350—1400° geheizt werden kann, wird an der Hand einer Abbildung beschrieben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 683. September [17/6.] 1912. Pittsburgh. Lab. für industr. Unterss. d. Univ.) GRIMME.

Claude D. Mason, *Einfache Signierflüssigkeit für Porzellantiegel*. Vf. benutzt zum dauerhaften Signieren von Porzellantiegeln gewöhnliche, schwarze Eisentinte. Der Tiegel wird gewaschen und tüchtig abgetrocknet, die Signatur wird mit der Feder aufgetragen und bei gelinder Wärme angetrocknet und noch einige Male nachgezogen mit nachfolgendem, jedesmaligem Trocknen, bis sie ziemlich dick aufliegt. Dann wird in starker Flamme 2 Minuten lang auf Rotglut erhitzt. Das Eisen der Tinte wird dadurch oxydiert und haftet fest in den Poren des Porzellans als rötlichgoldene Schrift. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 691. September [12/8.] 1912. Boise. Idaho State Board of Health.) GRIMME.

T. Linsey Crossley, *Eine einfache Form von Laboratoriumsstativ*. Beschreibung eines aus Stäben und Röhren zusammensetzbaren, nach Belieben in die Höhe zu verlängernden oder seitlich mit einem anderen zu verbindenden Stativ; als Grundplatten dienen runde, auf der Unterlage zu befestigende Scheiben, in welche Stäbe eingeschraubt werden können. Die Stärke der Stäbe (und der dazu passenden Röhren) ist so gewählt, daß die gebräuchlichen Stativklammen dazu passen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 846. November [21/8.] 1912. Montreal, Quebec.) HELLE.

Leslie Russell Milford, *Abgeändertes Bunsenventil*. Die Abänderung besteht darin, daß statt des gewöhnlich benutzten geraden Endes Glasrohr, das man auf den Reduktionskolben aufsetzt, das ausgebauchte Stück einer nicht mehr brauchbaren 10 cm-Pipette benutzt wird, das mit dem einen Röhrende durch den Kork geführt ist und mit diesem ziemlich genau abschneidet, während das andere den durch Glasstopfen verschlossenen Gummischlauch trägt. Die Reduktion des Ferrisalzes bewirkt Vf. mittels Zinkstaub und verd. H_2SO_4 ; er erhitzt nach Verbrauch des Zinks auf dem Drahtnetz bis zum Sieden, um absorbierten Wasserstoff

zu verreiben, und titriert erst nach Zugabe von wenig NaHCO_3 mit KMnO_4 -Lsg. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 845—46. November [12./8.] 1912. Albany, N. Y. State Hygienic Lab.)
HELLE.

W. A. Koenig, *Kohlensäureabsorptionsgefäß*. Vf. beschreibt einen Absorptionsapp. für Kohlensäure in Gestalt einer mit Natronkalk und einer unteren Schicht von CaCl_2 beschickten Flasche, deren Gasein- und -auslaß — letzterer ist ziemlich nahe über dem Boden der Flasche angebracht — mit Quecksilberschluß versehen ist. Da der App. bei Kohlenstoffbest. in Stahl benutzt werden soll, so kann er infolge seiner Konstruktion stets mit Sauerstoff gefüllt gewogen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 844. November [10./4.] 1912. Philadelphia. Midvale Steel Co.)
HELLE.

R. E. Slade, *Ein elektrischer Ofen für Versuche im Vakuum bei Temperaturen bis zu 1500°*. Zur Unters. von heterogenen Gleichgewichten, die durch den Druck des Systems bestimmt sind und bei Temp. bis 1500° festgelegt werden sollten, wurde ein elektrischer Ofen konstruiert, der aus einem Platinrohr von 2 cm Durchmesser und 17,5 cm Länge bestand. Die Enden dieser Röhre wurden durch W. gekühlt. Mittels eines hindurchgeschickten elektrischen Stromes von 350—500 Amp. bei 3—4 Volt konnten Temp. von 1400—1500° im Inneren des Pt-Rohres erzielt werden. Um die Wärmestrahlung nach außen zu verhindern, befindet sich das Heizröhr in einem mit Magnesia gefüllten Asbestkasten. Der ganze Ofen steht auf einem Tische unter einer eisernen Glocke. In geeigneter Weise sind Manometer zur Ablesung des im Inneren herrschenden Druckes, Zuführungen für das Kühlwasser und für das Thermoelement, sowie Vorrichtungen zum Evakuieren angebracht. Bei einer Unters. über die Dissoziation des Kupferoxyduls hat dieser Ofen in zufriedenstellender Weise funktioniert. (Proc. Royal Soc. London 87. A. 519—24. 13./12. [24.9.—21./11.*] 1912. MUSPRATT Lab. f. physikal. u. Elektrochemie. Univ. Liverpool.)
MEYER.

R. L. Frink, *Apparat zur Prüfung von Glaswaren auf Bruchgefahr* (Bemerkungen zum Artikel von REIFF, S. 89). Die Spannungen, welche in Glaswaren entstehen, sind entweder Druckspannungen, welche auf der Außen- oder Innenfläche wirken, oder Zugspannungen, welche innerhalb gewisser Gebiete im Innern des Glases zwischen den beiden Oberflächen auftreten. Ein brauchbarer App. muß beide Arten von Spannungszuständen zu unterscheiden gestatten. Die Methode des Vf. ist in der Hauptsache die gleiche wie die von REIFF angegebene. Bei seinem App. werden die Unterschiede aber in Ziffern statt in Farben angegeben. (Sprechsaal 48. 35—37. 15./1. 1913. [6./12. 1912.] Lancaster, Ohio.)
BLOCH.

Georg Preuß, *Apparat zur Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen*. (Vgl. Chem.-Ztg. 34. 849; C. 1910. II. 1504.) Der früher beschriebene Schwefelbestimmungsapp. hat dadurch eine Vereinfachung erfahren, daß das Kondensiergefäß zur Aufnahme der Salzsäuregase im Innern des Kühlers wegfällt. Der vereinfachte App., welcher im Original gezeichnet ist, kann mit konz. HCl bedient werden u. ist von der Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf BERNHARD TOLMACZ & Co., Berlin NW. 6, Luisenstr. 59, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 37. 82. 18./1. Gelsenkirchen-Schalke.)
BLOCH.

Frank O. Zichline, *Die Bestimmung von Kohle in Stahl in der neuesten Form des Schmelzregels mit perforierter Porzellanplatte*. Die Porzellanplatte zeichnet sich dadurch aus, daß ihre Durchbohrungen nicht senkrecht, sondern ganz schräg

durchgeführt sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 683—84. September [31/5.] 1912. Bethlehem, Pa. 38 First Avenue.) GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gustav Mie, *Grundlagen einer Theorie der Materie*. (Forts. von Ann. der Physik [4] 39. 1; C. 1912. II. 1511.) Die letzten Kapitel dieser Abhandlungsserie beschäftigen sich mit den Beziehungen von Kraft und träger M , mit dem Wirkungsquantum und der Gravitation. Die Theorie führt zu einigen Folgerungen, die möglicherweise dem Experiment zugänglich sein könnten. So ergibt sich z. B., daß das Verhältnis von schwerer zu träger M . von der Temp. abhängt, allerdings nur außerordentlich wenig, und ferner, daß im Äther auch longitudinale Wellen auftreten sollten, deren Intensität allerdings wiederum außerordentlich viel kleiner ist als die der gleichzeitig auftretenden Transversalwellen. Mehr Aussicht auf einen Erfolg hat vielleicht die experimentelle Prüfung, ob sich in sehr starken elektrischen oder magnetischen Feldern Abweichungen von den MAXWELLSchen Gleichungen feststellen lassen. (Ann. der Physik. [4] 40. 1—66. 31/12. [2/11.] 1912. Greifswald. Physik. Inst.) SACKUR.

O. Sackur, *Die universelle Bedeutung des sogenannten elementaren Wirkungsquantums*. In einer früheren Abhandlung ist gezeigt worden, daß sich die chemischen Konstanten der Gase aus dem universellen Wirkungsquantum h und der Atommasse berechnen lassen (NERNST-Festschrift S. 405; C. 1912. II. 1088), wenn man mit SOMMERFELD annimmt, daß jede in der Natur ausgeübte Wrkg. ein ganzzahliges Vielfaches der Größe h ist. Um dieses Resultat verständlicher zu machen, formt der Vf. die bisherige statistische Betrachtungsweise um, und zwar unter Einführung des Zeitbegriffes. Es wird die Hypothese eingeführt, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein einzelnes Molekül während einer unendlich langen Zeit vorübergehend genau die Energie ϵ annimmt, endlich ist. Dann ergibt sich durch weitere Betrachtungen und Rechnungen, die im Referat nicht wiedergegeben werden können, für die Strahlung die bekannte PLANCKsche Strahlungsgleichung, und für Gase die früher vom Vf. gegebenen Gleichungen mit unwesentlichen Änderungen. Für die *chemischen Konstanten der einatomigen Gase* erhält man auf diese Weise die Gleichung: $C = -2,055 + 1,5 \log M$ ($M = \text{Mol.-Gew.}$). Die empirische Richtigkeit dieser Resultate wird an Quecksilber geprüft.

Man kann nämlich, wenn C bekannt ist, den Dampfdruck des Quecksilbers aus calorimetrischen Daten, d. h. aus der Verdampfungswärme und den spezifischen Wärmen berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung stimmt mit der Erfahrung ausgezeichnet überein. (Ann. der Physik [4] 40. 67—86. 31/12. [19/10.] 1912. Breslau.) SACKUR.

O. Sackur, *Die „chemischen Konstanten“ der zwei- und dreiatomigen Gase*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Durch Ausdehnung der Theorie auf die mehratomigen Gase kann man auch deren chemische Konstanten berechnen, allerdings treten in die diesbezüglichen Gleichungen noch die Trägheitsmomente, bzw. die mittleren Molekularradien der einzelnen Molekeln ein. Vf. stellt die wahrscheinlichsten Werte für diese allerdings nicht genau bekannten Größen aus der Literatur zusammen u. gibt demnach Tabellen für die chemischen Konstanten der wichtigsten zwei- und dreiatomigen Gase. Diese Werte erlauben, nach NERNST die Dampfdrucke der kondensierten Gase, sowie die Gleichgewichtskonstanten von Gasrkk. zu berechnen. Zur Prüfung der Theorie liegen bisher nur geeignete Dampfdruck-

messungen von festem Eis und festem Jod vor, für welche die Theorie wenigstens angenähert bestätigt wird. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten ist, wenn die C-Werte bekannt sind, lediglich die Kenntnis der Reaktionswärme bei einer einzigen Temp. erforderlich. Die Berechnungen des Vfs. werden gut bestätigt für die Rkk.: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$, $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, dagegen weniger gut für $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$, u. gar nicht für $\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$. Die Theorie der mehratomigen Gase ist daher noch nicht als abgeschlossen zu bezeichnen. Die guten Bestätigungen in den erstgenannten Fällen könnten möglicherweise darauf beruhen, daß sich ein bei Berechnung der einzelnen C-Werte gemachter Fehler bei der Summenbildung heraushebt. (Ann. der Physik [4] 40. 87—106. 31/12. [19/10.] 1912. Breslau.) SACKUR.

Jacques Duclaux, *Über die Energieelemente*. Die Theorie der schwarzen Strahlung hat PLANCK zur Kenntnis des Wirkungsquantums und des Energieelementes geführt. Das erstere ist eine universelle Konstante h , während das Energieelement ϵ , das nur für bestimmte periodische Bewegung von der Frequenz ν definiert ist, durch $h\nu$ gegeben ist. Sein numerischer Wert beträgt, wenn der Frequenz ν die Wellenlänge λ entspricht, $\epsilon = \frac{19,6 \cdot 10^{-17}}{\lambda}$. Zu einer Berechnung

des Energieelementes kann man nun auch noch auf einem ganz anderen Wege kommen. Nach der PICTET-TROUTONSchen Regel ist das Verhältnis der molekularen Verdampfungswärme $M L$ einer Fl. zur Siedetemp. T im Mittel gleich 21, u. ungefähr denselben Wert erhält man auch für das Verhältnis der molekularen Dissoziations- oder Depolymerisationswärme zu der entsprechenden Temp. (vgl. S. 93). Demnach kommt der PICTET-TROUTONSchen Konstanten universelle Bedeutung zu, deren Bedeutung folgende ist: Jedesmal, wenn zwischen Atomen oder Molekülen bei der absol. Temp. T eine Bindung gelöst wird, wird auch eine bestimmte Menge Wärme $k \cdot T$ absorbiert, wo k eine von der Natur der Bindungen unabhängige Konstante ist. Die Energiemenge ϵ' , die zur Lsg. einer einzigen Bindung erforderlich ist, beträgt nun $9,5 \cdot 10^{-16} \cdot T$ und ist die kleinste Energiemenge, die bei irgend einem mit einer Temperaturänderung verknüpften Vorgange aufgenommen werden kann. Demnach muß sich dieses ϵ' mit dem PLANCKschen ϵ vergleichen lassen. Nun gilt für die Strahlung eines schwarzen Körpers nach LUMMER u. PRINGSHEIM die Beziehung $\lambda_0 \cdot T_0 = 0,294$, woraus sich dann mit Hilfe des PLANCKschen ϵ -Wertes die Gleichung $\epsilon = 6,7 \cdot 10^{-17} \cdot T_0$ ergibt. Man erhält also auf ganz verschiedenen Wegen für das Energieelement sehr benachbarte Werte.

Man kann demnach sagen, daß die *Quantentheorie* in chronologischer Ordnung nur eine neue Form der PICTET-TROUTONSchen Regel ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 142—44. [13/1.*]) MEYER.

Kurt H. Meyer, *Bemerkung zu dem Referat von Max Trautz: „Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse“* (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 908; C. 1912. II. 1958). Es wird ein Irrtum richtig gestellt, den TRAUTZ bei der Diskussion einer früheren Arbeit des Vfs. begangen hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 76. 15/1. 1913. [18/11. 1912.]) SACKUR.

F. E. C. Scheffer, *Über maximale und minimale Gleichgewichtsdrucke in binären Systemen*. Anschließend an SMITS (Ztschr. f. physik. Ch. 78. 708; C. 1912. I. 967) diskutiert Vf. unter Benutzung seiner früheren Mitteilung (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 885; C. 1910. II. 56) theoretisch an der Hand schematischer Figuren das Auftreten von maximalen und minimalen

Gleichgewichtsdrucken in binären Systemen. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 431—40. 10/12. [13/9.] 1912. Amsterdam. Anorg. chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

D. J. Korteweg und F. A. H. Schreinemakers, *Allgemeine Betrachtungen über die Kontaktkurven der Kegeloberflächen und ihre Anwendung auf die Sättigungslinien und die Binodallinien in den ternären Systemen*. Rein mathematische Betrachtungen, bezüglich der auf das Original verwiesen werden muß. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [III. A.] 2. 45—62. 1912.) GROSCHUFF.

J. P. Kuenen, *Einige Bemerkungen über das Verhalten der Binodallinien im v - x -Diagramm im Falle des Gleichgewichts zwischen den drei Phasen*. Mathematische Betrachtungen, welche sich an die von KORTEWEG u. SCHREINEMAKERS (s. vorst. Ref.) anschließen. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [III. A.] 2. 72—77. 1912.) GROSCHUFF.

N. Kolosowski, *Thermochemische Untersuchung des Lösungsvorganges*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1659—74. — C. 1913. I. 367.) FISCHER.

P. Kusnezow, *Zur Methode der Bestimmung der Löslichkeit von festen Körpern in Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt einen von ihm konstruierten App. zur Best. der Löslichkeit von festen Körpern in Fl., welcher demjenigen von P. v. WEIMARN angegebenen (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 228; C. 1906. II. 701) sehr ähnlich ist. Die Vorzüge dieses App. bestehen in der Umgehung eines schwer anzubringenden Wattebausches für die Zwecke der Filtration der gesättigten Lsg., der weniger leichten Zerbrechlichkeit, da die beiden Zylinder durch einen Gummistopfen verbunden sind, und darin, daß man, ohne den App. auseinander zu nehmen, nacheinander Löslichkeitsbestst. bei verschiedenen Temp. ausführen kann. Gleichzeitig können Bestst. der D. ausgeführt werden. Mit Hilfe dieses App. wurde die Löslichkeit des $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ bestimmt, und die Resultate wurden in bester Übereinstimmung mit den Werten von DAWSON und WILLIAM (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 63; C. 1900. I. 277) gefunden. (Iswestja des Donschen Polytechn. Inst. zu Nowotscherkask I. Abteil. II. 399—410. 1912; Sep. v. Vf. Nowotscherkask. Polytechn. Inst. Lab. für anorg. Chemie.) FISCHER.

P. Kusnezow, *Anwendung der „heißen“ Zentrifugierung zur Bestimmung der Zusammensetzung von wasserarmen Hydraten*. Zur Isolation wasserarmer Hydrate, welche bei höherer Temp. stabil sind, schlägt Vf. ein Verf. der „heißen“ Zentrifugierung vor. Hierzu wird die Zentrifuge von einem doppelwandigen Mantel und Deckel aus Kupfer umschlossen; durch den Mantel zirkuliert ein regulierbarer Wasserstrom; der Mantel wird von unten mit einem ringförmigen Brenner erwärmt. Zur Vergrößerung der auspressenden Kraft der Zentrifuge werden kleine Bleizylinder angewandt, welche über die abzupressenden und zwischen Filtrierpapierschleibchen befindlichen Krystalle gelegt werden. Mittels dieser Methode wurden die Hydrate $MnBr_2 \cdot 2H_2O$, $CaBr_2 \cdot 2H_2O$, $NiBr_2 \cdot 2H_2O$ isoliert. (Iswestja des Donschen Polytechn. Inst. zu Nowotscherkask I. Abteil. II. 389—98. 1912; Sep. v. Vf. Nowotscherkask. Polytechn. Inst. Lab. für anorgan. Chemie.) FISCHER.

N. Kurnakow und Shemtschushni, *Die innere Reibung binärer Systeme. Die Charakteristik chemischer Verbindungen*. Die Diagramme der inneren Reibung binärer Systeme können nach DUNSTAN (Proceedings Chem. Soc. 20. 248; C. 1905. I. 321) in drei Klassen eingeteilt werden. Zur ersten gehören diejenigen normaler, fast nicht assoziierter Fl., deren Diagramm eine fast gerade Linie zwischen den inneren Reibungen der Komponenten darstellt. Zur zweiten gehören die Kurven

mit einem Maximum der inneren Reibung, welches die B. einer chemischen Verb. charakterisiert; hier sind beide oder eine der Komponenten assoziierte Stoffe. Die dritte Klasse der Kurven besitzt ein Minimum, welches der B. der Dissoziationsprodd. der assoziierten Komponenten entspricht. Mit steigender Temp. werden die Maxima u. Minima flacher, wobei ein Übergang zur ersten Klasse zu konstatieren ist. Die Konzentration der Stoffe bei diesen Maxima und Minima ist somit eine Funktion der Temp., und sie entsprechen nicht einem bestimmten Verhältnis der Bestandteile. In der vorliegenden Abhandlung wird dargetan, daß noch ein weiterer Typus der Kurven der inneren Reibung existiert, bedingt durch das Vorhandensein einer bestimmten chemischen Verb. der Komponenten. Das Diagramm besteht aus zwei einzelnen Zweigen, welche sich unter einem scharfen Winkel im maximalen Punkte, der Zus. der Verb. schneiden. Für die Unters. dieses charakteristischen Typus müssen solche binäre Systeme gewählt werden, welche einen deutlich ausgeprägten Chemismus besitzen und dabei nach der Rk. flüssig bleiben. Am geeignetsten erwiesen sich die Rkk. zwischen *Senfölen* u. *sekundären Amininen*, welche zu substituierten *Thioharnstoffen* führen. $:S=C=NR + NHR_2' = SC(NHR)(NR_2')$. Die Reaktionsprodd. von *Allylsenföl* und *Diäthylamin*, sowie *Äthylsenföl* mit *Piperidin* und *Diäthylamin* werden als dickflüssige Öle erhalten, welche erst nach sehr langer Zeit zu kristallisieren beginnen. Noch beständiger im flüssigen Zustande sind die Systeme aus *Allylsenföl* u. *Piperidin* oder *Methylanilin*, desgleichen solche aus *Phenylsenföl* u. *Diäthylamin*. I. *Allylsenföl*, $CS_2 \cdot NC_3H_7$ -*Piperidin*, $NH(C_2H_5)_2$. Die Rk. verläuft sehr stürmisch. Da die Resultate der Messung der inneren Reibung davon abhängen, wie die Rk. geführt wurde (falls das Reaktionsprod. sich erwärmt, wird die Fl. dunkelgelb gefärbt, und die Messungen fallen höher aus), ist die Rk. so ausgeführt worden, daß in zwei Schenkeln eines gebogenen Rohres die Komponenten gegeben wurden, nach dem Abkühlen mit Eiswasser wird das Rohr geneigt, wodurch die Fl. langsam zusammenfließen. Die Messungen sind in Viscosimetern nach OSTWALD ausgeführt, als Eichungsflüssigkeit diente W. Die Resultate der Messungen an diesem System sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Mol.- $\%$ Piperidin	Dichten			Innere Reibung			Temp.-Koeffizient der inneren Reibung α_{25-30}°
	$d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}}$	$d_{4^{\circ}}^{50^{\circ}}$	$d_{4^{\circ}}^{80^{\circ}}$	n_{35}°	n_{50}°	n_{80}°	
0	1,012 5	0,988 5	0,953 7	0,006 73	0,005 41	0,004 27	0,001 047
10	1,020 0	—	—	0,011 69	—	—	—
25	1,069 3	—	—	0,041 53	—	—	—
40	1,076 9	—	—	0,372 6	—	—	—
40,91	—	—	1,035 8	0,378 6	—	0,043 86	0,138 7
45	1,081 4	1,063 9	1,045 0	1,182 5	0,237 32	0,075 38	0,267 0
48	1,081 9	1,066 7	1,045 7	2,486 1	0,347 52	0,078 42	0,557 9
50	1,080 5	1,066 9	1,045 1	3,530 9	0,550 29	0,093 33	0,688 1
52	1,070 9	1,057 8	1,033 7	2,602 6	0,420 8	0,078 29	0,604 4
55	1,057 2	1,044 7	1,024 9	1,719 8	0,310 26	0,076 6	0,408 2
60	1,038 2	—	—	0,681 5	—	—	—
75	0,972 8	—	—	0,104 52	—	—	—
90	0,903 1	—	0,852 5	0,025 76	—	0,007 46	0,044 6
100	0,856 4	0,833 6	0,803 3	0,013 62	0,008 45	0,007 38	0,015 37

Das auf Grund dieser Daten erhaltene Viscositätsdiagramm besteht aus zwei Ästen, welche sich unter einem scharfen Winkel bei der Zus. 50% Senföl u. 50% Amin scheiden, d. h. entsprechend der Zus. des *Allylpiperidinthioharnstoffs*. Dieser maximale Punkt ist durch eine außergewöhnlich hohe innere Reibung charakterisiert.

Auch der *Temperaturkoeffizient* ist sehr hoch, und beim Abkühlen des Reaktionsprod. in einem $\text{Ä.}-\text{CO}_2$ -Gemisch erstarrt dasselbe zu einem Glase. Das Diagramm des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung ist demjenigen der inneren Reibung selbst sehr ähnlich, besitzt gleichfalls bei 50% der Komponenten ein scharfes Maximum, jedoch besteht keine einfache Proportionalität zwischen beiden Größen. Das Maximum entspricht der B. einer Verb., denn, falls zu Allylsenföls als zweite Komponente Pyridin zugegeben wird, mit welchem keine Rk. eintritt, so zeigt die Viskositätskurve kein Maximum, im Gegenteil, die Viskosität einer gegebenen Mischung ist kleiner als das arithmetische Mittel der Komponenten. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die Systeme: II. *Phenylsenföls*, $\text{CSN}(\text{C}_6\text{H}_5)$ -*Diäthylamin*; III. *Allylsenföls*, $\text{CSN}(\text{C}_3\text{H}_5)$ -*Methylanilin* (nach Verss. von SEILIGER); IV. *Äthylsenföls*, $\text{CSN}(\text{C}_2\text{H}_5)$ -*Piperidin*. Die Best. der Viskosität kann zur Best. der Reinheit solcher Verb., wie die oben angegebenen, dienen. Die allgemeinen Resultate der Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen, daß: 1. Die Isothermen der Viskosität der Systeme aus Senfölen und sekundären Aminen charakterisieren ein typisches Beispiel der B. einer chemischen Verb. in einer homogenen flüssigen Phase. 2. Die Viskositätsdiagramme dieses neuen „rationellen Typuses“ bestehen aus zwei Zweigen, deren konvexer Teil nach der Achse der Zus. gerichtet ist, und die sich in einem Punkte schneiden, welcher dem konstanten molekularen Verhältnis der Komponenten 1:1 entspricht. 3. Dieselbe Form besitzen auch die Kurven der Temperaturkoeffizienten für dieselben Komponenten. 4. Diese Schnittpunkte bei rationalen Verhältnissen der Komponenten sind als die Realisierung derjenigen ausgezeichneten Punkte der Unstetigkeit zu bezeichnen, welche von MENDELEJEV als Grundlage seiner Anschauungen über die Natur der Lsgg. gelegt worden sind. 5. Werden beide Äste der Isothermen als zu einer Kurve gehörig angesehen, so können die Maximumpunkte der Diagramme, als singuläre oder Knotenpunkte von Kurven dritter oder höherer Ordnung betrachtet werden. 6. Die Knotenpunkte müssen als „Daltonsche“ Punkte bezeichnet werden, denn sie charakterisieren Phasen, welche Verb. enthalten, die den multiplen Proportionen folgen. 7. Die Best. der Viskosität gehören zu den empfindlichsten Methoden zur Auffindung chemischer Verb. und der Feststellung ihrer Reinheit. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1964—91. 22/12. [4/9.] 1912. St. Petersburg. Polytechnisches Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

Otto Stern, *Zur kinetischen Theorie des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen und über die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für konzentrierte Lösungen von Kohlendioxyd in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen*. Durch Kombination und Fortführung der Arbeiten von LORENTZ und VAN DER WAALS wird eine Gleichung für den osmotischen Druck beliebig konz. Lsgg. von Nicht-elektrolyten abgeleitet. Diese lautet:

$$\pi = \frac{RT}{v - b_1 + b_{12}(x_0 - x)} \frac{a_1 - a_{12}(x_0 - x)}{v^2},$$

wobei sämtliche anziehenden u. abstoßenden Kräfte der Molekeln des gel. Stoffes und des Lösungsmittels berücksichtigt sind. Die Konstanten a_1 und b_1 beziehen sich auf das Lösungsmittel, die Konstanten a_{12} und b_{12} auf die Wechselwrg. von gel. Stoff und Lösungsmittel, x ist die Anzahl Mole Lösungsmittel, die in v Litern Lsg. vorhanden sind, x_0 die Anzahl im gleichen Volumen des reinen Lösungsmittels. Die Gleichung lehrt ganz allgemein, daß die Lsgg. den einfachen Gasgesetzen viel genauer folgen müssen, als Gase bei gleicher Konzentration. Dies wird im experimentellen Teil, der an anderer Stelle bereits referiert ist (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 641; C. 1912. II. 1201), vorzüglich bestätigt. In einem Anhang wird gezeigt, daß die DOLEZALEKSche Theorie der Gaslöslichkeit (Ztschr. f. physik.

Ch. 71. 191; C. 1910. I. 982) zu Folgerungen betreffend des Assoziationszustandes einiger normaler Fl. führt, die mit den bisherigen Erfahrungen im Widerspruch stehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 441—76. 10/12. [16/8.] 1912. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Lottermoser, *Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloidchemie im Jahre 1909*. Das Referat umfaßt auch die Anwendungen der Kolloidchemie auf biologische, photographische u. technische Fragen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 76—100. 15/1. 1913. [14/9. 1912].) SACKUR.

P. von Weimarn, *Über Gallerten*. Vf. weist gegenüber ZSIGMONDY u. BACHMANN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 145; C. 1913. I. 3) darauf hin, daß er schon vor langer Zeit mikro- und ultramikropisch die Krystallisation von zähflüssigen übersättigten Lsgg. hochmolekularer Körper untersucht hat, wobei nachgewiesen wurde, daß die ultramikroskopischen Teilchen zu deutlichen Krystallen wachsen. Die vom Vf. unters. Lsgg. haben vor der Krystallisation eine noch zähere Konsistenz, als die Lsgg. der von R. ZSIGMONDY u. BACHMANN untersuchten Alkalimetallsalze der Fettsäuren. Der Unterschied zwischen den Unterss. des Vfs. und der genannten Autoren besteht darin, daß ersterer die von ihm untersuchten Systeme nicht als Gallerten bezeichnet, weil dieselben aus einem verfilzten Aggregat von verhältnismäßig großen, mit einer zähen Mutterlauge durchsetzten Krystallen bestanden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 11. 239—41. November. [23/10.] 1912. St. Petersburg. Berginstitut. Phys. Chem. Lab.) FISCHER.

Wolfgang Ostwald, *Zur Frage nach der kolloidchemischen Analyse des Spezifitätsproblems*. MICHAELIS u. DAVIDSOHN (Biochem. Ztschr. 47. 59; S. 312) haben aus der von ihnen gefundenen Tatsache, daß die spezifische Fällung von der elektrischen Ladung der Komponenten unabhängig ist, den verallgemeinernden Schluß gezogen, daß zur Erklärung der spezifischen Affinität die allgemeine Kolloidchemie nichts beitragen könne, sondern daß es sich hier um rein chemische Vorgänge handelt. Vf. hält diesen Schluß für nicht erlaubt. Mit der Erledigung der Beteiligung elektrochemischer Vorgänge ist die Mitwirkung sonstiger kolloidchemischer Prinzipien nicht ausgeschlossen. (Biochem. Ztschr. 48. 225—29. 25/1. 1913. [14/12. 1912].) RIESSER.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie der Emulsionierung. IV*. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 16. 475—512; C. 1912. II. 1087.) Es werden eingehend die Verss. von T. B. ROBERTSON (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 7; C. 1910. II. 941) diskutiert, der sowohl Emulsionen von Öl in W., als auch von W. in Öl in Ggw. von viel Soda dargestellt hat. Hier muß man als emulsionierendes Agens wahrscheinlich Natriumoleat annehmen. Mit Bzl. und Kerosin erhält man dann deshalb keine Emulsionen von Öl, weil Natriumoleat in diesen Lösungsmitteln unl. ist. Bei Anwesenheit von sehr viel Öl übt dann aber die Löslichkeit des Na-Oleats im Öl wieder eine günstige emulsionierende Wrkg. auf Bzl. u. Kerosin aus.

ROBERTSONS Annahme, daß der eine Emulsionstypus („Wasser“-Öl) bei einem bestimmten Mengenverhältnis der beiden Bestandteile in den anderen („Öl“-Wasser) übergeht, dürfte nicht immer zutreffen.

Bei Anwendung eines genügend starken Schüttelapparates konnte ROBERTSON von sämtlichen Bestandteilen auf einmal ausgehen und die ganze Masse emulsionieren. Das ist nicht möglich, wenn man mit der Hand rührt und schüttelt.

Die *pharmazeutischen Emulsionen* gehören bisher sämtlich dem Typus „Öl“-W. an. Die Pharmazeuten betrachten die Emulsionen als sehr kleine Öltröpfchen, die

von einer dünnen Haut umgeben u. in W. suspendiert sind. Die emulsionierenden Agenzien bei den pharmazeutischen Emulsionen bestehen hauptsächlich in eiweißartigen, schleimigen oder seifenartigen Stoffen. (Journ. of Physical Chem. 16. 739 bis 758. Dezember 1912. CORNELL Univ.) MEYER.

E. Oosterhuis, *Über den Peltiereffekt und das Thermoelement Eisen-Quecksilber*. Vf. teilt eingehend Messungen des PELTIERSchen Effektes II und der thermoelektrischen Kraft E an dem Element Eisen-Quecksilber mit. II bei $18,45^{\circ} 116,44 \times 10^{-6}$, bei $99,64^{\circ} 138,8$, bei $182,3^{\circ} 151,1 \times 10^{-6}$ g-cal. E bei $16,2^{\circ} 2697 \times 10^{-7}$, bei $98,0^{\circ} 15935 \times 10^{-7}$, bei $182,6^{\circ} 28280 \times 10^{-7}$ Volt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [III. A.] 2. 7—38. 1912. Groningen. Physik. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Adalbert Wesely, *Über den Widerstand zwischen Metall und Krystall an ebenen Grenzflächen. (3. Mitteilung)*. (Vgl. F. STREINTZ, Physikal. Ztschr. 13. 673; C. 1912. II. 990.) Wurden die Krystalle von *Bleiglanz* oder *Markasit* zwischen Bleielektroden wechselnden Drucken ausgesetzt, so zeigte der Widerstand bei einem gewissen Druck ein Minimum. Danach, vor der Bruchgrenze, trat eine Widerstandsvermehrung auf. Bei der Messung von Temperaturkoeffizienten des Widerstandes wurden nur fl. Zuleitungen verwandt, wofür sich von -38° bis $+200^{\circ}$ Hg eignet. Ein mit Hg gefülltes Glasgefäß wurde durch eine vertikale Querwand geteilt und in ein Loch in der Wand der zu untersuchende Krystall eingekittet. Bei *Bleiglanz* bildeten sich in höherer Temp. Oberflächenschichten, die die Best. des Widerstandes verhinderten. Für verschiedene Proben von *Schwefelkies* werden Widerstände als Funktion der Temp. angegeben. Der Widerstand des *Markasits* nimmt mit der Temp. schnell u. regelmäßig ab. Vf. findet ihn etwa 10-mal kleiner als REICHENHEIM. Doch ist er trotzdem noch nicht sicher, daß alle Übergangswiderstände ausgeschlossen sind. (Physikal. Ztschr. 14. 76—81. 15/1. 1913. [Dez. 1912.] Graz. II. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

E. Grimsehl, *Vorgänge bei der Elektrolyse*. (Vgl. S. 490.) Die magnetische Ablenkung des Gasstromes, die Vf. angegeben hat, wird durch die des Elektrolyten selbst vorgetäuscht. (Physikal. Ztschr. 14. 81. 15/1. 1913. [28/12. 1912.]) BYK.

Paul C. Freer und **H. D. Gibbs**, *Sonnenlicht*. Es sollte die Wrkg. des tropischen Sonnenlichtes auf den Philippinen in verschiedenen Beziehungen untersucht werden. Die Oxydation gewisser Benzolderivate wird durch Belichtung katalytisch beschleunigt. Da hierzu noch die Ggw. von W. erforderlich, muß man eine intermediäre photochemische B. von H_2O_2 annehmen, da dieser Stoff im Dunklen ebenso wirkt, wie Sauerstoff und W. im Sonnenlichte. (The Philippine Journ. of Science 7. 55—75; C. 1912. II. 2044.) Die Ergebnisse der *photochemischen Oxydationen von Phenol, den Kresolen, den Hydroxybenzoesäuren und ihren Estern, der Gentisinsäure, des Anilins, Methyl- und Dimethylanilins und des Methylalkohols* (The Philippine Journ. of Science 7. 79—96; C. 1912. II. 2084) werden kurz zusammengefaßt. Es folgen dann Unterss. über die Vergleichung von Sonnenlichtintensitäten mit dem ANGSTRÖMSchen Pyrheliometer und mit einem chemischen Photometer, welches eine Uranylacetatoxalsäurelsg. benutzt.

Zum Schluß wird über die Einw. des tropischen Sonnenlichtes auf Tiere und menschliche Wesen berichtet. (Journ. of Physical Chem. 16. 709—38. Dezember 1912. [Achter Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, New York, Sept. 1912.*] Manila. Bureau of Science.) MEYER.

A. Perot, *Über die Bewegung der Lichtzentren in Wasserstoffröhren*. In Fortsetzung früherer Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1015—17; C. 1910.

II. 360) über die Bewegung der Lichtzentren im Quecksilberlichtbogen im Vakuum werden dieselben Erscheinungen in Röhren untersucht, die mit verd. Gasen gefüllt und elektrisch zum Leuchten gebracht wird. Es ergab sich bei einer Wasserstoffröhre, daß die Lichtzentren zweifellos durch Elektronen von der Kathode nach der Anode geführt werden. Die Geschwindigkeit dieser Lichtzentren wächst mit der Stromintensität, mit abnehmendem Röhrendurchmesser u. mit fallendem Gasdrucke. Die größte beobachtete Geschwindigkeit war 1740 m pro Sekunde in einer Röhre von 1 mm Durchmesser bei 0,152 Amp. Dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1684—87; C. 1912. II. 631) für den Sonnenwasserstoff zu 3000 m pro Sekunde gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 132—35. [13/1*.] MEYER.

Marcel Boll, *Beziehung zwischen der Geschwindigkeit einer photochemischen Reaktion und der auffallenden Strahlungsenergie*. Die chemischen Wirkungen des Lichtes sind im allgemeinen Funktionen der Schwingungszahl der auffallenden Strahlen. Um mit Licht von bestimmten Schwingungszahlen zu arbeiten, kann man das unnötige Licht abfiltrieren oder aus dem Spektrum den erforderlichen Teil herauschneiden. Diese letztere Methode wurde benutzt, um den Einfluß der Intensität des Lichtes bestimmter Wellenlänge auf die schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 826; C. 1912. II. 2038) untersuchte photochemische *Hydrolyse sehr verdünnter platinchlorwasserstoffsaurer Lsgg.* zu untersuchen. Das Licht wurde von einer Quecksilberlampe geliefert, durch zwei Quarzprismen zerlegt u. bestrahlte eine 10-millinnormale Lsg. von Tetrachlorplatinwasserstoffsäure, deren Zersetzungsgeschwindigkeit durch Widerstandsbest. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 349; C. 1912. I. 965) gemessen wurde. Ändert man die Intensität des auffallenden Lichtes, so wächst die Geschwindigkeitskonstante K . Setzt man die Lichtenergie W proportional K , so muß bei zwei Versuchen sich verhalten $\frac{K}{K_0} = \frac{W}{W_0}$. Ändert man die Lichtenergie W dadurch, daß man das Licht durch eine Schicht von der Dicke l gehen läßt, die mit einer absorbierenden Fl. von der Konzentration c (Kaffein) u. dem Absorptionskoeffizienten α gefüllt ist, so ist nach LAMBERT-BEER $W = W_0 \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot l}$, und es muß auch $K = K_0 \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot l}$ sein. Aus den angestellten Messungen der Geschwindigkeitskonstanten K ergab sich mit Hilfe dieser Formel für den Absorptionskoeffizienten α des Kaffeins der Wert 44,9 bei $\lambda = 2536$ Angströmeinheiten, während sich photometrisch früher der Wert 44 ergeben hatte. Demnach ist der Geschwindigkeitskoeffizient einer photochemischen Rk. der auffallenden Strahlungsenergie proportional, selbst wenn die Rk. wie im vorliegenden Falle bimolekular ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 138—40. [13/1*.] MEYER.

V. F. Hess, *Radioaktivität und Elektronik*. I., II. u. III. Bericht über Fortschritte vom 1. Januar bis 31. August 1912. Elektronentheoretisches; Allgemeines über Radioaktivität, α -, β -, γ - u. δ -Strahlen, Natur, Eigenschaften u. Wirkungen radioaktiver Substanzen; Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen. Spezielle Chemie und Physik der radioaktiven Elemente; Radioaktivität der Erde und Atmosphäre. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 6. 205—20. 1/12. 1912. 261—78. 1/1. 1913. Wien.) BLOCH.

C. Zakrzewski, *Über die Berechnung der optischen Konstanten der Metalle aus Messungen der Phasenunterschiede*. (Physikal. Ztschr. 13. 1186—89. — C. 1913. I. 211.) FISCHER.

G. Hertz, *Optik des gesamten Spektrums*. Bericht über Fortschritte vom 1. Apr 1911 bis 30. Juni 1912 (Strahlung, Neue Gebiete des Spektrums, Polarisation und

Beugung, Krystalloptik, Brechung, Absorption, Dispersion, Absorption u. Emission, Elektro- und Magnetooptik.) (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 6. 279—94. 1/1.) BLOCH.

C. Niven und A. E. M. Geddes, *Über eine Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.* Es wird eine Anordnung zur Best. der Wärmeleitfähigkeit schlecht leitender Stoffe beschrieben, mit der folgende Ergebnisse erhalten wurden:

Papier	3,27 · 10 ⁻⁴	C.G.S.	Korkteppich	2,645 · 10 ⁻⁴	C.G.S.
Tafelglas	19,234	„ „	Linoleum	3,513	„ „
Norwegisch. Kiefer	3,076	„ „	Leder	3,286	„ „
Mahagoni	3,42	„ „	Lehmziegel	14,354	„ „
Esche	3,651	„ „	Dachziegel	17,415	„ „
Kanarische Kiefer	3,916	„ „	Vulkanit	4,210	„ „
Thekabaum	3,974	„ „	Schwefel	6,151	„ „
Eiche	5,011	„ „	Paraffin	6,649	„ „
Filz	0,74—0,8	„ „			

(Proc. Royal Soc. London 87. Serie A. 535—39. 13/12. [2/11.—21/11.*] 1912.) MEYER.

W. A. Bone, *Oberflächenverbrennung.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 5—28. 18/1. 1913. [30/11.* 1912.] Vortrag vor der Dtsch. Chem. Ges. Berlin. — C. 1912. I. 1161.) FRANZ.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der Destillation und des Alkohols.* Einige Bemerkungen zum Aufsatz von H. SCHELENZ (vgl. S. 501). (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 46—47. 17/1. 1913. [26/12. 1912.]) BLOCH.

Allan F. Odell und Cleve W. Hines, *Die Pyrosulfate des Natriums und Kaliums als Kondensationsmittel.* Natrium- und Kaliumpyrosulfat — leicht darstellbar durch Schm. der normalen Sulfate mit wenig mehr als der theoretisch berechneten Menge SO₃ — lassen sich bequem und wirksam als milde Kondensationsmittel verwenden, ohne die B. harziger und teeriger Prodd. zu veranlassen (vgl. BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3344; C. 1905. II. 1526.) So wurde dargestellt *Triphenylbenzol* (aus Acetophenon, frisch dargestelltem und feinpulverisiertem K-Pyrosulfat und wenig konz. H₂SO₄ bei 45° nach 30 Stdn.; Ausbeute 65—85%; die Kondensation erfolgt weder mit Pyrosulfat, noch mit H₂SO₄ allein). Mit 1 Mol. Pyrosulfat für jedes abgespaltene Mol. H₂O wurden noch gebildet: *Benzalanilin* (aus Benzaldehyd und Anilin nach 30 Minuten; Ausbeute fast quantitativ), *Benzalmalonsäure* (auf dem Wasserbade nach 3 Stdn.; Ausbeute 75%), *Benzalacetophenon* (auf dem Wasserbade nach 6 Stdn.; Ausbeute 30%) und *Acetanilid* (mit Eg. bei 130—140° nach 1 Stde.; Ausbeute fast quantitativ). Zur Kondensation von Phenolen mit anderen Substanzen sind die Pyrosulfate nicht geeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 81—84. Januar 1913. [18/11. 1912.] Louisiana State Univ. Baton Rouge La.) BLOCH.

N. Kurnakow und N. Efremow, *Vorlesungsversuche über flüssige Eutektika.* Die B. einer Fl. beim Vermischen fester Stoffe bei Zimmertemp. kann für viele Stoffpaare beobachtet werden, welche als eine Komponente *Campher*, *Menthol* und andere Stoffe enthalten. Sehr oft ist jedoch diese B. eines fl. *Eutektikums* mit der Ausscheidung einer neuen leichtschmelzbaren Phase verbunden, die in der Regel eine polymorphe Form der einen Komponente oder die Verb. beider bildet. Äußerst leicht wird ein fl. eutektisches Gemisch gebildet aus *Camphen* u. *Methylsenfö.* Es genügt, in einem Reagensglase Stückchen des Camphens mit Methyl-

senföl zusammenzubringen, um nach leichtem Schütteln in einigen Sekunden die B. einer ziemlich beweglichen Fl. zu beobachten. Da beide Komponenten einen verhältnismäßig großen Dampfdruck besitzen, genügt es, zur Herstellung der fl. eutektischen Mischung beide Komponenten in getrennten Gefäßen unter eine Glasglocke zu bringen, hier erfolgt die Verflüssigung in 24 Stdn. Um die Existenzgrenze der fl. Phase zu bestimmen, haben Vf. das Schmelzdiagramm aufgenommen (Thermoelement u. Registrierapparat mit photographischer Aufzeichnung von KURNAKOW). Es ergab sich, daß die eutektische Mischung die Zus. 73 Mol.-% Camphen und 27 Mol.-% Methylsenföl besitzt und bei der Temp. -8° liegt. Das Existenzgebiet der fl. Phase liegt zwischen 14 u. 76,5% Senföl, ist somit nicht an enge Grenzen gebunden, und dieses Stoffpaar ist wohl geeignet, als Vorlesungsversuch zu dienen. Des weiteren werden noch die Stoffpaare: *Camphen* $C_{10}H_{16}$ -*Naphthalin*, *Camphen-Bzl.*, *Camphen-Phenanthren*, *Methylsenföl-Naphthalin* untersucht. Die Ergebnisse liegen bei 86 Mol.-% Camphen + 14 Mol.-% Naphthalin und $+7,5^{\circ}$; 90,5 Mol.-% Camphen und 9,5 Mol.-% Phenanthren $+13,5^{\circ}$; 65 Mol.-% Methylsenföl + 35 Mol.-% Naphthalin $+4,0^{\circ}$. Bei diesen Systemen liegen die Existenzgrenzen der fl. Phase bei 15° bedeutend näher aneinander als im System Camphen-Methylsenföl, und Camphen-Phenanthren bildet bei 15° eine Fl. nur innerhalb der engen Grenze von 9—10 Mol.-% Phenanthren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1992—2000. 22/12. [1/9.] 1912. St. Petersburg. Polytechnisches Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

Anorganische Chemie.

G. Poma, *Beitrag zur Kenntnis des Zustandes der gelösten Körper in absoluter Schwefelsäure*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 40. I. 176; C. 1910. I. 1579.) In Ergänzung seiner früheren Unters. über Absorptionsspektren in absol. H_2SO_4 untersucht Vf. hier F. und Leitvermögen einer Reihe von Lsgg. in konz. H_2SO_4 . Als App. dient ein weites Reagenzglas mit BECKMANN'schem Thermometer, in das seitlich zwei Büretten führen, u. das zwei Platinelektroden enthält. Da sich die Salze in absol. H_2SO_4 schwer lösen, wird von Lsgg. in rauchender, SO_3 -haltiger H_2SO_4 ausgegangen u. unter allmählichem Zusatz von w. H_2SO_4 das Minimum der Leitfähigkeit, bezw. das Maximum des F. aufgesucht. Das geschieht zunächst für reine H_2SO_4 , dann für solche, die K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NiSO_4$, $CoSO_4$ enthält. Die Leitfähigkeitsbest. wird auch mit $CuSO_4$ ausgeführt. Die erhaltenen Werte weichen sehr stark von denen von HANTZSCH und BERGIUS ab, die die Salze direkt in reiner H_2SO_4 aufgelöst haben. Vf. diskutiert verschiedene Erklärungsmöglichkeiten, die aber nicht vollständig befriedigen. Jedenfalls scheinen in der rauchenden Schwefelsäure Verbb. zu entstehen, die sich mit W. nur langsam zers. (Journ. de Chim. physique 10. II. 177—96. 10/8. 1912. Parma. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.) BYK.

P. Kusnezow, *Zur Frage des Atomgewichtes des Tellurs*. Werden die Differenzen der Atomgewichte der Elemente der unpaaren Reihen des periodischen Systems zusammengestellt, so beobachtet man in den einzelnen Gruppen ein regelmäßiges Steigen u. Sinken derselben. Innerhalb einer jeden Gruppe weisen diese Differenzen einen abwechselnd steigenden und fallenden Gang auf: dabei widerspricht die negative Differenz der Atomgewichte des Tellurs und des Jods nicht dem allgemeinen Gang der Differenzveränderung innerhalb der sechsten Gruppe. Bei den paaren Reihen der Elemente weisen die Differenzen eine Steigerung und Abnahme über je zwei Gruppen auf.

Die Elemente denkt der Vf. entstanden aus einem Urstoff nach zwei Typen: nach Gruppen und Reihen. Diese Vermutung kann die anormale Stellung des

Tellurs im periodischen System gewissermaßen aufklären. (Iswestja des Donschen Polytechn. Inst. zu Nowotscherkask I. Abteil. II. 380—87. 1912; Sep. vom Vf. Nowotscherkask. Polytechn. Inst. Lab. f. anorg. Chemie.) FISCHER.

Robert Taylor Hardman und Arthur Lapworth, *Elektromotorische Kräfte in Alkohol*. Teil III. *Weitere Versuche mit der Wasserstoffelektrode in trockenem und feuchtem, alkoholischem Chlorwasserstoff*. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 99. 2242; C. 1912. I. 702.) Aus den EMKK. von *H-Konzentrationszellen* mit absol. alkoh. HCl als Fl. wurde die *Überführungszahl von Cl* berechnet. Die erhaltenen Werte nehmen beim Übergang zu verdünnteren Lsgg. ab, u. zwar mehr, als durch die Konzentrationsänderung erklärt werden könnte; wahrscheinlich liegt hier eine der nicht seltenen Abweichungen von der NERNSTschen Formel vor. Als wahrscheinlichster Wert bei $25 \pm 0,05^\circ$ dürfte immer noch 0,30—0,35 zu betrachten sein. Zur Best. des *Temperaturkoeffizienten des basischen Wasserwertes des absol. A.* mittels der H-Elektrode wurde die EMKK. von Konzentrationszellen mit 0,002-n. HCl u. 0,100-n. LiCl in beiden u. verschiedene Mengen W. in einem Elektrodenraum bei 25 und 0° gemessen. Aus den erhaltenen Resultaten:

<i>w</i>	EMK. bei 25°	r_{25}	EMK. bei 0°	r_0
0,222	0,0226	0,157	0,0299	0,086
0,444	0,0395	0,121	0,0491	0,063
0,666	0,0482	0,120	0,0606	0,055
0,880	0,0590	0,104	0,0721	0,044
1,000	0,0625	0,096	0,0786	0,037,

in denen *w* die Konzentration des W. und *r* der basische Wasserwert ist, ersieht man eine Abnahme von *r* bei wachsendem *w*, der immer bei Zellen ohne Hilfs-elektrolyten zu beobachten ist; der Einfluß des LiCl ist noch näher zu untersuchen. Die Änderung der EMK. mit der Temp. erfolgt nicht proportional der absol. Temp., sondern in Übereinstimmung mit der auf feuchte alkoh. Lsgg. angewandten Solvathetheorie; die Änderung ist etwas größer, als die durch die chemischen Methoden gefundene, doch kann der Unterschied durch die experimentellen Schwierigkeiten erklärt werden. — Nach weiteren tintometrischen Verss. liegt der Wert von *r* für sehr verd. HCl bei 25° nicht oberhalb 0,094, bei 0° zwischen 0,04 und 0,045; der Wert der Hydrolysenwärme des mit A. verbundenen H^+ wäre dann ca. 5000 cal. Setzt man die mit der H-Elektrode gefundenen Werte von *r* in die thermodynamische Gleichung: $\ln r - \ln r' = q/R (1/T' - 1/T)$ ein, so nimmt *q* mit zunehmender Menge W. regelmäßig von 3900 bis 6100 cal. zu, hat also jedenfalls einen Wert, der mit dem nach einer genaueren Methode ermittelten in der Größenordnung übereinstimmt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2249—55. November 1912. Manchester. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

F. D. Chattaway, *Die ersten Arbeiten über Fluorwasserstoffsäure und die Darstellung von Fluor*. Historische Übersicht über die Resultate, die GAY-LUSSAC, THÉNARD, DAVY und andere Forscher bei ihren Studien über Fluorwasserstoff u. Fluor erzielten. (Chem. News 107. 25—26. 17/1.) JUNG.

F. E. C. Scheffer und J. P. Treub, *Die Dampfdruckkurven des Stickstofftetroxyds*. Außer den früheren (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 529; C. 1912. I. 1087) Bestst. werden weitere Verss., die bis zum kritischen Punkt ($158,2^\circ$ u. 100 Atm.) reichen, mitgeteilt und diskutiert. Da N_2O_4 mit Hg reagiert, wurde ein *Glasmanometer* (Beschreibung s. Original) verwendet. Kp_{760} $21,2^\circ$; Verdampfungswärme beim $Kp.$ 9200 Cal. Dissoziationsgrad des ge-

sättigten Dampfes bei -20° ca. 8, bei 0° ca. 11, bei $+20^{\circ}$ ca. 15, bei 50° ca. 23 Mol.-%. Beim kritischen Punkt ist N_2O_4 zum weitgrößten Teil in NO_2 dissoziiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 308—32. 22/11. [13/9.] 1912. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

E. Mathias, H. Kamerlingh Onnes und C. A. Crommelin, *Der geradlinige Durchmesser beim Argon*. Nachdem E. MATHIAS und H. KAMERLINGH ONNES früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 474—75; C. 1910. II. 1120) die DD. des gasförmigen und fl. Sauerstoffs bei tiefen Temp. gemessen und daraus die Form des geradlinigen Durchmessers bestimmt hatten, werden dieselben Unterss. nun auf Argon als einatomiges Gas ausgedehnt. In folgender Tabelle bedeuten d und d' die beobachteten DD. des fl. und des gasförmigen, gesättigten Argons bei den Temp. t° . Daraus ergibt sich für den geradlinigen Durchmesser bei der Temp. t° der Wert $\frac{d+d'}{2} = y$, während y' nach der linearen Gleichung:

$$y' = 0,20956 - 0,0026235 t$$

berechnet ist.

t°	d	d'	y	y'
—183,15	1,37396	0,00801	0,69099	0,69006
—175,39	1,32482	0,01457	0,66970	0,66970
—161,23	1,22414	0,03727	0,63069	0,63255
—150,76	1,13851	0,06785	0,60318	0,60508
—140,20	1,03456	0,12552	0,58004	0,57738
—135,51	0,97385	0,15994	0,56690	0,56507
—131,54	0,91499	0,19432	0,55466	0,55466
—125,17	0,77289	0,29534	0,53412	0,53794

Die Neigung des Durchmessers mit $\alpha = -0,0026235$ ist viel größer als bei allen anderen Stoffen mit Ausnahme des Xenons mit $\alpha = -0,003055$. Für die kritische D. ergibt sich der Wert $\Delta = 0,53078$, für den kritischen Koeffizienten $\frac{R\Theta\Delta}{\pi}$, wo π der kritische Druck bei der kritischen Temp. Θ ist, erhält man den Wert 3,424, während sich aus dem Isothermennetz 3,285 ergibt.

Die Abweichungen von y von der geraden Linie y' dürften nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ein und finden sich in ähnlicher Weise bei anderen Stoffen wieder, und zwar um so mehr, je komplizierter und je schwerer das Molekül ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 129—32. [13/1.*]) MEYER.

W. A. Wahl, *Über das Zustandsdiagramm des Phosphors*. Nach BACKHUIS ROOZEBOOM stehen der weiße und der rote Phosphor zueinander im Monotropieverhältnis. Da indessen die Umwandlungsgeschwindigkeit der labilen weißen Form in die stabile rote unterhalb 200° unmerklich ist, so scheint die unbeständige Modifikation unter gewöhnlichen Verhältnissen stabil zu sein. Die Einwände, die R. WEGSCHEIDER und F. KAUFLEER gegen diese Theorie gemacht haben, erscheinen hinfällig, da durch die Verss. am Benzophenon (siehe S. 404) bewiesen ist, daß tatsächlich monotrop-polymorphe Fälle vorkommen, wo die instabile Modifikation praktisch nicht in die stabile übergeführt werden kann. Ein etwas anderes Zustandsdiagramm hat P. JOLIBOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 382; C. 1910. II. 1024) aufgestellt. Nach E. COHEN und OLIE JR. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 1; C. 1910. I. 992) besteht der rote Phosphor aus einer Lsg. von weißem in HITTORF'schem Phosphor. Diese sämtlichen Zustandsdiagramme geben aber das Verhalten des Phosphors in seinen verschiedenen Zuständen nicht vollständig wieder.

Die Unters. über die Dampfdrucke des roten und des weißen P ließen es nun fraglich erscheinen, ob die Schmelze des roten P mit der des weißen identisch ist. Um Anhaltspunkte für die Beschaffenheit der Schmelzen zu gewinnen, wurde SCHENCKscher roter P in starkwandigen Capillaren aus Jenaer Borosilicatglas erhitzt. Das hellrote Prod. wurde dunkler, bei 500° fast schwarz, sinterte bei 600° u. schmolz zu einer gelben, leichtbeweglichen Fl., die die Wandungen des Glases nur schlecht benetzt. Beim Abkühlen tritt Krystallisation u. Abscheidung dunkler Flocken erst bei einer Unterkühlung von ungefähr 80° ein. Die Krystallisationsgeschwindigkeit beträgt dabei nur 20 mm pro Minute. Die Angabe von STOCK, daß die Schmelze bei höherem Erhitzen dunkler gelb wird, konnte nicht bestätigt werden. Vielmehr wird die Farbe beim Ab- und Unterkühlen dunkler, so daß die Änderung der Farbe der roten Phosphorschmelze mit der Temp. gerade die entgegengesetzte wie beim geschmolzenen Schwefel ist. Dieser Übergang der hellgelben Schmelze des roten P mit fallenden Temp. in eine sehr kräftig rotbraun gefärbte beweist, daß die *Schmelze des roten P nicht als direkt identisch mit derjenigen des weißen P* aufgefaßt werden darf.

Verss., die kritische Temp. der roten P-Schmelze festzustellen, führten zu keinem Resultate.

Die mkr. Unters. zeigt ferner, daß der rote P wenigstens zum Teil glasig ist, und da die Gläser als Fl. von hoher Viscosität zu betrachten sind, so ergibt sich auch aus diesen Beobachtungen das Vorhandensein einer roten, von der farblosen Schmelze des weißen P verschiedenen, aus P bestehenden Fl.

Wenn man weißen P durch Behandeln mit einer Chromsäure-Schwefelsäuremischung reinigt, so ist die Schmelze farblos und zeigt auch in dicker Schicht keinerlei Absorption im sichtbaren Spektrum. Ebenso wie der feste farblose P wird auch die Schmelze im Tageslichte bald gelblich u. beginnt dann, das Spektrum von 486 μ bis zu kleineren Wellenlängen gleichmäßig zu absorbieren, während sich Flocken von rotem P abscheiden. Es wird also durch kurzweilige Strahlen eine Umwandlung von farblosem P in rotem hervorgerufen, der bis zu einem gewissen Grade in Lsg. bleibt. Im Dunklen tritt aber auch bei Temp. bis zu 200° keine spektroskopisch erkennbare Umwandlung der weißen P-Schmelze ein.

Belichtet man einen farblosen Phosphortropfen unter W. mit einer Quarzquecksilberlampe, so bildet sich fast augenblicklich um den Tropfen eine eigentümlich bewegliche Haut aus orangegefärbtem, rotem P. Diese Haut ist zähe, elastisch u. zerbricht nicht bei der Bewegung des Tropfens, so daß man sie als zähe Fl. betrachten muß. Es wird also auch durch diese Belichtungsverss. bewiesen, daß der P bei niedriger Temp. in zwei voneinander recht verschiedenen fl. Modifikationen auftreten kann.

Von den *Beziehungen der verschiedenen P-Modifikationen* ergibt sich demnach folgendes Bild. Der weiße reguläre P schmilzt bei 44,5° zu einer farblosen Fl., die eine Schmelze dieser Krystallart darstellt u. unter Atmosphärendruck bei 290° siedet. Außer dieser fl. Modifikation gibt es noch eine andere, die bei gewöhnlicher Temp. eine so hohe Viscosität besitzt, daß sie glasig erscheint (glasiger amorpher Phosphor). Zwischen den beiden fl. Modifikationen besteht bei allen Temp. ein Gleichgewicht, das sich mit der Temp. ändert. Infolge der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit bei Temp. bis zu 200° oberhalb des F. der regulären P tritt aber innerhalb der Schmelze im Dunkeln keine B. der roten fl. Modifikation ein, und die einheitliche Schmelze des regulären P stellt demnach keinen Gleichgewichtszustand dar. Bei Temp. von etwa 250° an nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit erkennbare Werte an. Hierbei scheidet sich der entstandene rote P in Flocken ab, da die farblose Schmelze auch bei diesen Temp. eine nur geringe Löslichkeit für die rote flockige Modifikation besitzt. Es ist wahrscheinlich,

daß die rote fl. P-Modifikation schon bei diesen Temp. eine nicht unbedeutende Löslichkeit für weißen besitzt und kleinere Mengen derselben gelöst in sich aufzunehmen vermag. Durch Katalysatoren, wie J, Se, PBr_3 , wird die Umwandlung beschleunigt. Der abgeschiedene rote P ist um so heller, bei je niedrigerer Temp. er sich abscheidet. Dies hängt wohl von seinem Verteilungszustande, wie auch zum Teil davon ab, daß er bei höheren Temp. sich zu entglasen beginnt. Ob bei dieser Entglasung eine oder mehrere Modifikationen entstehen, ist noch ungewiß. Wahrscheinlich bildet sich aber bei der Entglasung der HITTORFSche kristallisierte P.

Durch Annahme einer Entglasung finden auch die eigentümlichen Dampfdruckverhältnisse ihre Erklärung.

Da die Umwandlung des farblosen in den roten P nach SCHENCK monomolekular verläuft, so müssen die beiden fl. Modifikationen als Isomere vom selben Mol.-Gew. betrachtet werden. Im roten P liegen die vier im Molekül befindlichen P-Atome vielleicht in den Ecken eines gleichseitigen Tetraeders, während im reaktionsfähigen weißen P ein Vierring mit zwei Doppelbindungen vorliegt.

In einem Zusatze wird die neue Theorie der Allotropie A. SMITS (Physikal. Ztschr. 76. 421; C. 1911. II. 820) mit den Annahmen des Vfs. verglichen und bemerkt, daß dieselben mit dieser nicht im Widerspruch stehen, sondern möglicherweise in Übereinstimmung damit in der Art vervollständigt werden könnten, daß man mit SMITS annimmt, daß die kristallisierten Phasen, weißer u. roter P, nicht, wie hier angenommen, einheitlich sind, sondern aus Mischkristallen mit einer sehr großen Mischungslücke bestehen. (Öfversigt af Finska Vetenskabs-Societetens Förhandlingar 54. A. Nr. 9. 22 Seiten. Sep. vom Vf.) MEYER.

Fritz Tauchert, *Über die Bildung von Unterphosphorsäure bei der Corneschen Reaktion.* Die Formulierung der chemischen Vorgänge bei der *Corneschen Rk.* (Journ. Pharm. et Chim. [5] 6. 323) wird besonders dadurch erschwert, daß eine ganze Reihe von Reaktionsprodukten auftritt. Offenbar reduziert der *Phosphor das Kupfernitrat*, wobei Phosphorsäure, phosphorige Säure und Unterphosphorsäure entstehen, während sich das Kupfer teils als Metall, teils als Phosphid ausscheidet. Es entweicht dabei Stickoxyd, und als Reduktionsprod. des Ions — NO_3 bildet sich in geringer Menge — NH_4 . Zur Klärung der Frage, ob bei der B. der *Unterphosphorsäure* das Kupfer- oder das NO_3 -Ion das Wesentliche ist, hat der Vf. Verss. mit Kupfernitrat und mit anderen Cu-Verbb. angestellt, aus denen hervorgeht, daß aus den verschiedenartigsten Cu-Verbb. Unterphosphorsäure zu erhalten ist, also das Kupferion eine wesentliche Rolle spielt. Im Gegensatz zur Nitratrk. tritt phosphorige S. nur in so geringer Menge auf, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. Um einen Einblick in die chemischen Vorgänge bei der Reduktion einer beliebigen Kupferverb. zu gewinnen, wurde die Entfärbung einer Kupfersulfatlg. durch Phosphor bei gewöhnlicher Temp. studiert. Die Unters. macht es wahrscheinlich, daß die Reduktion der Lsg. teilweise ohne Phosphidbildung erfolgt. Stets findet sich nach beendeter Rk. neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure Schwefelsäure oder bei der Reduktion eines anderen Kupfersalzes die freie S. des betreffenden Salzes. In diesem Sinne kann die CORNEsche Nitratrk. erklärt werden. Zunächst erfolgt unter Abscheidung von Metall u. Phosphid die B. von Phosphorsäure und Unterphosphorsäure, wobei HNO_3 frei wird. Diese wirkt schon im Augenblick ihres Entstehens auf Kupferphosphid und überschüssigen Phosphor ein. Dabei bildet sich neben phosphoriger S., bei deren B. vielleicht auch das Kupfermetall eine Rolle spielt, vorwiegend Phosphorsäure, und gleichzeitig entweicht Stickoxyd. Hieraus erklärt sich, daß im Gegensatz zum Verhalten anderer Cu-Salze hier sehr große Mengen Phosphorsäure, sowie auch ziem-

lich viel phosphorige S. auftreten. Daß sich bei der CORNESchen Rk. meist ein grünlichweißer Brei bildet, kommt daher, daß die entstehenden freien SS. des Phosphors mit dem noch nicht umgesetzten Kupfernitrat Salze bilden, welche ausfallen; durch weiteren Phosphor werden die SS. unter B. von Metall u. Phosphid wieder frei, bis sich schließlich eine reine wss. Lsg. der verschiedenen Phosphorsäuren ergibt. Wurde eine Kupfernitratlsg. bei gewöhnlicher Temp. mit überschüssigem Phosphor behandelt, so bedeckt sich dieser rasch mit Phosphid und Kupfermetall unter langsamer Stickoxydentw. Die Lsg. wurde allmählich heller, Entfärbung scheint aber bei gewöhnlicher Temp. nicht zu erfolgen. Die Lsg. enthielt Phosphorsäure u. Unterphosphorsäure, hingegen phosphorige S. nur spurenweise; letzteres erklärt sich wohl daraus, daß die Salpetersäure auf Phosphor, Kupferphosphid und frisch reduziertes Cu in der Kälte anders einwirkt als in der Hitze. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 350—54. 16/1. 1913. [4/12. 1912.] Chem. Lab. des Mineralog. Inst. der Kgl. Universität München.) JUNG.

Alb. Vesterberg, Über Natriumsilicate. Darstellen und Umkrystallisieren von Natriumsilicat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Man mischt 1 Volumen gewöhnlicher, viscoser Wasserglaslsg., 1 Volumen W., 2 Volumina NaOH (1,26) u. 2 Volumina A.; die Mischung trennt sich in 2 Schichten von welchen die untere eine übersättigte Lsg. von $\text{NaSiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ darstellt, welches nach einiger Zeit auskrystallisiert (orthorhombisch; F. ca. 480°; sill. in W.) und sich aus einer Mischung von 10 Volumina W., 1 Volumen NaOH (1,26) und 2 Volumina A. umkrystallisieren läßt. Die Krystallisation erfolgt sehr langsam und läßt sich durch Zusatz von ein wenig festem Salz beschleunigen. Löslichkeit bei 17,5° in $\frac{1}{2}$ -n. NaOH 25,56 g (D. der Lsg. 1,129); in $\frac{1}{2}$ -n. NaCl-Lsg. 33,83 g (D. der Lsg. 1,150); in gesättigter NaCl-Lsg. (27,91 g NaCl) 20,64 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ bezogen auf 100 ccm Lsg.

Andere Hydrate des Natriummetasilicates. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ geht beim Trocknen über 50%ig. Kalilauge oder konz. H_2SO_4 in das Hydrat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ über. Bewahrt man das letztere über Natronlauge der D. 1,26 auf, so nimmt es schnell W. bis zur Zus. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ auf, dann langsamer. Das Hydrat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ verliert bei 100° schnell $6\text{H}_2\text{O}$; dann wird der Gewichtsverlust langsamer. Völlig wasserfrei wird das Salz erst bei stärkerem Erhitzen. F. von Na_2SiO_3 1007°. (Mitteilungen des VIII. Intern. Kongresses für angewandte Chemie 2. 235 bis 239; Sep. vom Vf. Dezember 1912.) GROSCHUFF.

D. Vorländer und Walter Strube, Die Einwirkung von Kohlensäure auf Alkalien und alkalische Erden, eine Zeitreaktion. Beim Einleiten von CO_2 in nicht völlig gesättigtes Kalkwasser ist zunächst eine Trübung oder Fällung von CaCO_3 nicht wahrnehmbar. Die erhaltene klare Lsg. trübt sich nach einiger Zeit oder bei weiterem Einleiten von CO_2 . Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß die Umsetzung von CO_2 mit Alkalien oder mit alkal. Erden eine Zeitrk. ist. Der Beweis für den Verlauf der Umsetzung als Zeitrk. läßt sich dadurch erbringen, daß man z. B. verd. Kalkwasser oder Barytwasser nach Zugabe einiger Tropfen alkoh. Phenolphthaleinlsg. mit etwas mehr als der äquivalenten Menge wss. titrierter CO_2 -Lsg. rasch vermischt und die Mischung verschlossen in diesem Gefäß stehen läßt. Verliefe die Neutralisation momentan unter B. eines neutralen Salzes oder Hydrosols von CaCO_3 oder BaCO_3 , so müßte die rote alkal. Lsg. durch das überschüssige Kohlensäurewasser sofort entfärbt werden u. dann allmählich sich trüben unter Abscheidung der Carbonatndd. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Entfärbung der mit Phenolphthalein geröteten Mischung von Erdalkalilauge u. Kohlensäurewasser erfolgt vielmehr ganz allmählich, und in dem Maße, als die Rk. fortschreitet, entsteht auch allmählich die Fällung der Erdalkalicarbonate, besonders

deutlich bei BaCO_3 , in konz. Lsg. in flockiger Form, in verd. Lsg. in mkr. sichtbaren, an der Glaswand haftenden Krystallen. Stark verd. Lsg. von CaCO_3 und sehr stark verd. Lsg. von BaCO_3 bleiben gewöhnlich klar. Die rote Farbe des Phenolphthaleinalkalis ändert sich bei Beginn der Rk. mit CO_2 wenig, solange die Konzentration des Alkalis noch relativ groß ist, dann aber erfolgt allmählich das Ablassen bis zur Entfärbung.

Die Umwandlung des roten Phenolphthaleinalkalis mit überschüssiger Lauge in farbloses Phenolphthaleinalkali und die Umkehrung dieser Rk. bei Zusatz von SS. sind auch Zeitrkk. Die Konzentration der von den Vff. benutzten Laugen reicht nicht aus, um jene Umwandlung zu bewirken. Die Rotfärbung des Phenolphthaleins mit Alkalien und die Entfärbung des roten Salzes mit HCl oder Essigsäure geht unter den Bedingungen der Titration momentan vor sich. — Bei Verwendung von Lackmuslsg. als Indicator ist der zeitliche Verlauf beim Neutralisieren von Barytwasser mit überschüssiger CO_2 an dem Farbenumschlag von rein Blau in Rotviolett zu erkennen. Die als Vergleichswerte dienenden Reaktionszeiten werden durch Best. des Zeitintervalls erhalten, das zwischen dem Augenblick des Zusammengießens von Säurelsg. und Basenlsg. und dem Eintritt der Entfärbung der Mischung verstreicht.

Die Verss. mit *Kalkwasser* und *Kohlensäurewasser* (vgl. Tabellen im Original) haben folgendes ergeben: Bei geringem Überschuß von CO_2 , bezw. beim Vermischen nahezu äquivalenter Mengen Kalkwasser u. CO_2 -Lsg. wirkt anscheinend die Hydrolyse des CaCO_3 in der stark verd. Lsg. dem Neutralisationsvorgang so sehr entgegen, daß die Lsgg. andauernd alkal. und rot gefärbt bleiben. — CaCO_3 , das durch Fällen von CaCl_2 mit Ammoniumcarbonat gewonnen und sorgfältig mit W. gewaschen wird, reagiert beim Übergießen mit k., frisch ausgekochtem W. gegen Phenolphthaleinlsg. immer alkal. — Mit einem größeren Überschuß von CO_2 -W. verläuft der Neutralisationsvorgang rascher, der Einfluß der Verdünnung der Lsg. tritt gegenüber der Massenwrkg. der CO_2 zurück. — *Barytwasser* reagiert mit wss. CO_2 -Lsg. sehr viel schneller als Kalkwasser. Lsgg. von CO_2 , die mit Kalkwasser 6—10 Min. erfordern, werden von der äquivalenten Menge Barytwasser bei gleicher Verdünnung und gleicher Temp. in 2—3 Sek. neutralisiert. Im übrigen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verdünnen der Lsgg. und durch Massenwrkg. hier in gleichem Sinne wie beim Kalkwasser beeinflusst. — Aus Verss. über das Verhalten von CO_2 -Lsgg. gegen *Natronlauge* u. *Sodalsg.* in Anwesenheit von Phenolphthalein ergibt sich, daß auch die B. von *Natriumbicarbonat* in Lsgg. eine Zeitrk. ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen CO_2 und Alkalien wird wesentlich durch die Temp. der Lsgg. beeinflusst; bei tiefer Temp. verläuft die Rk. bedeutend langsamer. — Bei der Umsetzung von Basen mit anderen SS. als CO_2 konnten Zeitrkk. bisher nicht beobachtet werden. — Die Zeitrkk. sind vielleicht dadurch zu erklären, daß die Kohlensäure in der wss. Lsg. sich in einem kolloiden, bezw. dispersoiden Zustande befindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 172—81. 18/1. 1913. [28/12. 1912.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

F. Sseliwanow, *Zur Frage der Hydrate des Calciumoxyds und deren Molekularverbindungen.* Vf. untersuchte den Wassergehalt des auf verschiedenen Wegen erhaltenen Ca(OH)_2 . Ausgehend vom CaO [aus Marmor, $\text{Ca(NO}_3)_2$, CaC_2O_4], welches mit überschüssigem h. W. gelöscht war, werden Prodd. erhalten, die nach dem Abpressen (bei 300 Atm. zwischen gehärtetem Filtrierpapier) bis 3,5% mehr W. enthalten, als der Zus. Ca(OH)_2 entspricht. Durch Fällung einer CaCl_2 -Lsg. mit NaOH resultiert ein Hydrat, welches bis 10,6% mehr W. enthält. Im Exsiccator über W. nehmen sowohl die Prodd. aus CaO wie diejenigen aus CaCl_2 noch mehr W. auf, und zwar erstere bis 6,85%, letztere bis 16,28%, wobei die Wasseraufnahme bei den ersteren

bedeutend langsamer erfolgt als bei den zweiten. Durch sehr langes Verweilen über W. nehmen auch die wasserärmeren *Calciumhydroxyde* die maximale Wassermenge auf (bei Zimmertemp.). Die Entwässerung verläuft stufenweise; über einer Lsg. von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ verlor ein Prod. mit 13,27% W. (bei Zimmertemp.) 10% W., über H_2SO_4 verlor es noch weitere 3% W., aber eine vollständige Entwässerung gelang nicht, Spuren von W. verblieben (0,22%). Die Löslichkeiten der aus CaO und durch Fällen einer CaCl_2 -Lsg. mit NaOH erhaltenen Prodd. in W. ist bei 8° dieselbe. Aus seinen Verss. folgert Vf., daß das amorphe Ca(OH)_2 und W. sich zueinander verhalten wie zwei ineinander wl. Flüssigkeiten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1797—1813. 22/12. 1912.)

FISCHER.

F. A. H. Schreinemakers und Th. Figeo, *Das System Wasser-Calciumchlorid-Calciumhydroxyd bei 25°*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [III. A.] 2. 39—44. — C. 1911. II. 1513.)

GROSCHUFF.

O. Menge, *Erwiderung an Herrn Jänecke*. Gegenüber JÄNECKE (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 1; C. 1912. II. 483) betont Vf., daß die Verb. $2\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ von ihm (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 173; C. 1911. II. 1579) rein dargestellt und kristallographisch untersucht wurde. (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 377—78. 22/11. [18/10.] 1912. Göttingen. Inst. für physik. Chemie.)

GROSCHUFF.

Edward G. Mahin, D. C. Ingraham und O. J. Stewart, *Die Konstitution der Aluminate*. Verschiedene Eigenschaften des Aluminiums lassen einen Zweifel an dem amphoteren Charakter desselben erscheinen. Messungen der Lösungswärme des Aluminiumhydroxyds in NaOH , der quantitativen Beziehungen zwischen Ammoniumnitrat und Natriumaluminat, sowie Beobachtungen bei der Elektrolyse des Natriumaluminats machen es wahrscheinlich, daß die kolloidalen Eigg. des Aluminiumhydroxyds für die Löslichkeit in Basen ausschlaggebend sind. Es erscheint fraglich, ob die „Aluminate“ als definierte Salze überhaupt existieren. In bezug auf die Einzelheiten der Verss. sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 30—39. Januar 1913. [Juni 1912.] Lafayette. Chem. Lab. of Purdue Univ.)

STEINHORST.

F. Wirth, *Über die Löslichkeit des Berylliumsulfats in Wasser und Schwefelsäure*. Es wurde die Löslichkeit des *Berylliumsulfathexahydrats*, $\text{BeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in W. bestimmt. Bei 25° sind in 100 g Fl. 1,96 g $\text{BeO} = 8,212$ g BeSO_4 gelöst, d. i. etwa 0,07857 g-Mol. Sulfatanhydrid, nicht 0,3202 Mol. wie sich aus den Werten, die LEVI MALVANO fand, berechnen läßt (Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 451; C. 1906. I. 321. 1223). Die Löslichkeit des Sulfats wird durch Schwefelsäure nur wenig erniedrigt. Wendet man stärkere Säuren an ($n > 12,5$), so werden die fast durchsichtigen großen Hexahydratkrystalle sofort trübe u. zerfallen unter B. von Tetrahydrat in ein lockeres weißes Krystallpulver, das sich nur sehr schwer absetzt. Die Löslichkeit des *Berylliumsulfattetrahydrats*, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wird durch Schwefelsäure stärker beeinflußt. Die Löslichkeit in einer 20-n. S. beträgt etwa den vierten Teil der Wasserlöslichkeit. In einer Tabelle werden die genauen Resultate für 25° angegeben. Da die Löslichkeitskurve des Aluminiumsulfats in Schwefelsäure ganz anders verläuft, kann das Verhalten des Berylliumsulfats zu Schwefelsäure zur letzten *Reinigung dieses Elements* benutzt werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 357—59. 16/1. 1913. [17/12. 1912.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.)

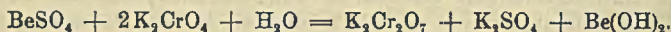
BLOCH.

F. Wirth, *Die Löslichkeit des Aluminium- und Eisensulfats in Schwefelsäure*. Löslichkeit des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in W. bei 25°; in 1000 g Fl. sind gel. 0,8124 g-Mol.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Auf Zusatz von Schwefelsäure tritt zuerst eine Löslichkeitserhöhung ein. Ist in der Lsg. nur das n. Sulfat vorhanden, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Säure eine ganz enorme Löslichkeitserniedrigung. Bei stärkeren SS. ($n > 20$) macht sich dann wieder, ohne daß sich der Bodenkörper während der Versuchsdauer von 14 Tagen ändert, eine Löslichkeitserhöhung bemerkbar. — Die B. der von BAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 494; C. 1903. II. 982) beschriebenen *Aluminiumschwefelsäure*, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tritt beim Lösen von krystallisiertem Aluminiumsulfat in konz. H_2SO_4 auch in der Kälte (bei 20°) nach ca. 8 Stdn. auf. — Ferrosulfat. In 1000 g Fl. sind bei 25° 1,503 g-Mol. enthalten. Die Löslichkeitskurve in Schwefelsäure verläuft bis zu einer S. von 40% H_2SO_4 annähernd parallel zur Aluminiumsulfatkurve. Bei höheren Säurekonzentrationen nähern sich die beiden Kurven, so daß bei einer $\frac{20}{1}$ -n. S. bei einem Gemisch von Al und Fe mehr Aluminium- als Eisensulfat in Lsg. ist. Mit einer solchen Säurekonzentration (50° Bé.) wird nahezu das gesamte Eisensulfat in den Nd. gehen. Liegt das Eisen in der *Ferriform* vor, so ist die Löslichkeit des *Sulfats* in Schwefelsäure, was die erhaltenen Mengen Eisenoxyd anbetrifft, etwas geringer. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 360–64. 16/1. 1913. [17/12. 1912.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.)

BLOCH.

N. A. Orlow, *Über Berylliumchromate*. Die von BLEYER u. MOORMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 70; C. 1912. II. 591) dargestellten *Berylliumchromate* hat der Vf. bereits früher (Chemiker u. Pharmazent 1909) untersucht und festgestellt, daß man aus Lsgg. von $\text{Be}(\text{OH})_2$ in $\text{CrO}_3 \cdot \text{aq.}$ das normale Chromat nicht in fester Form gewinnen kann. Lsgg. von K_2CrO_4 oder Na_2CrO_4 geben mit Berylliumsalzlgg. gelbe Ndd., wobei sich die ursprüngliche gelbe Farbe der Lsg. in Orangerot umwandelt, wahrscheinlich infolge der Rk.:



Aus den Analysenresultaten kann man schließen, daß sämtliche Be- u. Al-Chromate in Berührung mit W. allmählich in CrO_3 u. $\text{Be}(\text{OH})_2$, resp. $\text{Al}(\text{OH})_3$ zerfallen, ohne B. von bestimmten basischen Verbb. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 365–67. 16/1. 1913. [14/11. 1912.] Piatigorsk. Rußl.)

JUNG.

G. Jantsch und A. Grünkraut, *Über die Salze der seltenen Erden mit den Oxy-carbonsäuren*. I. Mitteilung. *Über die Glykolate der seltenen Erden*. Die Vf. haben von den seltenen Erden innere Komplexsalze dargestellt und dieselben zu Trennungszwecken benutzt. Diesen Verbb. mit α -Oxy-carbonsäuren kommt die all-

gemeine Formel $\text{Me} \left(\begin{array}{l} \text{OOC} \\ \text{HO} \end{array} \text{Cr}_n \right)_3$ zu. Zur Charakterisierung der seltenen Erdgly-

kolate als innere Komplexsalze konnte das Verhalten gegenüber verschiedenen Reagenzien nicht herangezogen werden, denn infolge der ziemlich lockeren Nebenvalenzbindung des Metallatoms mit dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe verhielten sich diese Salze gegenüber den üblichen Fällungsmitteln für seltene Erden durchaus normal. Dagegen bot die Messung der *elektrolytischen Leitfähigkeit* ein Mittel, um zu entscheiden, ob die Glykolate als innere Komplexsalze aufzufassen sind oder nicht. Die Glykolate besitzen ein relativ großes Leitvermögen, aber im Vergleich mit dem Leitvermögen von Lanthanacetat u. Lanthanphenylacetat, sowie Natriumacetat, Natriumphenylacetat und Natriumglykolat kommt dem Lanthansalz der Glykolsäure ein bedeutend geringeres Leitvermögen zu, so daß dadurch die Annahme, daß diese Salze als innere Komplexsalze aufzufassen sind, genügend gestützt ist. Ferner wurde die *Löslichkeit* der Glykolate gemessen. Das Yttrium-

glykolat ist am schwersten l., Lanthan-, Praseodym- und Ceryglykolat besitzen eine größere, aber untereinander annähernd gleiche Löslichkeit. Die mit verschiedenen Erdgemischen ausgeführten Trennungen mittels der Glykolate haben zu einem guten Resultat geführt.

Experimenteller Teil. *Lanthanglykolat*, $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3$, läßt sich sowohl durch Auflösen von Lanthanoxyd, als auch von Lanthanhydroxyd in Glykolsäure, sowie durch Umsetzung von Lanthannitrat mit Natriumglykolat erhalten. Lanthanhydroxyd wird von der Glykolsäure bei einer Verdünnung auf 150 ccm unterhalb 60° nach kurzer Zeit vollkommen klar aufgelöst, bei weiterem Erwärmen auf 65° fällt das Lanthanglykolat als feiner, weißer Nd. aus. Beim Abkühlen auf 4° tritt keine merkliche Aufslg. ein. Das Salz ist also in der Kälte nicht leichter l. als in der Hitze. Die Vf. glauben, die Erscheinung dadurch erklären zu müssen, daß sich beim Auflösen des Hydroxyds in der S. zunächst des leichter l., unbeständige n. Glykolat bildet, und daß dieses sich dann in das swl. Komplexsalz umlagert. Das Lanthanglykolat stellt, aus W. umkrystallisiert, eine weiße, aus feinen harten Krystallkörnern bestehende Kruste dar. — *Praseodymglykolat*, $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3$, tief lauchgrüne Kruste (aus W.), das aus dem Praseodymperoxyd dargestellte Hydroxyd zeigt beim Lösen in Glykolsäure die gleiche Erscheinung wie das Lanthanhydroxyd. — *Neodymglykolat*, $\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3$; hellrotviolette, harte Körner. — *Samariumglykolat*, $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3$, topasgelbe, zu Krusten vereinigte Körner. — *Gadoliniumglykolat*, $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; das W. ist im Salz außerordentlich fest gebunden, feine lange, zu Warzen vereinigte Nadeln. — *Yttriumglykolat*, $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; weißes, aus feinen, matten Nadeln bestehendes Krystallpulver. Das Krystallwasser ist außerordentlich fest gebunden. — *Lanthanphenylacetat*, $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; dargestellt durch Auflösen des Hydroxyds in Phenyllessigsäure; feine, matte, weiße Nadeln. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Salze wurde nach der Methode von KOHLBAUSCH bestimmt. Die Löslichkeitsbest. sind in Tabellen zusammengestellt. Als Rohmaterial für einen Trennungsvers. diente „Xenotimhydrat“, das aus den Hydroxyden sämtlicher seltener Erden bestand. Aus der von Cer befreiten Lsg. wurden die Hydroxyde mit Ammoniak ausgefällt und über die Oxalate die Oxyde dargestellt. Aus einer neutralen Nitratlg. dieser Rohoxyde wurden die Glykolate mit neutraler Natriumglykolatlg. fraktioniert gefällt, die Glykolate wurden zu Oxyden direkt verglüht, in HNO_3 gel., mit Oxalsäure wieder gefällt, die Oxalate zu reinen Oxyden geglüht, und die At.-Geww. der Oxyde bestimmt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 305—21. 16/1. 1913. [17/11. 1912.] Chem. Inst. Univ. Zürich.)
JUNG.

Antoine Paul Nicolas Franchimont und Hilmar Johannes Backer, *Absorptionsspektren der Kobaltoderivate primärer aliphatischer Nitroamine* (vergl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 16. 392; C. 97. II. 477). Das Absorptionsband des Kobaltonitrats ist enger und weniger persistent, als die untereinander sehr ähnlichen, mit jenem fast gleich liegenden Bänder von *Kobaltomethylnitroamin*, *Kobaltoäthylnitroamin* und *Kobaltopropylnitroamin*. Dieser Unterschied deutet darauf hin, daß das Co in den letzteren Verb. am N steht. Bei der Methylverb. erscheint eine zweite Absorption im Gebiete der kürzeren Wellen; die Methylverb. unterscheidet sich auch darin von der Äthyl- und Propylverb., daß sie wasserfrei, diese aber mit $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisieren. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2256—60. November 1912. Leyden. Univ.-Lab. f. organ. Chem.)
FRANZ.

G. v. Hevesy, *Die Valenz der Radioelemente*. Wegen ihrer Seltenheit ist es schwer, die chemischen Eigenschaften der Radioelemente genau zu studieren und sie auf Grund dieser in das *periodische System* einzuordnen. Dagegen kann man dies mit Hilfe ihrer elektrochemischen Valenz erreichen, die sich auch an geringen

Mengen bestimmen läßt. Die Valenz wird aus der Diffusion der Chloride und der Ionenbeweglichkeit ermittelt. Die NERNSTSCHE Theorie der Diffusion führt für Elektrolyte, deren höchstwertiges Ion die Valenz n besitzt, zu der Formel für den

Diffusionskoeffizienten $D = \frac{0,04485}{n} \frac{u v}{u + v}$ (1), wobei u und v die Beweglich-

keiten sind. Diese ist zwar streng nur für einwertige Ionen bestätigt, kann aber wegen der geringeren Diffusionsfähigkeit der zweiwertigen Chloride, die bei Gleichheit von u und v nur auf das größere n zurückgeführt werden kann, auch auf diese angewandt werden. Bei Diffusion im überschüssigen Anion wird dessen Ein-

fluß unmerklich, und Formel (1) vereinfacht sich zu: $D = 0,02242 \frac{u}{n}$ (2). Wegen

der geringen Schwankungen der Beweglichkeit u der Kationen kann man auch

einfach schreiben: $D = \frac{1,25}{n}$ qcm Tag⁻¹ (3), was wertvoll ist, wenn man die Be-

weglichkeiten nicht kennt. Zur Best. der Diffusionskonstante wurde eine Methode

von GRAHAM-STEPHAN verwandt, bei der man die zu diffundierende Lsg. unter eine vertikale Wassersäule schichtet und nach Ablauf einer bekannten Zeit verschiedene Schichten der Säule analysiert. Dabei ist nur das bei den äußerst ver-

dünnten Radiolgg. sicher erfüllte FICKSCHE Diffusionsgesetz vorausgesetzt. Die zu analysierende Schicht wurde nach beendigter Diffusion verdrängt und mittels schwerer CaCl₂-Lösung analysiert. Bestimmungen des bekannten Diffusions-

koeffizienten von HCl zeigten die Brauchbarkeit der Methode. Nach Formel (3) wurden die folgenden Wertigkeiten gefunden: Für Ra, Th X, Akt X, Th C, Ra D, Ra E, Ra F die Wertigkeit 2, für Th B die Wertigkeit 1, für Radiothor, Ionium,

Thorium, Ur X die Wertigkeit 4. Die Ionenbeweglichkeit wurde nach der Grenz-

flächenmethode bestimmt, wobei man die Geschwindigkeit des Vorrückens der Ionenfront im elektrischen Felde ermittelt. Da sich die Ionenfront hier nicht un-

mittelbar durch Färbung zu erkennen gibt, so wurden aus einem durch einen Hahn abzusperrenden Querschnitt des Elektrolyten, in dem ursprünglich keine radioaktive

Substanz war, dauernd Proben genommen u. der Zeitpunkt bestimmt, zu welchem dort gerade merkliche Radioaktivität auftrat. Als indifferenten Elektrolyt wurde

$\frac{1}{50}$ -n. HCl angewandt; die Elektroden waren aus Pd. Für Ra wurde gefunden: $u = 57,3$, was nach Formel (2) für die Wertigkeit $n = 1,91$ ergibt, in hin-

reichender Übereinstimmung mit $n = 2$. Ebenso wurden die Beweglichkeiten von Th X, Akt X, Ra C, Th B, Th C, Ra D, Ra E u. Ra F ermittelt und sehr nahe

hieraus die obigen Werte von n gefunden. Man kann Th B u. Th C durch ihre verschiedene Beweglichkeit trennen. Da die Beweglichkeit der Ionen bei un-

endlicher Verdünnung mit steigendem At.-Gew. in jeder Vertikalreihe des periodischen Systems steigt, so lassen sich die nach Valenz und Wertigkeit bekannten

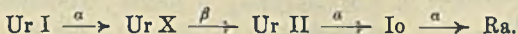
Radioelemente nunmehr in das periodische System einreihen. Ra B, Th B und Akt B schließen sich dem Hg an, Th X u. Akt X dem Ra. Zwischen der Abgabe

geladener Teilchen und der Valenz des entstandenen Elements besteht ein Zusammenhang. In dem vor den Emanationen liegenden Teil der Umwandlungs-

reihen bewirken die mit α -Strahlung verbundenen Umwandlungen eine Erniedrigung der positiven Valenz, die mit β -Strahlung verbundenen dagegen eine Erhöhung. Die Emanationen und deren Abkömmlinge dagegen scheinen so zu zerfallen, daß jede β -Strahlenumwandlung eine Erniedrigung der Valenz um eine Einheit hervorruft, die α -Umwandlung dagegen eine Erhöhung der Valenzzahl um zwei Einheiten. Die α -Strahlenumwandlung hat dieselben Folgen für das Atom, wie die Reduktion eines mehrwertigen metallischen Ions. In beiden Fällen wächst der elektropositive Charakter nach Abgabe der positiven Ladung. Hiermit hängt

zusammen, daß von den Zerfallsprodd. der Emanationen sich die α -Strahlenprodd. leichter abscheiden lassen als die übrigen. (Physikal. Ztschr. 14. 49—62. 15/1. 1913. [Oktober 1912.] Manchester.) BYK.

G. v. Hevesy und L. v. Putnoky, *Über die Diffusion des Urans*. Für die Existenz des Ur II lassen sich keine chemischen Beweise bringen; durch Diffusion lassen sich Ur I und Ur II nicht trennen. Sind beide verschiedene Elemente, so haben sie die gleiche Wertigkeit und äußerst verwandte chemische Eigenschaften. Das Umwandlungsschema lautet wahrscheinlich folgendermaßen:



(Physikal. Ztschr. 14. 63—65. 15/1. 1913. [Oktober 1912.] Manchester. Physik. Inst. d. Viktoria-Univ.) BYK.

P. Artmann, *Über Uranyljodate*. Da die Angaben über *Uranyljodat* in der Literatur unzulänglich sind und sich widersprechen, wurde die Darst. von *Uranyljodat* eingehend untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß die Angaben über ein wasserfreies *Uranyljodat*, sowie über eines mit 5 Mol. H_2O unrichtig sind. *Uranyljodat* wird aus h. oder s. Lsg. mit Alkalijodaten als $\text{UO}_2(\text{JO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefällt. Aus k., verd. oder konz. Lsgg. fallen Alkalijodate, mit Ausnahme von KJO_3 , das *Dihydrat* $\text{UO}_2(\text{JO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. KJO_3 fällt in großem Überschuß, bezw. in Anwesenheit großer Mengen K-Salze auch NaJO_3 , *Kaliumuranyljodat*, $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{JO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Uranyljodat*, $\text{UO}_2(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist polymorph. Die zwei Modifikationen, vom prismatischen und vom pyramidalen Typus unterscheiden sich durch ihr spezifisches Gewicht und ihre Löslichkeit. Die prismatische Form ist bei gewöhnlicher Temp. die beständigere. *Uranyljodat* ist ein Bijodat von der Formel $(\text{OH})\text{UO}_2\text{JO}_3 \cdot \text{JO}_3\text{H}$, während das K-Salz die Formel $(\text{JO}_3)\text{UO}_2\text{JO}_3 \cdot \text{JO}_3\text{K}$ erfordert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 327—42. 16/1. 1913. [16/11. 1912.] Chem. Lab. K. K. Staatsgewerbeschule. Reichenberg.) JUNG.

Alexander Boshdestwenski und William Cudmore McCullagh Lewis, *Die Elektrochemie von Lösungen in Aceton*. Teil II. *Die Silbernitratkonzentrationszelle*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 99. 2138; C. 1912. I. 555.) Die Messungen der EMK. der *Silbernitratkonzentrationszelle* wurden mit einem empfindlicheren Capillarelektrometer wiederholt. Längeres Stehen der Lsgg., Belichtung oder Einschaltung einer AgNO_3 -Lsg. beliebiger Konzentration ändern die Resultate nicht. Aus den Resultaten wurde nach der NERNSTschen Formel die *Überführungszahl von NO_3'* in Aceton bei 19° zu 0,60—0,58 für die Konzentrationen 0,02—0,007-n., zu 0,56 für noch kleinere Konzentrationen berechnet. Die Einschaltung einer gesättigten Ammoniumacetatlg., die gesättigte Lsg. ist bei 19° 0,118-n., hat ein ähnliches Ergebnis wie die der LiNO_3 -Lsg., so daß bei Acetonlsgg. die Methode der mittleren Lsgg. nicht anwendbar zu sein scheint. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2094—99. Nov. 1912. London. Univ. College. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

N. Puschin und W. Riaschski, *Die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen von Kupfer und Zink*. Die abgewogenen Mengen der Metalle wurden unter einer Mischung von $\text{LiCl} + \text{KCl}$ geschmolzen und in Stäbchen gegossen. Im Gebiet von 70—60% Zn sind die Legierungen so spröde, daß sie nicht auf der Drehbank bearbeitet werden konnten, weshalb sie in Röhren aus Glas, Porzellan oder Quarz aufgesaugt wurden. Vor der Best. der *Leitfähigkeit* sind die Stäbchen ausgeglüht worden (2—5 Tage), und zwar bei einem Gehalt von 0—50 Atom-% Zn

auf 500°, bei 50—70% Zn auf 420° und bei 70—100% Zn auf 330° Die Leitfähigkeit ist nach der Doppelbrückenmethode von THOMSON bestimmt worden. Das verwendete Cu war sehr rein, da sowohl für die Leitfähigkeit wie den Temperaturkoeffizienten desselben sehr hohe Werte resultierten $R_0 = 65,02 \times 10^4$ und $\alpha_{0-10} 0,00443$. Das verwendete Zn besaß einen etwas größeren Wert als früher ermittelt worden ist (0,00427 statt 0,00422). In der Tabelle sind die Resultate der Messungen zusammengestellt:

% Zn	Spez. Widerstand in Ohm		Temp.-Koeffiz. des spez. Widerstandes	% Zn	Spez. Widerstand in Ohm		Temp.-Koeffiz. des spez. Widerstandes
	25°	0°			25°	0°	
0	1,708 · 10 ⁻⁶	1,538 · 10 ⁻⁶	413 · 10 ⁵	71	8,597 · 10 ⁻⁶	7,930 · 10 ⁻⁶	331 · 10 ⁵
5	3,374 · 10 ⁻⁶	3,188 · 10 ⁻⁶	234 · 10 ⁵	72	8,460 · 10 ⁻⁶	7,867 · 10 ⁻⁶	302 · 10 ⁵
30	7,141 · 10 ⁻⁶	6,866 · 10 ⁻⁶	160 · 10 ⁵	75	8,050 · 10 ⁻⁶	7,513 · 10 ⁻⁶	274 · 10 ⁵
32	7,308 · 10 ⁻⁶	7,029 · 10 ⁻⁶	159 · 10 ⁵	78	7,491 · 10 ⁻⁶	7,064 · 10 ⁻⁶	242 · 10 ⁵
35	7,240 · 10 ⁻⁶	6,957 · 10 ⁻⁶	163 · 10 ⁵	81	6,864 · 10 ⁻⁶	6,496 · 10 ⁻⁶	257 · 10 ⁵
43	5,778 · 10 ⁻⁶	5,420 · 10 ⁻⁶	265 · 10 ⁵	83	8,976 · 10 ⁻⁶	8,355 · 10 ⁻⁶	277 · 10 ⁵
45	5,033 · 10 ⁻⁶	4,682 · 10 ⁻⁶	300 · 10 ⁵	84	10,42 · 10 ⁻⁶	9,68 · 10 ⁻⁶	307 · 10 ⁵
48	4,654 · 10 ⁻⁶	4,291 · 10 ⁻⁶	339 · 10 ⁵	85	11,56 · 10 ⁻⁶	10,70 · 10 ⁻⁶	320 · 10 ⁵
49,3	4,522 · 10 ⁻⁶	4,137 · 10 ⁻⁶	357 · 10 ⁵	85,7	11,75 · 10 ⁻⁶	10,80 · 10 ⁻⁶	351 · 10 ⁵
50	4,710 · 10 ⁻⁶	4,330 · 10 ⁻⁶	355 · 10 ⁵	86	10,71 · 10 ⁻⁶	9,90 · 10 ⁻⁶	329 · 10 ⁵
53	6,430 · 10 ⁻⁶	6,000 · 10 ⁻⁶	316 · 10 ⁵	86,5	9,704 · 10 ⁻⁶	8,985 · 10 ⁻⁶	320 · 10 ⁵
57,3	11,28 · 10 ⁻⁶	10,67 · 10 ⁻⁶	222 · 10 ⁵	89,0	7,100 · 10 ⁻⁶	6,659 · 10 ⁻⁶	325 · 10 ⁵
59	13,01 · 10 ⁻⁶	12,37 · 10 ⁻⁶	208 · 10 ⁵	90	6,555 · 10 ⁻⁶	6,017 · 10 ⁻⁶	358 · 10 ⁵
60	12,10 · 10 ⁻⁶	11,43 · 10 ⁻⁶	234 · 10 ⁵	91	6,362 · 10 ⁻⁶	5,856 · 10 ⁻⁶	347 · 10 ⁵
61	11,31 · 10 ⁻⁶	10,64 · 10 ⁻⁶	250 · 10 ⁵	92	6,420 · 10 ⁻⁶	5,910 · 10 ⁻⁶	344 · 10 ⁵
62	11,00 · 10 ⁻⁶	10,33 · 10 ⁻⁶	254 · 10 ⁵	93	6,419 · 10 ⁻⁶	5,902 · 10 ⁻⁶	350 · 10 ⁵
65	10,25 · 10 ⁻⁶	9,548 · 10 ⁻⁶	290 · 10 ⁵	95	6,403 · 10 ⁻⁶	5,877 · 10 ⁻⁶	358 · 10 ⁵
66,7	9,812 · 10 ⁻⁶	8,904 · 10 ⁻⁶	408 · 10 ⁵	97	6,306 · 10 ⁻⁶	5,760 · 10 ⁻⁶	379 · 10 ⁵
69	9,533 · 10 ⁻⁶	8,824 · 10 ⁻⁶	357 · 10 ⁵	100	6,154 · 10 ⁻⁶	5,497 · 10 ⁻⁶	427 · 10 ⁵
70	9,226 · 10 ⁻⁶	8,466 · 10 ⁻⁶	361 · 10 ⁵				

Die erhaltenen Messungen sind als Diagramm aufgetragen. Aus den Resultaten läßt sich ersehen, daß dieselben mit den Ergebnissen von SHEPHERD (Journ. of Physical. Chem. 8. 421; C. 1905. I. 428) in guter Übereinstimmung sich befinden, und zwar: Im Gebiet 0—36 Atom-% Zn eine feste Lsg. α ; von 59—67% Zn feste Lsg. γ , von 80—85,7% feste Lsg. ϵ , und von 91—100% Zn feste Lsg. η (bei SHEPHERD von 97,5—100% Zn) bilden. Ein Gemisch von Krystallen $\alpha + \beta$ ist im Gebiet 36—40 Atom-% vorhanden; $\beta + \gamma$ ist im Gebiet 50—59% Zn; $\gamma + \epsilon$ im Gebiet 67—80% Zn und $\epsilon + \eta$ im Gebiet 85,7—91% Zn. Auf Grund des Diagramms des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ist es außerdem wahrscheinlich, daß zwei Verbb. Zn_2Cu u. Zn_6Cu existieren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1905—18. 22/12. 1912. St. Petersburg. Elektrochem. Inst. Chem. Laboratorium.)

FISCHER.

R. E. Slade und F. D. Farrow, *Eine Untersuchung der Dissoziationsdrucke und Schmelzpunkte des Systems Kupfer-Kupferoxydul*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 18. 817—18; C. 1912. II. 1426.) Aus den Abkühlungskurven der Schmelzen von Kupfer und Kupferoxydul wurde das Zustandsdiagramm dieses Systems konstruiert, das demjenigen des Systems Wasser-Phenol ähnlich ist. Der F. des Cu wird durch Cu_2O bis zum eutektischen Punkte 1065° mit 3,5% Cu_2O erniedrigt. Dann steigt die Schmelzkurve des Cu_2O bis 1195° an, bei welcher Temp. die Schmelze in zwei f. Phasen zerfällt, die 20 und 95% Cu_2O enthalten. Mit steigenden Temp. ver-

kleinert sich die Mischungslücke etwas. Der F. des reinen Cu_2O ist ungefähr 1210° .

Es wurden dann mittels des von SLADE konstruierten Vakuumofens die *Dissoziationsdrücke des Systems Cu-Cu₂O* gemessen. Hierbei macht sich eine beträchtliche SO_2 - und CO_2 -Entw. störend bemerkbar, die aus der Magnesiabülle des geheizten Platinrohres stammte. Die gemessenen Sauerstoffdrücke werden in Kurvenform in ihrer Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Die Dissoziationsdrücke über der aus zwei fl. Phasen bestehenden Schmelze sind bei 1205° 4 mm, bei 1240° 10 mm, bei 1260° 12 mm und bei 1324° 25 mm. Hieraus wird dann die *Dissoziationswärme* zu berechnen gesucht u. zwischen 1205 u. 1260° $q = -90060$ cal., zwischen 1260 u. 1324° zu $q = -55890$ cal. berechnet, während für gewöhnliche Temp. $q = -81600$ cal. ist. (Proc. Royal Soc. London 87. Serie A. 524—34. 13/12. [24/9.—21/11.*] 1912. MUSPRATT-Lab. f. physikal. u. Elektrochem. Univ. Liverpool.) MEYER.

Charles W. Bennett, *Über die photochemische Reduktion von Kupfersulfat*. Das Licht wirkt auf ammoniakalische Kupferlsgg. in Ggw. einer verd. Lsg. von Hydrazinhydrat reduzierend. Kupfersulfatlsgg. werden durch Licht in Ggw. einer verd. äth. Phosphorlsg. reduziert. Die Wrkg. des Lichtes verstärkt die Wrkg. reduzierender Agenzien, so daß auf diese Weise Reduktionen ermöglicht sind, welche im Dunkeln nicht stattfinden. (Journ. of Physical Chem. 16. 782—86. Dezember. [September.] 1912. CORNELL Univ. Vortrag auf d. 8. Intern. Kongreß f. angew. Chem.) BLOCH.

G. Wempe, *Beiträge zur Kenntnis der Molybdate*. Die Unters. erstreckt sich hauptsächlich auf Salze der *Tetramolybdänsäure*. Man gelangt im allgemeinen auf 4 Wegen zum Aufbau tetramolybdänsaurer Salze: 1. Kochen der Carbonate mit überschüssiger Molybdänsäure und schnelles Verdunstenlassen der Lsg. (vgl. ULLICK, LIEBIGS Ann. 144. 231. 331); 2. Umsetzung von Alkalitetramolybdaten mit Lsgg. anderer Metallsalze; 3. Versetzen normaler Molybdate mit der berechneten Menge HCl ; 4. Zusammenschmelzen berechneter Mengen von Alkalicarbonat und Molybdänsäure im Verhältnis 1 : 4. Die Methode von JUNIUS (Diss. Berlin 1905), Titrieren normaler Molybdate mit HCl unter Anwendung von Methylorange als Indicator, führt nur beim Ammoniumtetramolybdat zum Erfolg.

$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, aus einer schwach w. Lsg. von 100 g Ammoniummolybdat in 600 ccm W. mit 28 ccm HCl (0,1993 g HCl im ccm); glasglänzende, durchsichtige, trikline Prismen. — Aus zu konz. Lsgg. erhält man das *Trimolybdat*, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; weiß, wl. in k., sl. in h. W. In 100 ccm W. lösen sich bei 15° 3,52 g des Tetramolybdats, $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (D. der Lsg. 1,03), bei 18° 3,6711 g (D. 1,04), bei 32° 4,5961 g (D. 1,05). — Aus $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in wenig W. erhält man mit HCl das Tetramolybdat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; glasglänzende Nadelchen; 100 ccm W. lösen bei 21° 28,39 g, D. der Lsg. 1,47. — Unter anderen Konzentrationsbedingungen entstand das Trimolybdat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$; weiße Krusten, wl. in k., sl. in h. W. Aus äquivalenten Lsgg. von Ammoniumtetramolybdat u. Na_2SO_4 entsteht das obige Natriumtetramolybdat; die Mutterlauge scheidet ein Trimolybdat, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, ab, das auch aus konz. Lsgg. des Tetramolybdats auskristallisiert; große, anscheinend monokline Krystalle, il. in k., sl. in h. W., verwittern an der Luft. — Nach der allgemeinen ULLICKSchen Methode ist die Darst. eines Natriumtetramolybdats unmöglich; dahin zielende Verss. führten entweder zum Paramolybdat, $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, auch $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$, ferner zum Trimolybdat $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{MoO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, oder Octomolybdat $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{MoO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Durch Versetzen einer Kaliummolybdatlsg. mit der auf Tetramolybdat berechneten Menge HCl oder beim Titrieren mit Methylorange auf Rot entsteht das Trimolybdat, $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$; Nadelchen. — Saures Tetramolybdat, $K_2O \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 12H_2O$, aus Ammoniumtetramolybdat mit überschüss. K_2SO_4 in h. Lsg.; weiße, anscheinend monokline Nadelchen, u. Mk. Prismen, ll. in w. W. — $5Li_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2H_2O$, durch Kochen von Li_2CO_3 mit Molybdänsäure und wenig W.; Löslichkeit bei 20° 46,13%, D. der Lsg. 1,44. Gibt in W. mit HCl das saure Tetramolybdat $Li_2O \cdot 3H_2O \cdot 16MoO_3 \cdot 6,5H_2O$; weiße, durchsichtige, anscheinend trikline Kryställchen, u. Mk. rhomboederähnlich; ll. in w. W. — Beim Eindunsten einer mit der berechneten Menge HCl versetzten Lithiummolybdatlsg. scheidet sich unter Zers. der Krystalle das Salz $Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot H_2O$ ab; weißgelbes, amorphes Pulver, ll. in h. W. — $Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 4H_2O$ entsteht aus stark konz. Lsgg. von Lithiummolybdat mit HCl. — Das einfachsaure Tetramolybdat, $Li_2O \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 10H_2O$, entsteht aus äquivalenten Lsgg. von Lithiumsulfat oder -chlorid mit Ammoniumtetramolybdat; glasglänzende, durchsichtige Kryställchen, ll. in h. W. — Die Unters. der Umsetzung von *Rubidiumparamolybdat* mit $BaCl_2$ bestätigte die Formel $5Rb_2O \cdot 12MoO_3 \cdot H_2O$; Löslichkeit bei 24° 1,941 g Rubidiumparamolybdat in 100 ccm Lsg. — $Rb_2O \cdot 4MoO_3$, weiße Schüppchen, wl. in k., ll. in h. W., schm. beim Erhitzen zu einer gelben, klaren Fl. — $Rb_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 3H_2O$, feine, anscheinend monokline Nadelchen, wl. in k., ll. in h. W. mit geringer Trübung; verwittert an der Luft allmählich. — $Rb_2O \cdot MoO_3 \cdot Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 5H_2O$, durchsichtige, weiße Kryställchen, ll. in k., sl. in h. W. — Trimolybdat, $Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$, weiß, krystallinisch. — Tetramolybdat, $Rb_2O \cdot 4MoO_3 \cdot 4H_2O$, amorphes, weißes Pulver, läuft an der Luft leicht blau an; zll. in k., sl. in h. W. — Schließlich wurde noch ein saures Paramolybdat der Zus. $2Rb_2O \cdot H_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 5H_2O$ erhalten. — Caesiumtetramolybdat, $Cs_2O \cdot 4MoO_3 \cdot 3H_2O$, feine Nadelchen, ll. in k. u. h. W. — $5Cs_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 11H_2O$, weiße, durchsichtige, wahrscheinlich trikline Krystalle, ll. in W., verwittern an der Luft allmählich. — $Cs_2O \cdot MoO_3 \cdot Cs_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 4,5H_2O$, glasglänzende Krystallhaut.

Saures Calciumtetramolybdat, $CaO \cdot 2H_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 21H_2O$, kleine, durchsichtige, anscheinend monokline oder trikline Prismen, verwittern an der Luft allmählich; swl. in k., ll. in h. W. — Tetramolybdat $CaO \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 16H_2O$, amorph, zers. sich allmählich unter Blaufärbung; unl. in k., wl. in h. W. — Saures Bariumtetramolybdat, $BaO \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 14H_2O$, weißes, amorphes Pulver, unl. in k. und h. W. — Normales Tetramolybdat, $2(BaO \cdot 4MoO_3) \cdot 7H_2O$, weißes, amorphes Pulver. — Saures Strontiumtetramolybdat, $SrO \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 6H_2O$, weiße, anscheinend monokline oder trikline Nadelchen, u. Mk. Prismen. Aus Lsgg. des Tetramolybdat scheidet sich beim Verdunsten das normale Molybdat, $2(SrO \cdot MoO_3) \cdot H_2O$, ab; weiß, amorph. — $Tl_2O \cdot 4MoO_3 \cdot H_2O$, gelb, wl. in W. unter Zers. — $Ag_2O \cdot 4MoO_3 \cdot 6H_2O$, anscheinend nicht einheitlich. — $CdO \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 6H_2O$, weiß, staubfein, zers. sich mit sd. W. — H. Lsgg. von Natriumtetramolybdat u. $CdSO_4$ liefern das normale Salz $CdMoO_4$. — Saures Magnesiumtetramolybdat, $MgO \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 20H_2O$, glasglänzende, trikline Krystalle. — $MgO \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 19H_2O$, durchsichtige, wahrscheinlich monokline Nadelchen. — $ZnO \cdot H_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 14H_2O$, leicht milchig getrübe Krystalle.

ULLICKS Behauptung, daß sich in der Lsg. der amorphen Trimolybdate stets das Tetramolybdat befindet, wurde durch Leitfähigkeitsbest. an einer Reihe von Kalium- und Natriumsalzen bestätigt; auch die gleiche Braunfärbung dieser Lsgg. mit Ferrocyankalium zeigt einen gleichen Dissoziationsgrad der Moleküle an. Das Leitvermögen der krystallisierten Trimolybdate erwies sich als bedeutend größer, wie das der amorphen Trisalze, wie auch die Färbung mit Ferrocyankalium eine andere ist; mithin scheint in den Lsgg. dieser Salze nur Trimolybdat vorhanden

zu sein. — Versetzt man eine Natriummolybdatlsg. so lange mit HCl, bis sich der zunächst entstehende amorphe, weiße Nd. (wahrscheinlich Trimolybdat) nicht mehr bildet, so kristallisiert aus der Lsg. das saure Tetramolybdat, $Na_2O \cdot H_2O \cdot 8 MoO_3 \cdot 16 H_2O$, in monoklinen Prismen. Ammoniummolybdat verhält sich analog. [Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 298—326. 10/12. [28/8.] 1912. Berlin. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)
HÖHN.

Wilhelm Prandtl und Hermann Manz, *Über die Darstellung von Vanadinmetall. III.* (Vgl. PRANDTL, BLEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2602; C. 1910. II. 1650.) Es sollte festgestellt werden, warum die aluminothermische Darst. des Vanadins wechselnde und meist wenig befriedigende Resultate liefert, und welche Rolle das Calciumfluorid dabei spielt; ferner sollte versucht werden, ob sich das primär erschmolzene oxydhaltige Vanadinmetall nicht durch geeignete Zusätze desoxydieren läßt, ohne dabei andere Verunreinigungen aufzunehmen. Das eigentliche Ziel der Arbeit, die Darst. ganz reinen Vanadins, ließ sich weder auf aluminothermischem Wege, noch durch Reduktion von Vanadinchloriden mit Na erreichen. — Der Zusatz von CaF_2 erniedrigt den F. der Schlacke und bedingt dadurch eine bessere Trennung derselben vom Metall; das CaF_2 setzt sich ferner auch mit V_2O_5 um unter B. von Vanadinoxidfluoriden, die offenbar für die Reduktion günstigere Bedingungen bieten als das Oxyd. Ersetzt man das CaF_2 durch $CaCl_2$, so erhält man in schlechterer Ausbeute ein Metall, das auch nur 86,7% V enthält; dagegen läßt sich das CaF_2 durch Aluminiumfluorid bzw. Kryolith ersetzen, ohne daß der Vanadiningehalt des Metalls nennenswerte Einbuße erleidet, aber die Ausbeute wird dadurch beeinträchtigt. Für die Gewinnung eines hochprozentigen Metalls ist der Zusatz von CaF_2 nicht unbedingt notwendig; aus 100 g V_2O_5 wurde mit 50 g Al-Gries im Magnesiumoxydschacht ein 42 g schwerer Regulus (74,8% der Theorie) mit 94,7% V erhalten. — Die Reduktion von Vanadintrioxyd mit der berechneten Menge Al bei Ggw. von CaF_2 lieferte in allen Fällen schönes Metall mit ca. 90 bis 92% V, und zwar in guter Ausbeute, da die Rk. viel ruhiger verläuft als mit V_2O_5 ; durch Abzug des hohen Schlackengehalts (ca. 3—4%) erhöht sich der Vanadiningehalt des Metalls auf ca. 96%.

Die Ursache der Mißerfolge bei der aluminothermischen Reduktion des Vanadinpentoxyds liegt zum Teil in einem Alkaligehalt des angewandten Pentoxyds. Ganz reines *Vanadinpentoxyd* ist im amorphen Zustand schön rötlichgelb; aus der Schmelze schießen beim Abkühlen stark glänzende Krystalle an, diese sind nach völligem Erkalten gelbbraun mit leichtem violetten Flächenschimmer, in genügend dünner Schicht klar mit dunkelrotgelber Farbe durchsichtig, gepulvert dunkelgelb. Alkalihaltiges V_2O_5 ist amorph schmutzig braungelb; die bei sehr geringem Alkaligehalt aus der Schmelze kristallisierenden Prismen sind dunkler gefärbt als die der reinen Verb. Mit steigendem Alkaligehalt geht die Farbe der Krystalle über Dunkelbraun in Dunkelstahlblau über; das Pulver ist schmutzig braun. Ein selbst sehr geringer Alkaligehalt des V_2O_5 läßt sich beim Erhitzen im Chlorwasserstoffluftstrom bis zur völligen Verflüchtigung des V in Form des zurückbleibenden Alkalichlorids bestimmen. — Alkalinvanadat, bes. Alkalimetavanadat, wird durch feinverteiltes Al wohl reduziert, es entsteht aber kein Metall, sondern nur eine vanadinreiche Schlacke. — Mißerfolge bei der Reduktion von V_2O_5 mit Al in Magnesiumoxydgefäßen sind vielleicht auch darauf zurückzuführen, daß sich ein Teil des V_2O_5 mit MgO zu nicht zu Metall reduzierbarem Vanadat vereinigt. CaF_2 gibt mit V_2O_5 kein Vanadat.

Bei der aluminothermischen Reduktion des V_2O_5 erhöht eine Steigerung der Reaktionstemp. durch Anwendung großer Mengen ohne wärmeverbrauchende Zusätze (CaF_2) den Vanadiningehalt des Metalls nicht. Anwendung eines Überschusses

an Al führt zur B. oxydfreier Vanadin-Aluminium-Legierungen. — Calciumhydrid, auf den Boden des Fluorcalciumschachtes in einer der zu erwartenden Oxydmenge angepaßten Menge gebracht, reagiert zwar lebhaft mit dem flüssigen Metall, der erhaltene Regulus enthielt jedoch nur ca. 91% V. — Bei Verss., zwecks Desoxydation des erschmolzenen V *Vanadinhydrid* darzustellen, ergab sich, daß diese Verb. (vgl. MUTHMANN, WEISS, RIEDELBAUCH, LIEBIGs Ann. 355. 86; C. 1907. II. 1151) aus V u. H nicht zu erhalten ist, wohl überhaupt nicht existiert. Erhitzt man Vanadinpulver im Wasserstoffstrom, so nimmt sein Gewicht langsam zu, u. zwar annähernd proportional der Zeit oder der Menge des darüber geleiteten H; das Metall geht dabei in ein hellgraues, glanzloses Pulver über. Die Gewichtszunahme rührt indes im wesentlichen von der Aufnahme von N u. O her, welche in wenn auch nur sehr geringen, so doch unvermeidlichen Mengen in dem auf übliche Weise entw. H stets enthalten sind (der O in Form von Wasserdampf, der durch V zerlegt wird). Das von MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH unters. V hatte vermutlich größere Mengen H aufgenommen, weil es von seiner Darst. her Metalle der seltenen Erden enthielt.

Durch Reduktion von nach RUFF und LICKFETT dargestelltem VCl_3 mit Na bei Rotglut wurde das Metall zum größeren Teil als feines, schwarzes Pulver mit 92–94% V, zum kleineren Teil in geschmolzenen Kügelchen mit 96% V (D_{20}° 5,819, D_{28}° 5,754) erhalten. Aluminothermisch erzeugtes Metall mit 95% V hatte D_{20}° 5,987, mit 93,5% V D_{21}° 5,980. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 209–22. 24/12. [29/10.] 1912. München. Chem. Lab. d. Akademie d. Wissensch.) HÖHN.

Nicolas Czako, *Über die Legierungen des Aluminiums mit Vanadium*. Vf. hat auf aluminothermischem Wege das Vorhandensein einheitlicher Legierungen von der Zus. Al_3V u. AlV nachgewiesen. Wahrscheinlich existiert noch eine weitere Verb. dieser beiden Metalle von der Formel AlV_3 . — Die Legierungen sind bis zu einem Vanadiumgehalt von ca. 10% noch hämmerbar. Legierungen mit 20–25% V lassen sich pulverisieren, solche bis zu 53% V zeigen zahlreiche Hohlräume, welche die Herst. einer polierten Oberfläche erschweren. Die Härte der Legierungen nimmt mit steigendem Vanadiumgehalt bis zu 53% zu; die Härte dieser letzteren Legierung liegt zwischen 6 und 7. Die Legierungen mit einem Vanadiumgehalt von 60 bis 80% sind weniger hart und frei von Hohlräumen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 140–42. [13/1.*].) DÜSTERBEHN.

G. Bruni und C. Sandonni, *Über ternäre Legierungen von Magnesium, Zink und Cadmium*. II. Mitteilung. (Forts. von BRUNI, SANDONNI u. QUERCIGH, Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 73; C. 1910. II. 1364.) I. *Die binären Legierungen Zn-Cd*. Die B. von Mischkrystallen von 0 bis ca. 2,5% Zn wird durch Mikrophotogramme bestätigt. — II. *Die binären Legierungen Mg-Zn*. (Vgl. GRUBE, Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 77; C. 1906. I. 1406.) Es werden die Ergebnisse mit mehr als 33,3 At.-% Mg mitgeteilt. Eutektikum [$MgZn_2 + Mg$] bei 72 At.-% Mg und 340°. — III. *Die binären Legierungen Mg-Cd*. (Vgl. GRUBE, l. c.; URASOW, Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 31; C. 1911. II. 1910.) Die Verb. $MgCd$ (F. 424°; Umwandlungspunkt 248°) bildet mit Mg und Cd eine ununterbrochene Reihe Mischkrystalle. Bei 80–82,5% Cd scheint ein Eutektoid aufzutreten, da mikrographische Verss. bei Cd-reicheren Legierungen ebenfalls auf Umwandlungserscheinungen hinweisen. — IV. *Die ternären Legierungen des Systems Mg-Cd-Zn*. In dem Teildiaagramm $Mg-Cd-MgZn_2$ tritt kein weiterer Tripelpunkt auf. Das ganze Gebiet zerfällt in drei Teile: Gebiete der primären Ausscheidungen von $MgZn_2$, von Zn und von ternären $MgCd$ -Mischkrystallen. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original mit seinen Tabellen, Diagrammen, Photogrammen verwiesen

werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 273—97. 10/12. [18/8.] 1912. Padua. Inst. für allgem. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Kshitibhushan Bhaduri, *Natriumsilberthiosulfat mit Acetylsilberacetylid* (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 419; C. 1912. II. 700). Setzt man allmählich zu einer Lsg. von Silbernitrat NH_3 , bis der zuerst gebildete Nd. sich wieder löst, fügt dann etwas Natriumthiosulfat hinzu und leitet Acetylen ein, so scheidet sich ein citronengelber Nd. ab, welcher sehnell abfiltriert wird. Der Nd. ist in NH_3 löslich. Die Substanz ist trocken vollkommen beständig, zers. sich aber durch Spuren von Feuchtigkeit in wenigen Stunden, indem sie sich in eine andere Substanz von ziegelroter Farbe verwandelt, welche gleichfalls nicht durchaus beständig ist, und in die Endprodd. Silbersulfid u. Natriumsulfat übergeht. — Das Na des Salzes kann durch andere Metalle ersetzt werden; das Chromsalz hat orange Färbung. Das Na-Salz ist löslich in überschüssigen SS.; aus der Lsg. scheidet sich allmählich Silbersulfid aus. Bei Zusatz einer verd. S. werden SO_2 u. Acetylen abgegeben. Die Analysenzahlen führen zu einer Formel: $4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 86\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 13\text{C}_2\text{H}_2$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 355—56. 16/1. 1913. [26/10. 1912.] Chem. Lab. Presidency College Calcutta.)

BLOCH.

Charles Baskerville, *Bildung von Äthyläther durch Katalyse*. Vf. hat Verss. angestellt, um nach SABATIER u. MAILHE (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 823; C. 1910. I. 1921) durch katalytische Einw. von Thoroxyd auf Äthylalkoholdämpfe Äthyläther zu erhalten. Eine Reihe von Verss., die bei 250° ausgeführt wurden, ergaben keine oder nur äußerst geringe Mengen von Äthyläther. Vf. will die Rk. auch bei niederen Temp. und bei Ggw. anderer Metalloxyde studieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 93—96. Januar 1913.* College of the City New York. Dep. of Chem.)

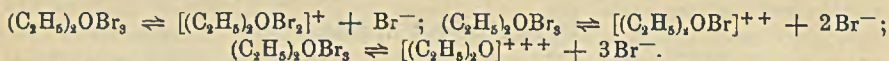
STEINHORST.

W. Plotnikow, *Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. X. Das Ätherbromid von Schützenberger*. (IX. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 18; C. 1911. I. 1678.) Wie der Vf. früher gezeigt hat, besitzen die Lsgg. von Brom in Ä. eine sehr große Leitfähigkeit, welche derjenigen von Salzlsgg. gleich ist. Da weder Ä., noch Br den Strom leiten, wurde die große Leitfähigkeit auf die B. eines Ätherbromids zurückgeführt, etwa desjenigen von SCHÜTZENBERGER $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBr}_2$, oder $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OBr}_2]_2$, welches in der Ä.-Lsg. dissoziiert ist. MCINTOSH (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 71; C. 1911. I. 716) ist jedoch der Ansicht, daß nicht das Ätherbromid, welches in Ionen gespalten ist, die hohe Leitfähigkeit bedingt, sondern daß das Zers.-Prod. desselben die HBr mit dem Ä. eine leitende Verb. bildet. Um zu beweisen, daß dem Ätherbromid die Fähigkeit zukommt, sich in Ionen zu spalten, werden folgende Verss. unternommen: Die Leitfähigkeit des aus trocknen Ausgangsmaterialien hergestellten Ätherbromids in CHCl_3 war die folgende:

% des Ätherbromids.	21,8	29,8	37,1	41,6	46,4	57,2	67,8	72,5	84,8
Leitfähigkeit $K \cdot 10^4$ in rec. Ohm	22,6	50	70,7	84,0	110	153	191	208	250.

Die Lsgg. verändern sich im Laufe der Zeit (die Leitfähigkeit sinkt in $1\frac{1}{2}$ Stdn. um $1\frac{1}{2}\%$). Das Sinken der Leitfähigkeit deutet darauf hin, daß nicht der sich bildenden HBr die große Leitfähigkeit zuzuschreiben ist. Auch in anderen Lösungsmitteln, wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ und *Eg.* sind die Leitfähigkeiten des Ätherbromids recht bedeutend. Aus den Leitfähigkeitsmessungen in CHCl_3 läßt sich folgern, daß die molekulare Leitfähigkeit sich sehr wenig, auch bei großen Konzentrationen,

verändert und das Bromid selbst in konz. Lsgg. ziemlich weitgehend ionisiert ist. Die Verss. über die Elektrolyse der CHCl_3 -Lsg. haben gezeigt, daß die Dissoziation des Bromids wie folgt verläuft:



An den Elektroden werden keine Gase entwickelt, die Polarisation übersteigt nicht einige Hundertstel Volt. An der Anode scheidet sich Br aus und an der Kathode A. Das Ätherbromid besitzt nicht die Eigenschaften eines Perbromids. Beim Aufbewahren entwickeln die Krystalle des Bromids HBr u. nicht Br. Dem

Bromid wird folgende Konstitution zugeschrieben: $\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} \end{array} \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \\ \text{Br}_2 \end{array} \right] \text{Br}_2$. (Journ.

Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1919—29. 22/12. 1912. Kiew. Polytechn. Inst. Phys.-chem. Lab.) FISCHER.

D. Holde, *Bemerkungen zur Arbeit von W. Kremann und R. Schoulz über die Synthese der Fette*. Nach KREMANN und SCHOULZ (S. 16) erhöhen schon geringe Zusätze von Tristearin, resp. Tripalmitin den F. von Triolein relativ stark (durch 4,8% Tristearin auf 28°, 6,1% Tripalmitin auf 25°, durch 4,5% Tristearin + 4,5% Tripalmitin auf 31,7°). Dadurch wird die vom Vf. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4307; C. 1903. I. 297) geäußerte Ansicht, daß die festen SS. (Palmitinsäure, Stearinsäure etc.) in den niedrig schmelzenden Glyceriden des Olivenöles in Form sogenannter „gemischter Glyceride“ vorhanden seien, bestätigt und auch für die übrigen fl. Fette wahrscheinlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3701—2. 28/12. [27/11.] 1912.) GROSCHUFF.

W. Tschelinzew, *Thioniumdibromide der Sulfide*. Die Thioniumdibromide wurden erhalten durch langsames Vermischen von Sulfiden und Br in Tetrachlorkohlenstofflg. unter Kühlung. Ist die Rk. beendet, so färbt sich die Lsg. orange, und die Dibromide werden krystallinisch abgeschieden. Die Lsgg. der Thioniumdibromide in CCl_4 sind den Oxoniumdibromiden vollkommen ähnlich. Ihre Löslichkeit ist größer als diejenige der Oxoniumdibromide in denselben Lösungsmitteln. In Bzl., CHCl_3 , CS_2 und Essigsäure ist $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$ bei Zimmertemp. sehr gut mit gelber bis oranger Farbe l., schwer oder gar nicht in Bzn., CCl_4 und Äthylsulfid. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$ bildet mit Eg. feste Lsgg., denn der Gefrierpunkt der Lsgg. wächst mit der Konzentration des Bromids, u. erst bei sehr großer Konzentration beginnt derselbe zu fallen. In Bzl. als Lösungsmittel wurden für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$ Mol.-Geww. zwischen 205 und 199 erhalten (statt des theoretischen 250), was für die Konstitution $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{S} < \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{Br} \end{array}$ spricht. Mit W. reagieren die Thioniumdibromide unter Entfärbung und B. einer weißen Emulsion, mit NH_3 reagieren sie nur langsam unter Erwärmung u. B. von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. Mit Silberoxyd werden die entsprechenden Sauerstoffverb. gebildet $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}=\text{O}]$. Die Bildungswärme des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$ wurde zu 14,15 Cal., und des $(\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{OBr}_2$ zu 12,91 Cal. in CCl_4 als Lösungsmittel gefunden. Die Bildungswärme der Thioniumdibromide ist größer als diejenige der Oxoniumdibromide in demselben Lösungsmittel, was zu der Annahme führt, daß die Sulfide die Äther aus ihren Dibromiden verdrängen, was der Vf. auch bestätigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1885—94. 22/12. 1912. Moskau. Univ. Organ. Lab.) FISCHER.

W. Tschelinzew, *Ammoniumdibromide der tertiären Amine*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Ammoniumdibromide der tertiären Amine sind in ihren Eigenschaften den

Thonium- und Oxoniumdibromiden an die Seite zu stellen. Bei der Zugabe des tertiären Amins zu einer Lsg. von Br in CCl_4 erfolgt eine heftige Rk., wobei mit einfacheren Aminen, wie $(\text{C}_5\text{H}_7)_3\text{N}$, sich eine orange, krystallinische Verb. bildet, welche auf der Oberfläche der Lsg. schwimmt. Im Falle höherer Amine, wie $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$, wird eine homogene, orange Lsg. erhalten. Von den einfacheren Bromiden dieser Reihe löst sich $(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$ in CHCl_3 u. Essigsäure leicht, sehr schwer in Bzl., CCl_4 und Ä., in Bzn. und CS_2 ist dasselbe nicht l. Bezüglich des kryoskopischen Verhaltens und der chemischen Rk. sind die Ammoniumdibromide den Oxonium- und Thoniumdibromiden sehr ähnlich. Die *Bildungswärmen* der *Ammoniumdibromide* sind vom Vf. für $(\text{C}_5\text{H}_7)_3\text{NBr}_2$ zu 39,72 Cal. und für $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{NBr}_2$ zu 38,76 Cal. bestimmt worden. Die tertiären Amine verdrängen den Ä. u. die Sulfide aus den Dibromiden unter B. der Ammoniumdibromide. Während die Oxoniumdibromide mit Ä. und die Thoniumdibromide mit Sulfiden nicht reagieren, tritt eine sehr energische Rk. ein, wenn zu Ammoniumdibromiden das entsprechende Amin zugegeben wird. Hierbei reagieren 2 Mol. des Dibromids mit 1 Mol. Amin unter B. sehr gut krystallisierender Verbb., welche ziemlich beständig sind, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt worden ist. Zum Schluß diskutiert Vf. die von HANTZSCH und CAIN für die Ammoniumdibromide aufgestellten Strukturformeln u.

findet, daß das Verhalten dieser Verbb. am besten durch $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{Br} \end{array}$ dargestellt wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1894—1905. 22/12. 1912. Moskau. Univ. Organ. Lab.)

FISCHER.

B. C. P. Jansen, Zur Konstitutionsaufklärung der Cholsäure mittels Bromierungsversuchen. Da die Cholsäure wahrscheinlich zu den hydroaromatischen Körpern gehört, wurde durch Bromierung u. nachfolgende Bromentziehung nach dem Verf. von v. BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1401; C. 98. II. 298) versucht, im Cholsäuremolekül zu aromatischen Ringen zu gelangen. Bei Einw. von Bromdampf auf *Cholsäure* wurde ein gelbrotes, amorphes Pulver (l. in NaOH und NH_3 , sll. in Aceton, l. in Ä., wl. in A.) erhalten, das 8 Atome Brom aufgenommen hat. Es wurde durch verschiedene Reduktionsmittel versucht, aus dem Reaktionsprodukt das gesamte Brom abzuspalten. Alle Verss. führten zu nicht bromfreien Prodd. Bei Einw. von Bromdampf auf *Dehydrocholsäure* u. nachfolgende Reduktion gelang es ebenfalls nicht, krystallisierte Körper zu erhalten.

Im folgenden wurde die Einw. von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Dehydrocholsäure in Eisessiglösung nach LANDSTEINER (Ztschr. f. physiol. Chem. 19. 285; C. 94. II. 56) genauer untersucht. Die Rk. stellt einen einfachen Substitutionsvorgang dar, der durch Mineralsäuren und durch Sonnenlicht, auch durch Uviollicht stark beschleunigt wird. Nach wiederholtem Umkrystallisieren der Bromdehydrocholsäure aus Eg. oder Aceton entstehen Nadelchen vom Zersetzungspunkt 180° , die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallessigsäure, bzw. $\frac{1}{2}$ Mol. Krystalacetone enthalten. Nach Untersuchung von Schoorl sind sie schwach anisotrop, die Auslöschrichtungen parallel den Kanten. Die Krystallflüssigkeit wird beim Erhitzen auf 130° nicht abgegeben. Durch Umkrystallisieren aus A. entstehen oktaederähnliche Krystalle (ohne Krystallalkohol) vom Zersetzungspunkt $130\text{--}140^\circ$, die nach krystallograph. Untersuchung aus stark doppelbrechenden, tetragonalen Doppelpyramiden bestehen. Aus Chlf. krystallisiert Bromdehydrocholsäure in Form glitzernder Blättchen mit 1 Mol. Krystallechloroform, das selbst bei längerem Erhitzen auf 100° in sehr hohem Vakuum nicht abgegeben wird. Aus Benzol, Toluol und Xylol krystallisiert die S. mit je einem Mol. des Lösungsmittels in stabförmigen Krystallen, die die Krystallflüssigkeit schon an der Luft verlieren.

Durch Einw. von Lauge und alkalisch reagierenden Fl., wie Sodalsg., NH_3 , Pyridin und Äthylamin wird das Brom aus der Bromdehydrocholsäure und ihrem Äthylester quant. abgeschieden, so daß hierin ein einfaches Mittel gegeben ist, um den Bromgehalt zu bestimmen. Bromdehydrocholsäure wird durch sd. FEHLING'sche Lsg. oder ammoniakal. Silberlsg., die auf Dehydrocholsäure nicht einwirken, sofort oxydiert. Bei Einw. von Zinkstaub oder Mg entsteht Dehydrocholsäure. — Bromdehydrocholsäureäthylester, erhalten entweder durch Bromieren des Äthylesters oder durch Veresterung der Bromdehydrocholsäure; oktaederähnliche Krystalle aus A. vom Zersetzungspunkt 190° : (Ztschr. f. physiol. Chem. **82**. 326—41. 25/11. [24/10.] 1912; Zentralblatt f. Physiol. **26**. 788—89. 30/11. [18/11.] 1912. Amsterdam. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

Em. Bourquelot, H. Hérissé und M. Bridel, *Biochemische Synthese der Alkylglucoside (α -Glucoside) mit Hilfe eines Enzyms (α -Glucosidase), welches in der an der Luft getrockneten untergärtigen Bierhefe enthalten ist: α -Äthylglucosid* (vgl. S. 27). Ebenso wie die α -Glucosidase der untergärtigen Bierhefe die α -Glucoside hydrolysiert, vermag sie auch diese Verbb. aus Glucose und den betreffenden Alkoholen zu synthetisieren. Die Synthese läßt sich aber nur in Ggw. von verdünntem A., der mindestens 65—70% W. enthält, ausführen. So ließ sich aus 200 ccm einer 10%ig. wss., bei 33° bereiteten Maceration von untergärtiger Bierhefe, 200 ccm 10%ig. Glucoselsg., 48 g W., 200 ccm 90%ig. A. u. 1352 ccm 30%ig. A. bei 15—18° im Laufe von ca. 20 Tagen α -Äthylglucosid, $[\alpha]_D^{20} = +150^\circ 64'$, in krystallinischer Form gewinnen. Ausbeute 33%. In wss. Lsg. wird das α -Äthylglucosid durch eine wss. Maceration der untergärtigen Bierhefe (α -Glucosidase) leicht in Glucose und A. gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 168—70. [13/1.*])

DÜSTERBEHN.

Emil Alphonse Werner, *Über die Einwirkung von Jod auf Thioharnstoff. Die Eigenschaften von Formamidindisulfid und seinen Derivaten.* (Vgl. STORCH, Monatshefte f. Chemie **11**. 452; FICHTER, WENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1373; REYNOLDS, WERNER, Journ. Chem. Soc. London **83**. 1; C. **91**. I. 355; **1912**. I. 1990; **1903**. I. 447.) Aus Thioharnstoff entsteht bei Oxydation in saurer Lsg. nach STORCH das basische Disulfid, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2$, von FICHTER und WENK Formamidindisulfid genannt. Bei Anwendung von Jod als Oxydationsmittel verläuft die Einw. nach folgender Gleichung: $2\text{CSN}_2\text{H}_4 + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_8 \cdot 2\text{HJ}$, ohne sekundäre Rk. In neutraler, wss. Lsg. von Thioharnstoff dagegen stellt sich bei Zusatz von Jodlsg. ein Gleichgewicht ein; bei immer weiter getriebener Verdünnung wird immer wieder Jod entfärbt, bis bei einem Gehalt von nicht über 0,02% Thioharnstoff der Punkt des stabilen Gleichgewichts nach obiger Gleichung erreicht ist.

Formamidindisulfid und Hydrojodid desselben. Wirken Jod und Thioharnstoff aufeinander in Ggw. eines Lösungsmittels, welches ionisierungsfähig ist, wenn auch nur schwach, so verläuft die Rk. nach obiger Gleichung, ist aber reversibel. Die Menge des gebildeten HJ-Salzes ist umgekehrt proportional der Konzentration der Prodd. u. direkt proportional der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels; daher ist W. das beste Medium zu seiner Darst. in reinsten Form. Werden die Krystalle mit wenig W. versetzt, so wird etwas Jod frei gemacht, die Lsg. entfärbt eine geringe Menge Jod, die Krystalle enthalten eine kleine Menge freien Thioharnstoff. Die Krystalle des Hydrojodids sind in Chlf. vollständig unl.; doch nimmt die Chloroformlsg. eine hellgelbbraune Färbung an, welche sich beim Erhitzen in eine hellviolette, beim Abkühlen wieder in die ursprüngliche verwandelt. Dieses Verhalten ist zurückzuführen auf den Gehalt an einer *Additionsverb. von Thioharnstoff mit Jod*, $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2$, welche sich beim Eindunsten der Lsg. zur Trockne bildet. Die Additionsverb. kann nur im festen Zustand oder in nicht ionisierendem

Lösungsmittel existieren; bei Verdünnung mit einem ionisierenden Mittel bis zur Farblosigkeit der Lsg. wird das Hydrojodid gebildet und die Lsg. entfärbt nicht mehr Jodlsg.; am wenigsten wird dieses Verhalten durch Verdünnung mit Aceton, fast quantitativ durch W. herbeigeführt.

Das Verhalten der Formamidindisulfidsalze gegen Alkaliiodide zeigt, daß diese eine wichtige Rolle spielen müssen in der Verschiebung des Punktes des stabilen Gleichgewichts bei der Best. des Thioharnstoffs mittels gewöhnlicher Jodlsg.

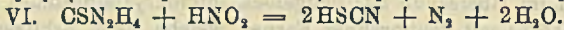
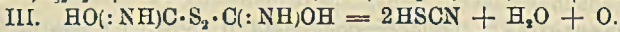
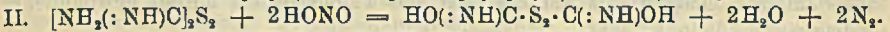
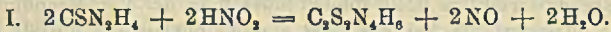
Experimentelles. *Dithioharnstoffdijodid*, $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2$; man fügt gepulvertes Jod allmählich zu fein gepulvertem Thioharnstoff in Ggw. von reinem, trockenem Benzol, bis Jod im Überschuß ist; hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver; F. 87° ; l. in k. Chlf. (0,6%) mit gelbbrauner Farbe, welche beim Erhitzen violett (unter Dissoziation), in der Kälte wieder gelbbraun wird; geht bei Einw. von W. in *Formamidindisulfidsalze* über; Hydrojodid, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{HJ}$, dieses entsteht auch durch direkte Einw. von W. auf ein Gemisch von Jod und Thioharnstoff; flache, rechteckige, fast farblose Prismen, gemischt mit hexagonalen und achtkantigen Formen; F. 81° . Liefert mit konz. Jodlsg. das *Perjodid* $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{HJ} \cdot \text{J}_2$; entsteht auch durch direkte Behandlung molekularer Mengen von Jod und Thioharnstoff unter W.; schwere, grünlichschwarze Fl.; unl. in k. W., swl. in Chlf. — $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$; mittels Sulfurylchlorid in alkoh. Lsg. dargestellt; mkr. Nadeln; F. 155° unter Zers. — Pikrat, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$; mkr., hellgelbe Nadeln; wandeln sich in der Fl. in orangegelbe, sechsseitige Prismen um; F. 154° . — Platinichlorid, $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, orangegelbe, hexagonale Prismen; zers. sich bei 180° ohne zu schmelzen. — Dinitrat, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$; aus Thioharnstoff, gel. in W., mit HNO_3 (D. 1,42) bei 0° und einem Oxydationsmittel (mit Jod Ausbeute 99,34%, mit NaNO_3 92,75%, mit H_2O_2 89,85%, mit KMnO_4 73,91%): mikrokristallinischer Nd.; F. 110° unter Zers.; ist im feinverteilten, trockenem Zustand sehr unbeständig; in W. lösen sich 2,08%, in 5%ig. HNO_3 0,03%; zersetzt sich in $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. bei $71\text{--}72^\circ$ in S, Cyanamid und Thioharnstoff; zersetzt sich mit NaOH in gleicher Weise, wobei kein Natriumsulfid gebildet wird; nascierender H (Zn und verd. H_2SO_4) reduziert quantitativ zu Thioharnstoff. — Weiter werden über die *Titration von Thioharnstoff mit $\frac{1}{10}$ -n. Jod in neutraler Lsg.* in das einzelne gehende Angaben gemacht. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2166—80. Nov. 1912. Univ. Chem. Lab. Trinity College. Dublin.)

BLOCH.

Emil Alphonse Werner, *Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Thioharnstoff und Formamidindisulfid. Eine neue Strukturformel für Thioharnstoff.* Die STORCHSche Base, das Formamidindisulfid, $\text{HN} : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : (\text{NH})$ wird bei der Einw. oxydierender Agenzien auf Thioharnstoff nur gebildet, wenn ein stark saures Ionisierungsmittel zugegen ist (vgl. vorstehendes Referat). Die Base kann in Lsg. leicht nachgewiesen werden, selbst in sehr kleinen Mengen, a) durch sofortige Fällung von Schwefel bei Zusatz von Ammoniumhydroxyd, b) durch Fällung des Pikrates. Wird salpetrige S. oder Alkalinitrit zu einer Thioharnstofflsg. zugesetzt, welche H_2SO_4 , HNO_3 oder eine andere starke S. enthält, so tritt eine Rotfärbung auf; ein im wesentlichen aus NO bestehendes Gas wird entwickelt u. die B. von Formamidindisulfid läßt sich mit den obgenannten Rkk. nachweisen. Wird bei der gleichen Rk. Essigsäure oder eine ähnlich schwach ionisierende S. angewandt, wie salpetrige S. selbst, so wird nur eine schwach gelbe Färbung erzeugt, das entweichende Gas besteht hauptsächlich aus N, die Formamidindisulfidproben haben ein negatives Resultat und Zusatz von Ferrichlorid ruft blutrote Färbung hervor, herrührend von einem rhodanartigen Zwischenprod.

Die Rk. der B. von *Rhodanwasserstoff* (vgl. DIXON, Journ. Chem. Soc. London XVII. 1.

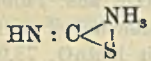
61. 526; C. 92. II. 403) geht bei Anwesenheit von starken SS. in zwei Stufen, bei schwachen SS. in einer einzigen Stufe vor sich. Z. B. wird in Ggw. von HNO_3 das wl. Formamidindisulfidnitrat gebildet (I.); dieses wird in der zweiten Stufe nach II. und III., die gebildete Rhodanwasserstoffsäure zum Teil nach IV. oxydiert.



In Ggw. von verd. H_2SO_4 verläuft die Rk. nach V., das Gasgemisch besteht etwa zur Hälfte aus NO und aus N. Für die Ggw. von Essigsäure weist die Analyse des Gases auf die einstufige Rk. VI. hin; doch enthielt das Gas etwa 8,6 Vol.-% NO, mit zugleich gebildeter Schwefelsäure wohl herrührend von einer Oxydation des HSCN. — Diese sekundären Rkk. werden durch die Verdünnung nicht beeinflusst.

Dieses Verhalten des Thioharnstoffs bietet eine rasche u. genaue Methode zur Best. von Nitriten.

Für die Konstitution des Thioharnstoffs in saurer Lsg. akzeptiert der Vf. aus dem Verhalten gegen HNO_3 die unsymm. Formel $\text{HS}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)(\text{:NH})$ von STORCH. Nach dieser Formel muß eine gegenseitige Anziehung zwischen der positiven NH_2



und der negativen SH-Gruppe stattfinden, welche schließlich eine ammoniumartige Konfiguration (vergl. nebensteh. Formel) zuließe. Thioharnstoff liefert (wie die Aminosäuren)

nur Salze mit starken SS. In Ggw. von schwachen SS. läßt sich bei Einw. von HNO_3 nach dieser neuen Formulierung die B. von HSCN und N einfach durch Abspaltung von NH_3 erklären. Die Ggw. von starken SS. würde jedoch die Ammoniumkonstitution zerstören zugunsten einer Struktur $(\text{NH})\text{C}(\text{SH})(\text{NH}_2\cdot\text{HX})$, wodurch die für die B. von Formamidindisulfid (auch mittels Jod, vgl. vorstehendes Referat) günstige Konstitution hervorgebracht würde. — Die neue Formel zeigt auch eine engere strukturelle Verwandtschaft zwischen Thioharnstoff u. Ammoniumrhodanid an als die beiden anderen; die Isomerisation des letzteren wird durch Wanderung von nur einem Atom H ausgedrückt, statt, wie es bisher nötig war, die Wanderung von 2 Atomen H annehmen zu müssen.

Im experimentellen Teil wird die Einw. von salpetriger S. auf Thioharnstoff in Ggw. von Salpetersäure oder auch von Essigsäure, sowie die Best. der Nitrite mittels Thioharnstoff ausführlich geschildert. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2180—91. Nov. 1912. Univ. Chem. Lab. Trinity College. Dublin.) BLOCH.

D. Vorländer, Die Berlinerblaureaktion. Bei der Berlinerblaubildung aus Ferrisalzen und Ferrocyanalkalium in wss. Lsg. handelt es sich nach der üblichen Auffassung um eine Ionenmomentrk. Der Vf. hat jedoch gefunden, daß diese Umsetzung eine Zeitrk. ist, die durch SS. und Salze verlangsamt oder verhindert wird. — Stark verd. Ferrocyanalkaliumlsgg. geben mit sehr verd. FeCl_3 -Lsgg. keine Berlinerblaubildung; diese erfolgt aber verhältnismäßig rasch bei Verwendung von konzentrierteren FeCl_3 -Lsgg. Eine bedeutende Verzögerung tritt ein, wenn man der Ferrocyanalkaliumlsg. vor der Mischung mit Ferrisalz eine Lsg. von KCl oder verd. HCl hinzufügt. Die mit KCl versetzten Mischungen bleiben minutenlang gelblich, färben sich dann gelblichgrün und geben nach mehreren Stunden einige blaugrüne Flocken. Die reaktionshemmende Wrkg. ist bei den verschiedenen

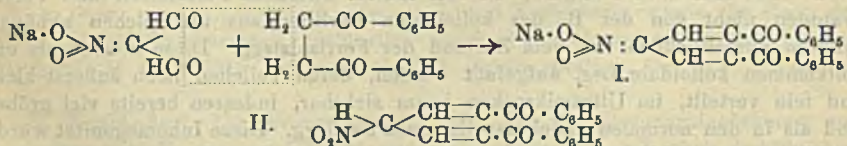
SS. verschieden; sie ist bei Essigsäure unter sonst gleichen Bedingungen geringer als bei verd. HCl oder H_2SO_4 . Verss. mit verd. HCl verschiedener Konzentration haben ergeben, daß die Rk. um so langsamer verläuft, je mehr HCl in der Reaktionsmischung enthalten ist. — In weitgehend verd. Gemischen von Ferrocyankaliumlg., HCl u. $FeCl_3$ -Lsg. befinden sich die beiden Agenzien, Eisenoxydsalz u. Ferrosalz noch in unverbundener Form, und auch in unveränderter Oxydationsstufe. Man kann darin mit Ferrosalz das unveränderte Ferrocyankalium (s. u.), mit Ferrocyankalium die Abwesenheit von Ferrosalz und mit Rhodanlg. — selbst in Ggw. von überschüssigem Ferrocyankalium — das Ferrisalz nachweisen. Das Berlinerblau bildet sich also nicht momentan, sondern allmählich und wird dann auch allmählich ausgeflockt. Um zu prüfen, ob die Berlinerblaurk. eine umkehrbare Rk. sei, insofern die verd. HCl (bezw. Salzlsg.) das bereits gebildete Berlinerblau, rückwärts in $FeCl_3$ und Ferrocyanwasserstoff zerlege, wurden Verss. über die Spaltung des Berlinerblaus durch Salze und HCl gemacht. Diese ergaben, daß verd. HCl nicht ganz unwirksam ist; die Wrkg. ist aber so geringfügig, daß sie zur Erklärung der beobachteten Zeitrk. nicht ausreicht.

Die bisher übliche Verwendung von Ferrisalz für die Berlinerblaurk. ist unzweckmäßig. Weit empfindlicher als die Berlinerblaurk. von Ferrisalzen mit Ferrocyankalium ist die Berlinerblaurk. von Ferrosalzen mit Ferrocyankalium in Ggw. von SS. oder Salzen. Die Umsetzung von $FeSO_4$ mit Ferrocyankalium erfolgt auch in Ggw. von überschüssiger verd. HCl in sehr verd. Lsgg. momentan; die allmählich nachfolgende Oxydation der kleinen Menge Ferroferrocyanid durch den in den Lsgg. vorhandenen Luftsauerstoff geht rascher vor sich — bei größerem Überschuß von Ferrosalz innerhalb weniger Sekunden, bei geringerem nach 2 bis 3 Min. — als die stundenlang sich hinziehende Umsetzung der Eisenoxydsalze mit Ferrocyaniden in saurer Lsg. Die Rk. bietet den Vorteil, daß sie durch einen Überschuß von SS. oder Salzen wenig beeinflußt wird, durch Vergrößerung der Konzentration des Ferrosalzes in ihrer Empfindlichkeit wesentlich gesteigert werden kann u. eine Umwandlung der Ferrosalze in Ferrisalze für den Nachweis in Spuren vorhandener Eisensalze mit Ferrocyankalium unnötig macht. Der Nachweis von Cyaniden und von Stickstoff bei der Lasseigneprobe gestaltet sich in der Weise, daß man die Cyanide in wss. Lsg. mit etwas Alkalilauge und einigen Tropfen $FeSO_4$ -Lsg. 1 bis 2 Min. kocht, die erhaltene Lsg. filtriert, das Filtrat mit verd. HCl ansäuert und mit 3—4 Tropfen einer k. gesättigten Lsg. von $FeCl_3$ oder $FeSO_4$ (nicht $FeCl_2$) versetzt. — Sehr empfindlich ist auch Umsetzung von Ferrosalzen mit Ferricyanalkalium. Die Rk. verläuft momentan und wird wenig von SS. und Salzen beeinflußt. Man darf daraus folgern, daß die Zeitrk. zwischen Ferrisalzen und Ferrocyaniden nicht von der B. des kolloidalen Berlinerblaus als solchen abhängt, sondern ausschließlich von dem Zustand der Ferrisalzlsgg. Diese können als unvollkommen kolloidale Lsg. aufgefaßt werden, deren Teilchen noch äußerst klein und fein verteilt, im Ultramikroskop kaum sichtbar, indessen bereits viel gröber sind als in den normalen molekular-dispersen Salzlsgg. Diese Inhomogenität würde den Anlaß zum zeitlichen Verlauf der Umsetzung mit Ferrocyanwasserstoff geben. Bei Zusatz von SS. und Salzen werden die kolloidalen Eisenoxychloridteilchen durch Adsorption von Säure- und Salzmolekeln, bezw. Ionen um so mehr umhüllt, je größer die Menge der Zusätze ist. Deshalb verläuft die Umsetzung der Ferrisalzlsgg. mit Ferrocyaniden bei erhöhter Konzentration der SS. und Salze langsamer. Oberhalb einer bestimmten Konzentration der Zusätze wird eine Rk. nicht mehr eintreten; die Eisenoxychloridteilchen und die Ferrocyanionen werden unverbunden nebeneinander bestehen.

Bei der Umsetzung verschiedener Art von kolloidalen Eisenoxydhydratlsgg. mit Lsgg. von frisch dargestellter freier Ferrocyanwasserstoffsäure finden gleichfalls

Zeitrkk. statt. 5 Tropfen einer 1%ig. bräunlichen Lsg. von dialysiertem *Graham-schen Eisenoxydhydrat* werden mit 10 ccm wss., 0,08%ig. Lsg. von Ferrocyanwasserstoffsäure zusammengebracht. Die Lsg. färbt sich zunächst dunkler bräunlich, dann braunoliv und schließlich blau, bei Überschuß von Eisenoxydhydrat grünlich. Zusatz von einigen Tropfen verd. HCl oder Essigsäure beschleunigt die in Gang befindliche Rk.; überschüssige HCl wirkt im Vergleich zu W. verlangsamend; in der gleichen Weise beeinflussen Neutralsalze (NaCl, Ferrocyankalium) die Rk. — Eisenoxydhydratlsgg. aus Ferriacetat verhalten sich gegen Ferrocyanwasserstoff ebenso wie die GRAHAMschen Lsgg. Wie mit Ferrocyanwasserstoff reagiert das Eisenoxydhydrat auch zeitlich mit HCl, HNO₃, etc., doch nicht unter B. von gewöhnlichen Eisenoxydsalzen, sondern von Adsorptionshydrogelen. — Setzt man eine absol.-alkoh. Lsg. von wasserfreiem FeCl₃ mit einer absol.-alkoh. Na-Alkoholatlsg. um und engt gegebenenfalls die filtrierte Lsg. im Vakuum ein, so erhält man eine dunkelbraune Lsg. Einige Tropfen dieser alkoh. Lsg. geben in 100 ccm W. eine gelbbraunliche klare, kolloidale Lsg., die sich bei vielen Rkk. gleich, bei anderen völlig verschieden von dem GRAHAMschen Eisenoxydhydrat verhält (vgl. GRIMAU, Bull. Soc. Chim. de France 41. 157). Die wss. *Alkoholat-eisenoxydlsgg.* werden mit NH₃, Ammoniumcarbonatlsgg., kolloiden Schwefelarsen- und Molybdänblausg. nicht leicht ausgeflockt, Eigenschaften, die die leicht fällbaren GRAHAMschen Lsgg. durch Zusatz von A. keinesfalls annehmen. Gegen Ferrocyanwasserstoff in wss. Lsg. verhält sich das Alkoholat-eisenoxyd ebenso wie das GRAHAMsche Eisenoxyd (Zeitrk., Beschleunigung, Verzögerung). Die wss. braunen Lsgg. des Alkoholat-eisenoxyds verwandeln sich durch verd. HCl, H₂SO₄ und verd. HNO₃ allmählich in fast farblose, klare Lsgg. unter Bedingungen, bei denen das GRAHAMsche Eisenoxyd aus seinen Lsgg. ausgeflockt, aber kaum entfärbt wird. Die farblosen sauren Lsgg. des Alkoholat-eisenoxyds sind nicht identisch mit gewöhnlichen, durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydsalzlsgg., wie Unterss. unter dem Ultramikroskop zeigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 181—92. 18/1. [4/1.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

William J. Hale und Lambert Thorp, *Studien in der Cyclopentadienreihe*. II. *2,3-Dibenzoyl-5-nitrocyclopentadien*. (Tl. I. Seite 238.) Bei der Einw. von Acetylaceton auf *Nitromalonaldehyd* wird *2,3-Diacetyl-5-nitrocyclopentadien* gebildet (HALE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1596; C. 1912. II. 104). Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit Verwendung eines 1,4-Diketons, und zwar des *Diphenacyls*, C₆H₅·CO·CH₂·CH₂·CO·C₆H₅. Die Rk. verläuft folgendermaßen:



2,3-Dibenzoyl-5-nitrocyclopentadien, C₁₉H₁₃O₄N (II.). Aus 1 Mol. Natriumnitromalonaldehyd und 2 Mol. NaOH in einem Gemisch von $\frac{3}{4}$ Tln. A. und $\frac{1}{4}$ Tl. W. und 1 Mol. Diphenacyl (nach KNORR, LIEBIGS Ann. 293. 70 u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1168, hergestellt). Das Reaktionsgemisch läßt man 8—10 Tage bei 40° stehen, bis es eine homogene Masse bildet. Aus der tiefroten Lsg. wird nach der Verdünnung mit W. und Filtration mit HCl das Cyclopentadien ausgeschieden. Die gelbe, flockige Masse wird aus Essigester oder Aceton in Form gelber Prismen vom F. 237—238° (unter Zers.) erhalten. Unl. in W., wl. in A., Ä., Eg. und Lg., ll. in Bzl., Chlf., Aceton u. Essigester. — *Natriumsalz*, C₁₉H₁₃O₄N·Na = C₃H₅(NO-

$\text{ONa}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Das Cyclopentadien wird mit NaOH in 15 Tln. A. geschüttelt. Das gelbe Na-Salz wird durch Ä. ausgeschieden. Dicke Nadeln. — *Bariumsalz*, $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}]_2\text{Ba} = [\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NO} : \text{O})]_2\text{Ba}$. Aus dem Na-Salz + BaCl_2 . Gelbes, in W. wl. Salz. — *Silbersalz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NAg} = \text{C}_5\text{H}_4(\text{NO} \cdot \text{OAg})(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Das Cyclopentadien wird in Ammoniak (verd.) gelöst u. nach der Entfernung des überschüssigen NH_3 (durch Erwärmen) AgNO_3 hinzugefügt. Gelbes Salz, wl. in W. Beim Erhitzen tritt Zers. mit explosionsartiger Heftigkeit ein. — *Monoxim*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_5\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{NOH}$. Dünne Nadeln vom F. 155—156° (unter Zers.). Sll. in Bzl. u. Chlf., ll. in Ä., A. u. CS_2 , swl. in Lg., unl. in W. — *Monanil*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_5\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Dünne, gelbe Nadeln vom F. 264—265°. Unl. in W. und Lg., ll. in Bzl., CS_2 , Essigester, Chlf., Aceton und Essigsäure. — *Monophenylhydrazon*, $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_5\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$. Gelbe Nadeln. Beim Erwärmen auf Temp. um 90° tritt Umwandlung in einen noch nicht näher untersuchten Körper ein.

Die Ggw. der beiden —CO-Gruppen wird durch die Einw. von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin analog dem 2,3-Diacetyl-5-nitrocyclopentadien nicht erwiesen, da nur eine —CO-Gruppe in Rk. tritt. Die beiden Doppelbindungen können ebenfalls nicht durch Addition von Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren nachgewiesen werden, da keine Einwirkungsprodd. entstehen, was wohl an die starken negativen Substituenten im Ring zurückzuführen ist. Der Konstitutionsnachweis muß daher auf dem Wege des oxydativen Abbaus erfolgen. Bei der Oxydation mit HNO_3 (D. 1,22) tritt Zerlegung in CO_2 , Oxalsäure, Nitrobenzoesäure u. Benzoesäure ein. — Die Oxydation mit h., alkal. Permanganat ergibt bessere Resultate, es tritt hierbei Zerlegung in 2 Mol. Benzoesäure, 1 Mol. Oxalsäure und 3 Mol. CO_2 ein, daneben entsteht HNO_2 . Vers., das Cyclopentadien zu reduzieren, ergaben weder in alkal., noch saurer Lsg. einheitliche Prodd. Mit Benzochinon konnte kein Reaktionsprod. des Cyclopentadiens erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 68—75. Jan. 1913. [16/11. 1912.] Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Laboratorium.)

STENHORST.

Shigeru Komatsu, Studien über die Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs.

I. Bildung und Zersetzung der quaternären Ammoniumbasen und -salze. Vf. ist seit mehreren Jahren mit der Unters. von Problemen der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs beschäftigt. Im Verlauf dieser Unters. erschien die Abhandlung von J. v. BRAUN: „Über den Zerfall quaternärer Ammoniumhydroxyde“ (LIEBIGS Ann. 382. 1; C. 1911. II. 352) die zwar nicht asymmetrische Verb. betrifft, zum Teil aber auf der Anwendung ähnlicher Methoden beruht, wie sie Vf. benutzte.

I. B. der quaternären Ammoniumverb. vom allgemeinen Typus NabcdX . Isomeriefälle bei den inaktiven asymmetrischen Stickstoffverb., die auf der Anwendung verschiedener Versuchsbedingungen bei ihrer B. beruhen könnten, sind bisher nicht bekannt geworden. Auffallenderweise geben aber verschiedene Autoren in einigen Fällen für dieselbe nach der gleichen Methode dargestellte Verb. verschiedene FF. an. So schm. n. Propylbenzylphenylmethylammoniumjodid u. Isobutylbenzylphenylmethylammoniumjodid nach WEDEKIND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3442; C. 1905. II. 1529) bei 147, bzw. 130—131°, während JONES (Journ. Chem. Soc. London 89. 281; C. 1906. I. 1542) für diese Verb. F. 167, bzw. 148° angibt. Aus n. Propylmethylamin u. Benzyljodid erhielt Vf. die von WEDEKIND und von JONES beschriebenen rhombischen Krystalle des *Methyl-n-propylphenylbenzylammoniumjodids*, die aber nach den Ermittlungen des Vfs. bei 143° schm. Auch der F. des *Methylisobutylbenzylphenylammoniumjodids* stimmt nicht mit dem von WEDEKIND und von JONES angegebenen (F. 124°) überein. Es wurden deshalb durch Einw. verschiedener Alkyljodide auf verschiedene tertiäre Amine eine

Anzahl quaternärer Ammoniumjodide dargestellt u. deren FF. mit den von anderen Autoren angegebenen verglichen. Wurde bei der Darst. der quaternären Ammoniumjodide Alkyljodid oder Benzyljodid verwendet, so wurde das Gemisch mit k. W. gekühlt, wobei die Rk. in 24 Stdn. beendet war. Bei der Verwendung anderer Alkyljodide wurde einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Verwendung von Methyljodid wurde nach Möglichkeit vermieden, da andere Gruppen leicht durch Methyl verdrängt werden können. Ließ sich dessen Anwendung nicht vermeiden, so wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Gemisch stehen gelassen. Die Reaktionsprodd. wurden mit Ä. u. dann mit Aceton gewaschen und dann aus h. A., Essigester oder W. umkrystallisiert. Alle Verbb. der Benzylreihe sind wl. in W., leichter l. sind die der Allylreihe und noch löslicher in W. sind die Verbb. der anderen Reihen. Die FF. wurden im Capillarrohr sowie nach der KUHARA-CHIKASHIGESchen Methode (Amer. Chem. Journ. 23. 230; C. 1900. I. 241) bestimmt. Wenn die quaternären Ammoniumjodide nicht in festem Zustande erhalten werden konnten, wurden sie in die Hydroxyde, diese in die Chloride und dann in die Pt-Doppelsalze übergeführt, die aus h. wss. Lsg. in gelben oder gelbbraunen Nadeln krystallisieren. Die dieselben Radikale enthaltenden quaternären Ammoniumjodide vom Typus $NabcdX$ u. die ihnen entsprechenden Pt-Doppelsalze erwiesen sich in allen Fällen, auch wenn sie nach verschiedenen Methoden dargestellt worden waren, als identisch.

II. Zers. der quaternären Ammoniumhydroxyde durch Hitze. Die aus den Jodiden durch feuchtes Silberoxyd hergestellten quaternären Ammoniumhydroxyde wurden nach der HOFMANNschen Methode (LIEBIGS Ann. 79. 13) durch Erhitzen zers. In einigen Fällen wurden entsprechend den Angaben von CLAUS und HIRZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2785) die Jodide direkt durch Erhitzen mit KOH zers. In Übereinstimmung mit den Angaben v. BRAUNS (l. c.) war die Geschwindigkeit der Zers. beim Erhitzen der Hydroxyde größer in der Benzyl- u. Allylreihe, als in den anderen Reihen. Die bei der Zers. entstehenden tertiären Amine wurden durch ihre Pikrate u. ihre Hydroferrocyanide $(R_1R_2R_3N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$ identifiziert. Es wurde gefunden, daß in der Benzylreihe ausnahmslos die Benzylgruppe abgespalten wird. In der Allylreihe wird bei den Verbb., die zwei kleinere Gruppen enthalten, als die Allylgruppe die letztere abgespalten, dagegen immer die kleinere Gruppe, wenn eines der Radikale, abgesehen von der Phenylgruppe, größer, die andere Gruppe aber kleiner ist, als die Allylgruppe. In den anderen, weder eine Benzyl-, noch eine Allylgruppe enthaltenden Verbb. bleibt die kleinste Gruppe (Methyl) immer am N gebunden. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß die Annahme von CLAUS und HIRZEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2785), daß aus den quaternären Ammoniumhydroxyden immer die schwerste Gruppe abgespalten wird, und daß ihre B. und Zers. umkehrbar seien, nicht zutrifft. Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Art der Zers. der quaternären Ammoniumhydroxyde abhängig ist von dem gegenseitigen Einfluß auf den elektrischen Charakter der an den N gebundenen Alkylgruppen und deren Stellung im Molekül. Allyl- u. Benzylamin sind bedeutend schwächere Basen, als die anderen in Betracht kommenden Amine (Methyl-, Äthyl-, n- und i-Propyl-, Butyl-, Amylamin), deren Basizität nur innerhalb enger Grenzen schwankt.

Experimentelles. [(K.-Ch.) hinter den FF. bedeutet im folgenden KUHARA-CHIKASHIGESche Methode.] *Dimethylanilin*. Pikrat, $C_8H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe, rhombische Nadeln (aus A.), F. 154—155°, 151—152° (K.-Ch.). — $HgCl_2$ -Verbb. Vermischt man eine alkoh. Lsg. von Dimethylanilin mit wss. $HgCl_2$ -Lsg., so scheidet sich eine visköse Substanz aus, die aus einer in Bzl. unl., basischen Verb. und der schon von KLEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1741) beschriebenen, l., basischen Verb., $C_{16}H_{22}N_2OHgCl_2$, besteht. Perlmutterglänzende Schuppen (aus A.). Aus

der Mutterlauge dieser Verb. kristallisiert beim Stehen das Doppelsalz $C_8H_{12}NCl \cdot HgCl_2$, das auch aus $HgCl_2$ u. Dimethylanilinhydrochlorid, sowie durch Einw. von HCl auf die basische Verb. erhalten werden kann. Weiße Nadeln, l. in W., unl. in A., Ä. Ist nicht identisch mit dem von KLEIN (l. c.) dargestellten Doppelsalz.

Methyläthylanilin. Pikrat, $C_9H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7$, kanariengelbe, rhombische Prismen (aus A.), F. 121—122°, 125—126° (K.-Ch.), l. in Bzl., Ä., A. — Hydroferrocyanid, $(C_9H_{13}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, fällt als weißer, kristallinischer Nd. bei Zusatz einer wss. Lsg. von Kaliumferrocyanid zu einer, überschüssige HCl enthaltenden Lsg. des Aminhydrochlorids. — $HgCl_2$ -Verbb. Die basische Verb. $C_{18}H_{26}N_3O \cdot Hg_2Cl_2$ (Schuppen, aus Bzl., l. in Bzl., unl. in W., A.) entsteht neben Doppelsalz bei Zusatz wss. $HgCl_2$ -Lsg. zu alkoh. Aminlsg. Das Doppelsalz $C_9H_{14}N \cdot HgCl_2$ entsteht auch bei Einw. von HCl auf die basische Verb. Farblose Nadeln, l. in W. — *Methylallylanilin.* Pikrat, $C_{10}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (vgl. FOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1410; C. 99. II. 17), F. 81—82°, 83—84° (K.-Ch.), 91—92° (FOCK). — Hydroferrocyanid, $(C_{10}H_{13}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, weißes, kristallinisches Pulver, wl. in W. und A. Wird an der Luft grün. — *Methylpropylanilin.* Pikrat, $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbe Krystalle (aus A.), F. 103—104°, 102—103° (K.-Ch.). — Hydroferrocyanid, $(C_{10}H_{15}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, weißes Krystallpulver, wl. in k. W. und A. — *Methyl-n-butylanilin*, aus äquimolekularen Mengen Methylanilin und n-Butyljodid, gelbes Öl, Kp. 225—230°. — Pikrat, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbe, rhombische Nadeln (aus A.), F. 141—142°, l. in Bzl. u. h. A. — Hydroferrocyanid, $(C_{11}H_{17}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, hellgrünes Krystallpulver, wl. in k. W. und A. — *Methyl-i-butylanilin.* Pikrat, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbe Platten (aus A.), F. 99—100°, 100—101° (K.-Ch.), l. in Bzl. und h. A. — Hydroferrocyanid, $(C_{11}H_{17}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, weißes Krystallpulver, wl. in k. W. und A. — *Methyl-i-amylanilin.* Pikrat, $C_{12}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbe Krystalle (aus A.), F. 93—94°, 94—95° (K.-Ch.), l. in Bzl. und A. — Hydroferrocyanid, $(C_{11}H_{19}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, hellgrünes Krystallpulver, wl. in A. — *Methylbenzylanilin.* Pikrat, $C_{14}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbe, rhombische Prismen (aus A.), F. 101—101,5°, 103—103,5° (K.-Ch.). — Hydroferrocyanid, $(C_{14}H_{15}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, weißes, an der Luft hellgrün werdendes Krystallpulver. Bei Einw. von Cadmiumchlorid auf das Aminhydrochlorid entsteht das Cd-Doppelsalz, $(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot CdCl_2$. Rhombische Prismen (aus A.), l. in W., h. A., unl. in Ä. Bei Einw. von Quecksilberchlorid auf Methylbenzylanilin u. A. entstehen drei Verbb., eine gelbe Substanz, eine basische Verb. und ein Doppelsalz. Erstere kristallisiert aus Benzol in gelben Nadeln, deren Lösung in Benzol bei Einwirkung von Alkohol in die basische Verbindung, bei Einwirkung von HCl in das Doppelsalz übergeht. Einen Monat lang der Luft ausgesetzt, geht es vollkommen in eine aus Bzl. in blauen Nadeln kristallisierende Verb., F. ca. 160°, über. — Basische Verb., $C_{26}H_{30}ON_3Cl_2Hg_2$, weiße, silberglänzende Nadeln (aus A.). — Doppelsalz, $(C_{14}H_{15}NCl)_2 \cdot HgCl_2$, farblose Nadeln (aus h. A.). — *Äthylallylanilin*, Kp.₇₄₂ 220—223°. — Pikrat, $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen, F. 98—99°, 98° (K.-Ch.), l. in Bzl. und A. — Hydroferrocyanid, $(C_{11}H_{15}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, weißes Krystallpulver, l. in A. — *Äthyl-n-propylanilin*, gelbes Öl, Kp.₇₈₂ 223—225°. — Pikrat, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbes Krystallpulver, F. 94—95°, 96—97° (K.-Ch.), l. in Bzl. u. A. — Hydroferrocyanid, $(C_{11}H_{17}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, weißes Krystallpulver, l. in W., unl. in A. — *Äthyl-n-butylanilin*, gelbes Öl, Kp. 235—240°. — Pikrat, $C_{12}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbe, rhombische Prismen (aus A.), F. 89—90°, 90,5° (K.-Ch.), l. in Bzl., h. A. — Hydroferrocyanid, $(C_{12}H_{19}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, weißes Krystallpulver, unl. in A. — *Äthyl-i-butylanilin*, gelbes Öl, Kp.₇₆₀ 225—228°. — Pikrat, $C_{12}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbe Krystalle (aus A.), F. 91—92°, 90—91° (K.-Ch.), l. in Bzl., h. A. — Hydroferrocyanid, $(C_{12}H_{19}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, hellgrünes Krystallpulver, unl. in A. — *Äthyl-i-amylanilin*, gelbes Öl, Kp. 259—261°. — Pikrat,

$C_{13}H_{21}N \cdot C_6H_5O_7N_8$, kanariengelbe, rhombische Prismen (aus A.), F. 103—104°, 104—104,5° (K.-Ch.), l. in Bzl., A. — Hydroferrocyanid, $(C_{13}H_{21}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, hellgrünes Krystallpulver, wl. in A. — *Äthylbenzylanilin*. Pikrat, $C_{15}H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_8$, kanariengelbe, rhombische Prismen (aus A.), F. 110—111°, 111—112° (K.-Ch.). — Hydroferrocyanid, $(C_{15}H_{17}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, hellgrünes Krystallpulver, wl. in W. — Cd-Doppelsalz, $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot CdCl_2$, farblose Nadeln, l. in W., h. A., unl. in Ä. — HgCl₂-Verbb. Basische Verb. $C_{30}H_{34}ON_2Cl_2Hg$, weiße Krystalle, l. in A., Bzl., unl. in W. — Doppelsalz, $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$, weiße Nadeln (aus A.), l. in W., A., unl. in Ä., Bzl. — *Diäthylanilin*, gelbes Öl, Kp.₇₆₇ 208—209°. — Pikrat, $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_5O_7N_8$, kanariengelb, F. 135—136°, l. in h. A.

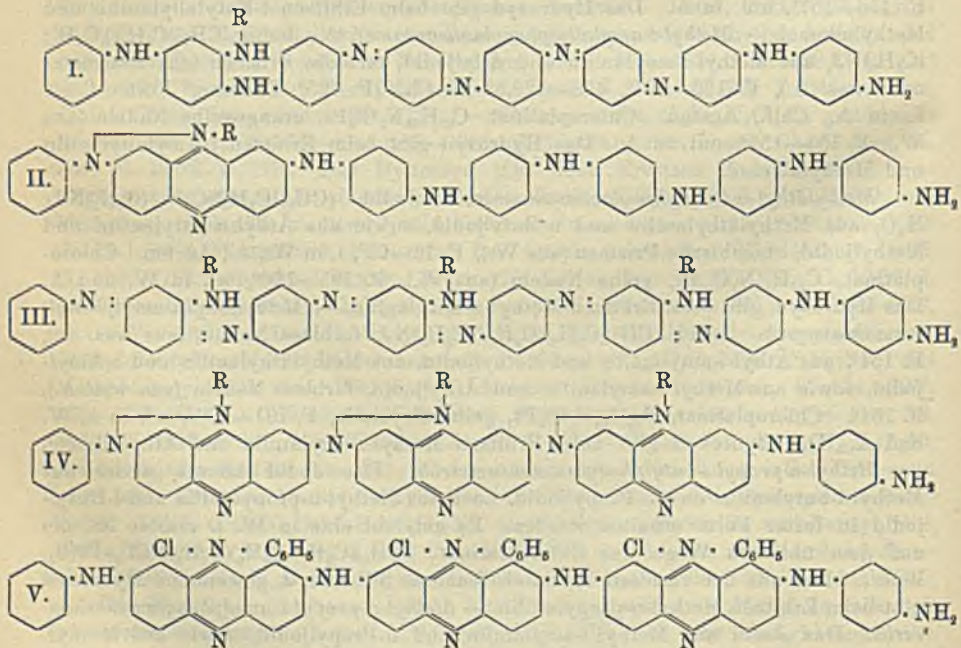
Dimethylbenzylphenylammoniumverbb. Jodid, $(CH_3)_2(C_7H_7)(C_6H_5)NJ$, aus Dimethylanilin u. Benzyljodid, weiße Nadeln (aus A.), F. 141—142°, 142° (K.-Ch.) (F. 165°, JONES, Journ. Chem. Soc. London 83. 1409; C. 1904. I. 438), l. in Aceton, Chlf., h. A. — Chloroplatinat, $C_{30}H_{34}N_2Cl_6Pt$, feine, gelbliche Nadelchen (aus h. W.), F. 163—164°, unl. in A., k. W. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen in wss. Lsg. Dimethylanilin. — *Methyläthylbenzylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_2H_5)(C_7H_7)(C_6H_5)NJ$, aus Methyläthylanilin und Benzyljodid, farblose Nadeln (aus A.), F. 135 bis 136°, 135—135,5° (K.-Ch.) (F. 145—146°, JONES, Journ. Chem. Soc. London 85. 224; C. 1904. I. 938; 143°, FRÖHLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1561; C. 1909. I. 1988), l. in Chlf., h. A. — Chloroplatinat, $C_{33}H_{40}N_2Cl_6Pt$, gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 160,5—161°, wl. in A., k. W. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyläthylanilin. — *Methylallylbenzylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_3H_5)(C_6H_5)(C_7H_7)NJ$, aus Methylallylanilin und Benzyljodid sowie aus Methylbenzylanilin und Allyljodid, farblose, rhombische Prismen (aus A.), F. 128—129°, 129—129,5° (K.-Ch.) (140—142°, WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 518; C. 99. I. 841; JONES, Journ. Chem. Soc. London 86. 1721). — Chloroplatinat, $C_{34}H_{40}N_2Cl_6Pt$, gelbbraune Nadeln (aus W.), F. 133—134° (198—199°, WEDEKIND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 766; C. 1902. I. 719). Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methylallylanilin. — *Methyl-n-propylbenzylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_3H_7)(C_7H_7)(C_6H_5)NJ$, aus Methyl-n-propylanilin u. Benzyljodid, farblose Prismen (aus A.), F. 143°, 139—140° (K.-Ch.) (147°, WEDEKIND, FRÖHLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3442; C. 1905. II. 1529; 167°, JONES, THOMAS, Journ. Chem. Soc. London 89. 281; C. 1906. I. 1542). — Chloroplatinat, $C_{34}H_{44}N_2Cl_6Pt$, gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 159—160°, wl. in W. und A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-n-propylanilin. — *Methyl-i-butylbenzylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_4H_9)(C_7H_7)(C_6H_5)NJ$, aus Methyl-i-butylanilin und Benzyljodid, farblose Prismen (aus A.), F. 124—125°, 125—126° (K.-Ch.) (130—131°, WEDEKIND, FRÖHLICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3935; C. 1906. I. 231; 148°, THOMAS, JONES, l. c.). — Chloroplatinat, $C_{36}H_{48}N_2Cl_6Pt$, bräunlichgelbe Nadeln (aus W.), F. 147—148°, unl. in k. W., A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-i-butylanilin. — *Methyl-n-butylbenzylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_4H_9)(C_7H_7)(C_6H_5)NJ$, aus Methyl-n-butylanilin und Benzyljodid, weiße Nadelchen (aus wss. A.), F. 132—133°, l. in A., Aceton, Chlf., unl. in Ä. — Chloroplatinat, $C_{36}H_{48}N_2Cl_6Pt$, gelbe Nadeln (aus W.), F. 139—140°, unl. in k. W., A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-n-butylanilin. — *Methyl-i-amylobenzylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_6H_{11})(C_7H_7)(C_6H_5)NJ$, aus Methyl-i-amylianilin und Benzyljodid, farblose Nadelchen (aus A.), F. 137—138°, 136,5° (K.-Ch.), (F. 156°, THOMAS, JONES, l. c.). — Chloroplatinat, $C_{38}H_{52}N_2Cl_6Pt$, bräunlichgelbe Nadeln, F. 159—160°, l. in absol. A., wl. in W. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-i-amylianilin. — *Methyldibenzylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_7H_7)_2(C_6H_5)NJ$, aus Methylbenzylanilin und Benzyljodid, F. 105—106° (F. 134—135°, JONES, Journ. Chem. Soc. London 83. 1410; C. 1904. I. 438). Chloroplatinat, $C_{42}H_{44}N_2Cl_6Pt$, bräunlichgelbe Nadeln, F. 131—132°, wl. in W. und A. Das Hydroxyd gibt beim

Erhitzen Methylbenzylanilin. — *Äthyl-n-propylbenzylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(C_2H_5)(C_6H_7)(C_7H_7)(C_6H_5)NJ$, aus Äthyl-n-propylanilin und Benzyljodid, farblose Prismen (aus A.), F. 105—106°, 108—109° (K.-Ch.). Chloroplatinat, $C_{26}H_{48}N_2Cl_6Pt$, bräunlichgelbe Nadeln (aus W.), unl. in A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Äthyl-n-propylanilin.

Dimethylallylphenylammoniumverbb. Jodid, $(CH_3)_2(C_2H_5)(C_6H_5)NJ$, aus Dimethylanilin und Allyljodid, farblose Prismen, F. 84—85°, 85—86° (K.-Ch.), l. in W., A., Aceton, Chlf. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Dimethylanilin. — *Diäthylallylphenylammoniumverb.* Chloroplatinat, $[(C_2H_5)_2(C_2H_5)(C_6H_5)NCl]_2 \cdot PtCl_4$, wurde dargestellt aus dem aus Äthylallylanilin und Äthyljodid, sowie aus Diäthylanilin und Allyljodid gewonnenen Jodid. Gelbe Nadeln (aus W.), F. 158—159°, bezw. 159—160°. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Diäthylanilin. — *Methyl-n-propylallylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_2H_7)(C_2H_5)(C_6H_5)NJ$, aus Methyl-n-propylanilin und Allyljodid, sowie aus Methylallylanilin und n-Propyljodid, farblose Prismen (aus Ä.-A.), F. 119—120°, 119—119,5° (K.-Ch.) (F. 109—111° THOMAS, JONES, l. c.). L. in Aceton, Chlf., A. Chloroplatinat, $C_{26}H_{40}N_2Cl_6Pt$, orangegelbe Nadeln, F. 157—158°, wl. in W. und A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen n-Propylallylanilin und Methylalkohol. — *Methyl-i-butylallylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_4H_9)(C_2H_5)(C_6H_5)NJ$, aus Methyl-i-butylanilin und Allyljodid, farblose Nadeln (aus 50%ig. A. oder Essigester), F. 124°, 121° (K.-Ch.) (F. 143° THOMAS, JONES, l. c.). Chloroplatinat, $C_{28}H_{44}N_2Cl_6Pt$, gelbe Nadeln (aus W.), unl. in A., F. 156—157°, unl. in A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen i-Butylallylanilin und Methylalkohol. — *Methyl-i-amylallylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_5H_{11})(C_2H_5)(C_6H_5)NJ$, aus Methyl-i-amylanilin und Allyljodid, farblose Prismen (aus Essigester oder wss. Ä.), F. 126—127°, 128—128,5° (K.-Ch.) (F. 135° THOMAS, JONES, l. c.). L. in A., Chlf., Aceton. Chloroplatinat, $C_{30}H_{48}N_2Cl_6Pt$, orangegelbe Nadeln (aus W.), F. 154—155°, unl. in A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen i-Amylallylanilin und Methylalkohol.

Methyläthyl-n-butylphenylammoniumverbb. Jodid, $(CH_3)(C_2H_5)(C_4H_9)(C_6H_5)NJ \cdot H_2O$, aus Methyläthylanilin und n-Butyljodid, sowie aus Äthyl-n-butylanilin und Methyljodid, rhombische Prismen (aus W.), F. 72—73°, l. in W., A., Aceton. Chloroplatinat, $C_{28}H_{44}N_2Cl_6Pt$, gelbe Nadeln (aus W.), F. 195—196°, wl. in W. und A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-n-butylanilin. — *Methyläthyl-i-amylphenylammoniumverbb.* Jodid, $(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})(C_6H_5)NJ$, farblose Nadeln (aus wss. A.), F. 154°, aus Äthyl-i-amylanilin und Methyljodid, aus Methyläthylanilin und i-Amyljodid, sowie aus Methyl-i-amylanilin und Äthyljodid, farblose Nadeln (aus wss. A.), F. 154°. Chloroplatinat, $C_{28}H_{48}N_2Cl_6Pt$, gelbe Krystalle, F. 191—192°, wl. in k. W. und A. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-i-amylanilin und Äthylalkohol. — *Methyl-n-propyl-i-butylphenylammoniumverbb.* Das Jodid konnte weder aus Methyl-i-butylanilin und n-Propyljodid, noch aus Methyl-n-propylanilin und i-Butyljodid in fester Form erhalten werden. Es entsteht eine in W. l. viscöse M., die auf dem üblichen Wege das Chloroplatinat, $[(CH_3)(C_2H_7)(C_4H_9)(C_6H_5)NCl]_2 \cdot PtCl_4$, liefert. Das aus der viscösen M. durch feuchtes Silberoxyd gewonnene Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-n-propylanilin. — *Methyl-n-propyl-i-amylphenylammoniumverbb.* Das Jodid aus Methyl-i-amylanilin und n-Propyljodid, sowie aus Methyl-n-propylanilin und i-Amyljodid bildet eine gummöse Masse. Chloroplatinat, $[(CH_3)(C_2H_7)(C_5H_{11})(C_6H_5)NCl]_2 \cdot PtCl_4$, F. 183—183,5°. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-n-propylanilin. — *Methyl-n-butyl-i-amylphenylammoniumverbb.* Jodid, gummöse M. Chloroplatinat, $[(CH_3)(C_4H_9)(C_5H_{11})(C_6H_5)NCl]_2 \cdot PtCl_4$, orangegelbe Nadeln (aus W.), unl. in A., F. 191—192°. Das Hydroxyd gibt beim Erhitzen Methyl-i-amylanilin. (Memoirs of the College of Science und Engineering, Kyoto Imperial University 3. 371—426. Juli 1912; Sep. vom Vf.) ALEXANDER.

Arthur George Green und Salomon Wolff, *Anilinschwarz und seine Zwischenkörper. III.* (II. Journ. Chem. Soc. London 101. 1117; C. 1912. II. 912.) Nach den bisherigen Erfahrungen über die B. des Anilinschwarz muß die Endstufe der Schwarzbildung eine ganz andere Rk. sein als die Emeraldinbildung, und zwar ist für die erstere die Teilnahme der Aminogruppe notwendig. Es hat sich nun herausgestellt, daß Nigranilin, am besten bei geringer H-Konzentration, leicht 1 Mol. Anilin oder ein anderes Amin addiert, was durch die Gewichtszunahme des Nigranilins, den Aminverbrauch und Analyse der Prodd., besonders der Br-haltigen, festgestellt wurde. Diese Prodd., die als Monoarylamino- (I.) oder Monoarylazoniumderivate (II.) aufzufassen sind, sind amorphe, violett-schwarze Basen, die dunkelgrüne Salze bilden; sie können in 80%ig. Eg. durch CrO_3 zu blauen Verb. oxydiert werden, durch Reduktion mit Hydrosulfit oder Phenylhydrazin in farblose Leukoverbb. übergeführt werden. Durch wiederholte Oxydation u. Anilinaddition lassen sich nun im ganzen 3 Mol. Anilin mit 1 Mol. Nigranilin kondensieren, wobei schließlich ein Prod. erhalten wird, das durchaus mit dem auf der Faser hergestellten *Anilinschwarz* identisch ist. Letzteres und seine Analogen sind demnach *Triarylamino-nigraniline* (III.) oder *Triarylazoniumverbb.* (IV.); die Analogie mit der Safraninbildung, die Analysenresultate, der Sauerstoffverbrauch bei den Kondensationen und die Eigenschaften der Farbstoffe wie ihrer Leukoverbb. scheinen jedoch zugunsten von IV. zu sprechen, so daß das wahre unvergrünliche Anilinschwarz ein *Triphenyl-[octaphenazinazoniumsalz]* (V.) sein dürfte.



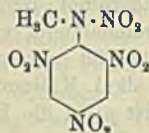
Anilinschwarz ist in 80%ig. Essigsäure ll., kann aber bekanntlich mit diesem Lösungsmittel nicht von der Faser entfernt werden; dieses Verhalten spricht für die Existenz einer Art von Verb. zwischen Faser und Farbstoff. Löst man die Faser in k. konz. H_2SO_4 und fällt den Farbstoff mit W. , so zeigt er nach dem Kochen mit NH_3 dieselben Eigenschaften wie der in Substanz dargestellte Farbstoff. Die vergrünlichen Schwarz enthalten wahrscheinlich die Mono- u. Diphenyl-

szoniumverb. und wohl auch noch Nigranilin. — Bei den Kondensationen treten leicht Nebenrk. ein, die durch die große Oxydationskraft des *Nigranilins* verursacht werden. — Unterbricht man die Oxydation des Anilins zwecks Darst. des *Emeraldins* zu früh oder hält man die Temp. zu niedrig, so erhält man das *blaue Imid* von WILLSTÄTTER, womit bewiesen ist, daß das Imid die normale Zwischenstufe der Emeraldinbildung ist, da seine Oxydation zu Emeraldin bereits früher gezeigt worden ist.

Experimentelles. *Monoarylazoniumverb.* (I. II.), aus Nigranilin beim Verreiben mit einer verd., essigsäuren Lsg. des betreffenden Amins. — *Anilinderivat*, $C_5H_4N_9$. — *p-Toluidinderivat*, $C_{15}H_{15}N_9$. — *o-Toluidinderivat*, $C_{15}H_{15}N_9$. — β -*Naphthylaminderivat*, $C_{55}H_{45}N_9$. — *p-Bromanilinderivat*, $C_5H_4N_9Br$. — *m-Bromanilinderivat*, $C_5H_4N_9Br$. — *Tribromanilinschwarz*, $C_{86}H_{43}N_{11}Br_3$, entsteht aus Nigranilin beim Verreiben mit verd., salzsaurem p-Bromanilin u. darauffolgender dreimaliger Oxydation des Prod. mit CrO_3 in verd. Essigsäure und Kondensation mit p-Bromanilin; das Prod. wird mit wss. NH_3 gekocht, in 80%ig. Essigsäure gel., durch verd. HCl als salzsaures Salz gefällt und dieses durch wss. NH_3 zers.; schwarzer Nd. mit H_2O (?), die Lsg. in 80%ig. Essigsäure ist grünlichblauschwarz, die in H_2SO_4 oder Pyridin dunkelviolett, Hydrosulfit erzeugt eine braune Leukoverb., die an der Luft schnell wieder schwarz wird. — *Anilinschwarz*, $C_{66}H_{45}N_{11}$, wird ebenfalls am besten aus Nigranilin in 4 Stufen hergestellt; ist wahrscheinlich das Monohydrat, schwarzes Pulver; die Lsg. in 80%ig. Essigsäure ist blauschwarz, beim Kochen mit Phenylhydrazin entsteht die leicht oxydable Leukoverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 33—49. 18/1. 1913. [2/12. 1912.] Leeds. Univ. Abt. für Farbenchemie u. Färberei.)

FRANZ.

F. Langenscheidt, *Die Fabrikation des Tetranitromethylanilins*. Zur Darst. des *Tetranitromethylanilins* (Tetritl; Formel nebenstehend) löst man reinstes Dimethylanilin (D.²³ 0,9567, Kp. 190°) unter Kühlung in 10 Tln. konz. H_2SO_4 und trägt die Lsg. in 4,3 Tln. HNO_3 (47° Bt.) zunächst bei 40—44°, schließlich bei ca. 55° ein; dabei wird zunächst der Kern nitriert, dann erfolgt unter heftiger Rk. Oxydation einer Methylgruppe u. Eintritt der vierten Nitrogruppe. Das Rohprod. wird aus sd. reinem Bzl. umkrystallisiert. F. des reinen Prod. 129—130°, E. 127,5—128,2°. Die Verb. ist etwas l. in W. und zeigt schwachen Säurecharakter; nach dem Auskochen von 10 g mit 50 ccm W. entspricht die Acidität des Filtrats 0,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 445—47. 15/11. 1912.) HÖHN.



H. Wichelhaus, *Zur Einwirkung der Aldehyde auf Phenole*. Um die B. von Farbstoffen durch Einw. des in Pflanzen mehrfach nachgewiesenen Formaldehyds (vgl. CURTIUS und FRANZEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1715; C. 1912. II. 523; KLEINSTÜCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2904; C. 1912. II. 1926) auf aus Cellulose entstehende Phenole (vgl. WICHELHAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2925; C. 1910. II. 1961) zu studieren, untersuchte der Vf. zunächst die *Einw. von Trithioformaldehyd auf Phenole*. Bei der Kondensation durch Chlorzink mit β -Naphthol, α - und β -Anthrol, Resorcin, Dioxynaphthalin wurden gelbe Schmelzen erhalten, deren vorläufige Analysen auf die Einwirkung von 1 Mol. CH_2S auf 2 Mol. der Phenole deutet. Durch Anwendung von Aldehyd in Verbindung mit Natriumsulfit ($C_{10}H_8(OH)CH_2SO_3H$, D. R. P. 87335) erhält man mit Kondensationsmitteln kolloidale Prodd. mit Färbekraft (mit Fluorescenz l. in Pyridin, Kresol, Anilin). Die Verb. mit β -Naphthol färbt Wolle hellrosa; bildet lebhaft Lacke mit Al-, Mn- und Zn-Salzen. Die Verb. mit SCHÄFFERS β -Naphtholsulfosäure färbt Seide grau violett.

Verb. mit 2,7-Dioxy-naphthalin, $C_{22}H_{16}O_8$, aus 2,7-Dioxy-naphthalinmethylsulfosäure mittels Chlorzink; blaues Prod. l. in Pyridin, färbt Seide brokatfarben, ihre Nitroderivate färben Wolle und Seide gelb. Konstitution bleibt noch aufzuklären.

Die Rk. verläuft demnach in verschiedener Richtung, je nachdem Formaldehyd oder dessen Natriumsulfiterb. angewendet wird. Entsprechende Verss. mit Acetaldehyd sind im Gange. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 110—12. 18/1. [2/1.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

Wm. Lloyd Evans und Lon Helen Morgan, *Die Herstellung und Oxydation des Styrolenalkohols*. Die Vff. haben Verss. angestellt, den Styrolenalkohol (Phenyl-äthylenglykol) auf verschiedenen Wegen zu oxydieren. Der zu den Verss. verwendete Alkohol wurde aus dem Diacetat hergestellt und dieses aus Styrolbromid und Bleiacetat. Für die *Herst. des Bromids* ist folgende Methode gut geeignet, dieselbe weicht von der von ZINCKE (LIEBIGS Ann. 216. 288) angegebenen ab. 48,5 g (1 Mol.) frisch destilliertes Styrol in 400 cem Ä. werden mit einer Lsg. von 126,8 g Brom in 600 cem Ä. vermischt. Das Bromid wird in fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man die Bromierung im direkten Sonnenlichte vor sich gehen läßt. Das Diacetat erhält man durch Einw. von 1 Mol. des Dibromids auf $1\frac{1}{2}$ Mol. geschmolzenem Bleiacetat in Eg.; nachdem längere Zeit auf 120—125° erwärmt ist, fügt man noch $\frac{1}{2}$ Mol. Bleiacetat hinzu und kocht 2—3 Stdn. weiter. Das Diacetat resultiert als hellgelbes Öl vom Kp.₁₂ 140° und Kp.₁₈ 159,5°. — Styrolenalkohol erhalten die Vff. durch 6-stdg. Kochen einer sehr verd. wss. Lsg. von $1\frac{1}{2}$ Mol. K_2CO_3 und 1 Mol. Diacetat in 90%ig. Ausbeute.

Verhalten gegen Oxydationsmittel. Aus früheren Verss. (Amer. Chem. Journ. 35. 115; C. 1906. I. 1092) folgt, daß Benzoylcarbinol u. Benzoylformaldehyd mit k. $KMnO_4$ ausschließlich zu Benzoesäure oxydiert werden. Mandel- und Benzoylameisensäure sind nicht erhalten. Das gleiche Resultat tritt bei Styrolenalkohol ein. Bei der Oxydation mit k. alkal. $KMnO_4$ geben Benzoylcarbinol, Benzoylformaldehyd und Mandelsäure Benzoylameisensäure, der Styrolenalkohol ergibt auch in diesem Falle Benzoesäure. Würde Mandelaldehyd gebildet werden, so müßte Benzoylameisensäure resultieren. — Bei der Einw. von alkal. Kaliumferricyanid entsteht wiederum Benzoesäure, auch in diesem Falle tritt nicht die Einw. analog dem Benzoylcarbinol und -formaldehyd, die beide zu Mandelsäure oxydiert werden, ein. — Die Einw. von Silberoxyd bei Ggw. von Alkali ergibt eine Oxydation zu Benzoesäure und Ameisensäure, die B. von Benzoylcarbinol ist intermediär anzunehmen. Bei Abwesenheit von Alkali tritt Oxydation zu Benzoesäure und CO_2 ein. — Wird Brom zur Oxydation des Styrolenalkohols verwendet, so werden ca. 40% Benzoylcarbinol neben Benzoesäure und einem noch nicht näher untersuchten Öl gebildet. Die Verss. haben ergeben, daß die B. von Mandelaldehyd als intermediäres Prod. bei keiner Oxydation des Styrolenalkohols eintritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 54—68. Januar 1913. [31/10. 1912.] Columbus, Ohio. Chem. Lab. of Ohio State Univ.)

STEINHORST.

B. Menschutkin, *Über die Verbindungen von Benzaldehyd und Benzonitril mit Antimontrichlorid und Antimontribromid*. In den früheren Arbeiten des Vfs. (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1137; C. 1912. II. 1439 u. früher), welche den Einfluß der substituierten Benzolderivate auf das Vermögen, mit $SbCl_3$ und $SbBr_3$ Molekularverbb. zu bilden, zum Ziel hatten, sind Benzolderivate mit den Gruppen $\cdot COH$ und CN nicht untersucht worden. Mit der vorliegenden Mitteilung wird diese Lücke ausgefüllt und Systeme mit Benzaldehyd und Benzonitril in den Kreis der Unters. gezogen. *Systeme mit Benzaldehyd*. Bei der Best. des Schmelzdiagrammes des Benzaldehyds und Antimonhalogeniden entstanden Schwierigkeiten

dadurch, daß Mischungen mit wenig SbCl_3 nicht krystallisieren wollen, sogar beim Abkühlen in einer Äther-Kohlensäuremischung. Dieses Verhalten des Benzaldehyds wird durch Oxydationsprodd. desselben bedingt. Aus diesem Grunde konnte der Teil des Diagrammes zwischen dem F. des Benzaldehyds und dem ersten eutektischen Punkt nicht genau ermittelt werden. Das System *Benzaldehyd-SbCl₃* bildet eine Molekularverb. $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$, lange Tafeln, F. $43,5^\circ$. Eutektischer Punkt bei 25° und 83% SbCl_3 . Ganz ähnlich verhält sich das System *Benzaldehyd-SbBr₃*, auch hier wird nur eine Molekularverb. gebildet: $\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$, F. $41,5^\circ$, rhombische Tafeln. Eutektischer Punkt: $\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COH} - \text{SbBr}_3$ bei $37,8^\circ$ und $84,4\%$ SbBr_3 . *Systeme mit Benzonitril.* Für die Unters. wurde ein Benzonitril vom F. $-13,2^\circ$ benutzt. *System C₆H₅CN-SbCl₃.* Beim Abkühlen bildet sich nicht immer eine Verb., aber stets, wenn zu der abgekühlten Lsg. ein kleines Stückchen SbCl_3 zugegeben wird. Eine Molekularverb. ist vorhanden: $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, F. $21,5^\circ$, quadratische Tafeln. Zwei eutektische Punkte, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} - \text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, bei -19° und $17,2\%$ SbCl_3 , und bei 15° und $78,9\%$ SbCl_3 . *System C₆H₅CN-SbBr₃.* Die sich hier bildende Molekularverb. krystallisiert gleichfalls erst nach der Zugabe eines Stückchens SbBr_3 von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} - \text{SbBr}_3$, F. 38° , lange Tafeln oder Nadeln. Eutektische Punkte: 1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} - \text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ bei 18° u. $28,7\%$ SbBr_3 , und 2. bei 35° u. $82,5\%$ SbBr_3 . Die Diagramme sind ganz ähnlich u. entsprechen den früher für die anderen Substitutionsprodd. des Bzl. erhaltenen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1929—38. 22/12. 1912. St. Petersburg. Polytechnisches Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

B. Menshutkin, Untersuchung der Systeme aus Chlortoluolen und Nitrotoluolen mit Antimonhalogeniden. (Vgl. vorst. Ref. und früher.) Bei der Einführung der NO_2 -Gruppe und der Halogene in den Benzolkern wird die Fähigkeit desselben, mit Antimonhalogenverbb. molekulare Verbb. zu bilden, bedeutend geschwächt. Vf. untersucht, ob dieselbe Eigenschaft auch bei anderen Benzolderivaten mit einer NO_2 -Gruppe oder Halogenen entwickelt ist. Es konnte erwartet werden, daß die *Chlor- und Nitrotoluole* noch schwieriger Molekularverbb. bilden werden als Chlor- und Nitrobenzol; zugleich konnte der Einfluß der Isomerie erforscht werden. *A. Systeme mit Chlortoluolen und SbX₃.* Die für die Unters. verwendeten m-, o- und p-Chlortoluole besaßen die FF. $-47,8^\circ$, $-36,2^\circ$ und $6,2^\circ$. a) *o-Chlortoluol-SbCl₃.* Bildet eine Verb. $\text{SbCl}_3 \cdot \text{o-Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, lange Tafeln oder Nadeln, F. 3° . Eutektische Punkte bei $-37,5^\circ$ und $6,9\%$ SbCl_3 , und $-0,5^\circ$ und $47,9\%$ SbCl_3 . b) *m-Chlortoluol-SbCl₃.* Die sich hier bildende Molekularverb. ist bedeutend unbeständiger als diejenige des o-Chlortoluols und zers. sich noch unter der Temp. des F. Die Verb. konnte nicht isoliert werden, besitzt aber der Analogie mit o-Chlortoluol nach die Zus. $\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SbCl}_3$. Der eutektische Punkt $\text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 - \text{SbCl}_3 \cdot \text{m-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ liegt sehr tief: -49° und $6,9\%$ SbCl_3 . c) *p-Chlortoluol-SbCl₃.* Unterscheidet sich wesentlich von den beiden vorhergehenden, indem es keine Molekularverb. bildet. Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkt $-7,5^\circ$ und $43,8\%$ SbCl_3 schneiden. Die Systeme aus den isomeren *Chlortoluolen und SbBr₃* bilden keine Molekularverb. und verhalten sich demjenigen aus p-Chlortoluol-SbCl₃ vollständig ähnlich. In den Diagrammen treten nur eutektische Punkte auf, deren Charakteristik die folgende ist: a) $\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 - \text{SbBr}_3$: $-38,5^\circ$ und $10,7\%$ SbBr_3 ; b) $\text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 - \text{SbBr}_3$: -50° und $8,1\%$ SbBr_3 ; c) $\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 - \text{SbBr}_3$: $2,5^\circ$ und $23,3\%$ SbBr_3 . Der Einfluß der Isomerie äußert sich hier dahin, daß o-Chlortoluol mit SbCl_3 eine wohlcharakterisierte Verb. bildet, m-Chlortoluol besitzt eine bedeutend geringere Affinität zu SbCl_3 , und die entsprechende p-Verb. gar keine.

B. Systeme aus Nitrotoluolen und SbX₃. Die FF. der Nitrotoluole waren: p-

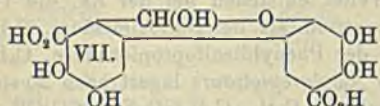
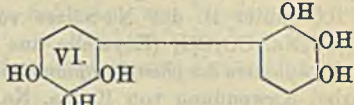
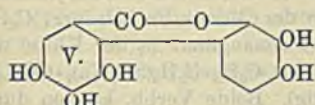
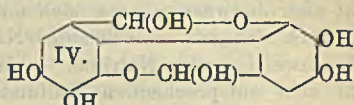
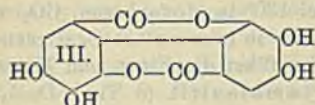
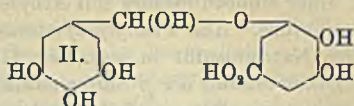
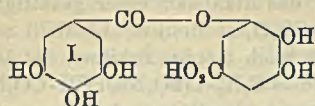
52,5°, m- 16° und o- —8,5°. *o*-Nitrotoluol-SbCl₅ bildet eine Molekularverb. SbCl₅·o-C₆H₄NO₂·CH₃, F. 34,5°, kleine Nadeln. Das Schmelzdiagramm weist zwei eutektische Punkte auf bei —18,5° und 18,5% SbCl₅, sowie 27,5° und 74,6% SbCl₅. *p*-Nitrotoluol-SbCl₅. Die sehr schwer krystallisierende Verb. hat die Zus. p-C₆H₄NO₂·CN₅-SbCl₅, bei 7,5° dissoziiert dieselbe in die Komponenten. Die eutektischen Punkte dieses Systems sind 7,5° und 52,0% SbCl₅, sowie 3° und 68,5% SbCl₅. *m*-Nitrotoluol-SbCl₅. Die sich hier bildende Verb. konnte nicht isoliert werden, da sie aus der Schmelze unter keinen Bedingungen krystallisieren wollte. *o*-Nitrotoluol-SbBr₃ bildet eine Verb. der Zus. SbCl₅·o-NO₂·C₆H₄CH₃, F. 32°, Nadeln. Eutektischer Punkt bei —13,5° und 19,5% SbBr₃, sowie ein Übergangspunkt bei 31° und 70% SbBr₃. *p*-Nitrotoluol-SbBr₃ bildet keine Verb.; das Diagramm besteht aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkt 16° und 67% SbBr₃ schneiden. Analog verhält sich das System *m*-Nitrotoluol-SbBr₃, welches einen eutektischen Punkt —9° und die Zus. 56,8% SbBr₃ aufweist. Die Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzol und Toluol durch Cl oder NO₂ äußert sich durch die B. von Molekularverbb. mit SbX₃ darin, daß die Verbb. unbeständiger werden, wobei das Cl einen stärkeren Einfluß ausübt als die NO₂-Gruppe. Der Einfluß der Isomerie äußert sich gleichfalls in deutlicher Weise. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1939—63. 22/12. 1912. St. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

Thomas Stewart Patterson und Harvey Hngh Montgomerie, *Der Einfluß neutraler Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. Teil II. *Die Umwandlung des Anissynaldoxims in verschiedenen Lösungsmitteln*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 101. 26; C. 1912. I. 1006.) In Ggw. der folgenden neutralen Fl. betrug der Wert von 1000 *k* der Umwandlung des *Anissynaldoxims*, gemessen durch die Änderung der Drehung des d-Weinsäureäthylesters, bei 26°: Wasser 8,26; Methylalkohol 2,07; Äthylalkohol 1,86; n-Propylalkohol 1,69; Isobutylalkohol 0,96; Allylalkohol 1,56; Benzylalkohol 3,14; Benzol 3,13; Toluol 2,33; o-Xylol 2,19; m-Xylol 2,34; p-Xylol 2,44; Mesitylen 2,13; Nitrobenzol 2,94; Anilin 7,64; symm. Tetra-bromäthan 6,39; Diphenylamin 2,64; Pyridin 2,11; Diphenylmethylamin 1,03; Aceton 0,92; Monomethylanilin 0,57; Dimethylanilin 0,32. Diese Zahlen sind unter der Voraussetzung berechnet, daß 1000 *k* in d-Weinsäureester 1,745 beträgt, was jedoch nur eine Annäherung ist, weil dieser Wert von der Reinheit des Esters abhängt u. auch durch einen unbekanntem Katalysator beeinflußt wird; da ferner die polarimetrischen Messungen wegen der kleinen Änderungen nicht genau sein können, so sind alle Konstanten nur als Näherungswerte zu betrachten. Ein Zusammenhang zwischen dem Einfluß einer Fl. auf die Drehung des Weinsäureesters und auf die Geschwindigkeit der Umwandlung des Anissynaldoxims besteht nicht. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2100—05. Nov. 1912. Glasgow. Univ. Organ. Chem. Department.) FRANZ.

H. C. Biddle, *Schmelzpunkt des Äthylgallats*. (Vgl. BIDDLE, KELLEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 918; C. 1912. II. 918.) Weitere Verss. haben zu einem konstanten F. des Äthylgallats geführt. Das Äthylgallat wird zuerst mit einer 1/5-n. KHCO₃-Lsg. geschüttelt und dann des öfteren aus Ä. + PAe. fraktioniert krystallisiert. Es werden lange, farblose Nadeln vom F. 160° erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 96. Januar. Berkeley, Cal. University of California.) STEINHORST.

M. Nierenstein und F. W. Rixon, *Über einige Reduktionsprodukte der Ellagsäure*. Während sich die Digallussäure (I.) leicht zu Leukodigallussäure (II.) reduzieren läßt, haben die Reduktionsverss. bei der *Ellagsäure* (III.) bisher (vgl. LIEBIG'S Ann. 386. 321; C. 1912. I. 1376) nur zur B. von Pentaoxybiphenylmethylid (V.)

geführt. Die Vf. haben jetzt durch Innehaltung bestimmter Temp. auf elektrolytischem Wege folgende Prodd. isolieren können. Bei gewöhnlicher Temp.: *Leukoellagsäure* (IV.), bei 70°: *Pentaoxybiphenylmethylolid* (V.), und bei 110°: 2,3,4,2',3',4'-*Hexaoxydiphenyl* (VI.).



Die Leukoellagsäure ist im Gegensatz zur Ellagsäure („Alizarin gelb in Paste“) farblos und besitzt kein Färbvermögen. In der Ellagsäure fungieren also anscheinend die Gruppen $-\text{CO}-\text{O}-$

in anormaler Weise als Chromophore. Die Leukoellagsäure liefert eine *Leukoellagdicarbonsäure* (VII.), die sich in optisch-aktive Komponenten spalten läßt und auch eine Mesosäure bildet.

Experimenteller Teil. *Leukoellagsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8$ (IV.). Aus Ellagsäure durch elektrolytische Reduktion bei gewöhnlicher Temp. in alkal. Lsg. Farblose Nadeln aus W. F. 294–296° unter Zers., l. in A., unl. in Bzl. FeCl_3 gibt braungrüne, dann schwarze Färbung. Tiefrot l. in Alkali. Reduziert AgNO_3 in der Kälte. — *Hexaacetylleukoellagsäure*, $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_{14} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_6$. Würfel aus A. F. 272–275° unter Zersetzung. — *Hexabenzoylleukoellagsäure*, $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{O}_{14} = \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_6$. Nadeln aus Eg. F. 300–305° unter Zers. Die Leukoellagsäure liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 Ellagsäure. — *r-Leukoellagdicarbonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{12}$ (VII.). Aus Leukoellagsäure mit Tetrachlorkohlenstoff und Kaliumhydroxyd. Zu Warzen verwachsene Nadeln mit Essigester + Bzl. F. 123–124° unter Zers., sl. in E. W., l. in A., unl. in Bzl. Rk. mit FeCl_3 wie bei der Leukoellagsäure. — $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{13}\text{K}_2$. Rhomboeder aus W. — $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{13}\text{Li}_2$. Krystalle aus W. Die Leukoellagdicarbonsäure läßt sich mit Strychnin in die opt.-akt. Komponenten spalten. — *meso-Leukoellagdicarbonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{12}$. Aus der racemischen S. durch Erwärmen mit Strychnin. Kleine, verwachsene Nadeln aus Essigester. F. 143 bis 146° unter Zers., zwl. in W. — *Pentaoxybiphenylmethylolid* (V.). Aus Ellagsäure durch elektrolytische Reduktion bei 70°. Seidenartige Nadelchen. Bei 360° noch nicht geschm. — *Pentabenzoyloxybiphenylmethylolid*, $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_{12} = \text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_7(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_5$. Farblose Schuppen aus A. und Nitrobenzol. F. 260–261°. — 2,3,4,2',3',4'-*Hexaoxydiphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (+ H_2O) (VI.). Aus Ellagsäure durch elektrolytische Reduktion bei 110°. Weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. F. 312–317° unter Zers. Wasserfrei: Über 200° Dunkelfärbung und bei höherer Temp. allmähliches Schmelzen unter Zers. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$. Täfelchen aus A. F. 164°. (LIEBIGS Ann. 394. 249–58. 27/12. [9/10.] 1912; Collegium 1913. 53–59. 1/2. 1913. Bristol. Chem. Inst. d. Univ.)

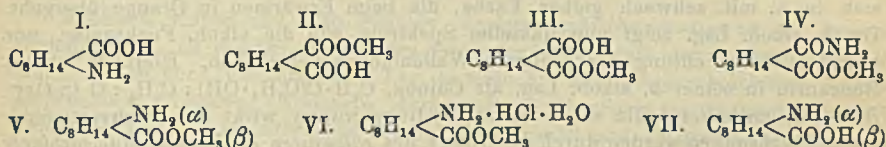
POSNER.

Ed. Lassus, *Über die Fixierung von Alkalibisulfiten durch Salze und Ester von Acetylsäuren*. Man kann an die Salze und Ester der von Acetylsäuren, $R \cdot C : C \cdot CO_2H$, sowohl 1 als auch 2 Mol. neutralem Alkalisulfit anlagern. Durch die Anlagerung verschwindet die dreifache Bindung, und es bildet sich das Alkalisalz einer Monosulfosäure mit Äthylenbindung oder das Alkalisalz einer gesättigten Disulfosäure. Aus *Phenylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2H$, (1 Mol.) u. (1,5 Mol.) neutralem Natriumsulfit in wss. Lsg. (1:3) bildet sich nach 8-stdg. Erhitzen bei 100° das *Dinatriumsalz der β -Sulfozimtsäure*, $Na_2 \cdot C_6H_5 \cdot O_6S = C_6H_5 \cdot C(SO_3Na) : CH \cdot CO_2Na$; Krystalle (aus W.); entfärbt in der Kälte rasch Permanganatlag. und Bromwasser, nicht aber Jodwasser; zers. sich mit konz. HCl bei 130° in *Acetophenon*, CO_2 und SO_2 ; zers. sich mit schmelzendem Natron bei $200-220^\circ$ in benzoesaures, essigsäures und schwefligsaures Natrium. — In analoger Weise führt die Einw. von Kaliumsulfid zum entsprechenden Kaliumsalz. — Natriumbisulfid (8 Tle., D. 1,34) reagiert mit dem *Methylester der Phenylpropionsäure* (1 Tl.) u. 4 Tln. Methylalkohol bei 100° unter B. des Na-Salzes vom Methylester der *Monosulfozimtsäure*, $C_6H_5 \cdot C_2H(SO_3Na) \cdot CO_2CH_3$ (Krystalle aus W.; reduziert Permanganat in der Kälte) und des *Methylesters des phenylpropiondisulfosauren Natriums*, $C_6H_5 \cdot C_2H_2(SO_3Na)_2 \cdot CO_2CH_3$ (hierbei Anwendung von 10 Tln. $NaHSO_3$ notwendig). Beide Verbb. können durch Krystallisation aus W. getrennt werden. Weiter entstehen bei der Rk. die Verseifungsprodukte der beiden Verbb., das Dinatriumsalz der Sulfozimtsäure, $C_6H_5 \cdot C_2H(SO_3Na) \cdot CO_2Na$, und das Trinatriumsalz der Phenylidisulfopropionsäure, $C_6H_5 \cdot C_2H_2(SO_3Na)_2 \cdot CO_2Na$. — Der *Methylester der Amylpropionsäure* lagert nach 30-stdg. Erhitzen 2 Mol. Natriumbisulfid an zum Methylester $C_5H_{11} \cdot C_2H_2(SO_3Na)_2 \cdot CO_2CH_3 + 2H_2O$; die Verseifung desselben mit wss. NaOH führt zum Trinatriumsalz $C_5H_{11} \cdot C_2H_2(SO_3Na)_2 \cdot CO_2Na + 6H_2O$; die daraus mit konz. HCl bei 120° entstehende S. hat die Zus. $C_5H_{11} \cdot C_2H_2(SO_3Na)_2 \cdot CO_2H + 3H_2O$. — Auf analoge Weise wurden noch dargestellt das hexylpropiondisulfosaure Natrium, $C_6H_{13} \cdot C_2H_2(SO_3Na)_2 \cdot CO_2H + 3H_2O$, der Methylester desselben, mit 2 Mol. Krystallwasser, und das Trinatriumsalz, mit 6 Mol. H_2O krystallisierend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 147—49. [13/1.])

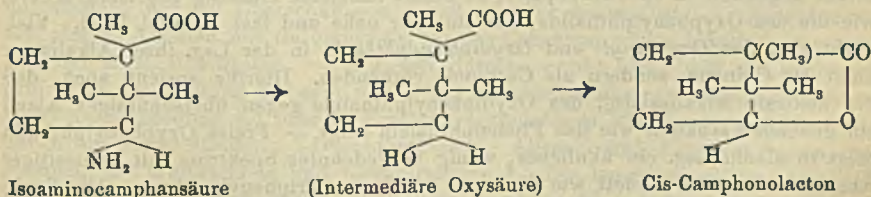
BLOCH.

William A. Noyes und Leonidas R. Littleton, *Molekulare Umlagerungen in den Campherreihen*. Teil XI. *Derivate der Isocamphersäure; Isoaminocamphonansäure und deren Zersetzungsprodukte*. (Teil X. siehe: Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1067; C. 1912. II. 1025.) Vier Aminosäuren der allgemeinen Formel I. leiten sich vom *Campher* ab. Zwei sind *Aminocamphonansäure* u. *Aminodihydrocampholytsäure* (l. c.); die beiden anderen, nämlich *Isoaminocamphonansäure* und *Isoaminodihydrocampholytsäure* sind Derivate der *Isocamphersäure*. Die beiden ersten SS. haben die COOH-Gruppe in tertiärer Stellung. Die beiden anderen sind sekundäre SS. — *Isoaminocamphonansäure* und deren Zersetzungsprodd. sind eingehend untersucht. — *Isocamphersäure*, $C_9H_{14}(COOH)_2$. Das Herstellungsverf. von ASCHAN, sowie NOYES und KNIGHT (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1670; C. 1911. I. 396) wird etwas abgeändert. 75 g d-Camphersäure werden mit 38 ccm Eg. und 5 ccm konz. HCl 10 Std. auf $175-185^\circ$ erhitzt. Das Reaktionsprod. wird mit W. aus dem Robr gespült und die S. durch Auskrystallisieren aus der verd. sauren Lsg. gewonnen. Die S. wird zur Entfernung von nicht in Rk. getretener S. mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes Acetylchlorid geschüttelt und die Isocamphersäure von d-Camphersäureanhydrid mit $NaHCO_3$ getrennt. $[\alpha]_D = -47,6^\circ$ ($10^\circ/1g$. Lsg. in absol. A.) früher (l. c.) war $-47,1^\circ$ gefunden. — *Dimethylester der Isocamphersäure*, $C_9H_{14}(COOCH_3)_2$. Aus dem Gemisch der mit H_2SO_4 gebildeten Ester werden die sauren Ester durch $NaHCO_3$ entfernt. $Kp_{-7} 146^\circ$; Öl. $[\alpha]_D = -63,6^\circ$ ($10^\circ/1g$. Lsg. in absol. A. — *Sekundärer Monomethylester der Isocamphersäure* (II). Aus der Bicarbonatlag. durch

HCl ausfällbar. Aus Lg. und dann Methylalkohol umkrystallisiert F. 89,5–90°. $[\alpha]_D = -58,4^\circ$ (in 10%ig. Lsg. von absol. A.). — *Tertiärer Monomethylester der Isocamphersäure* (III.). 50 g des neutralen Esters werden mit 25 ccm Methylalkohol und 27 ccm NaOH (3 ccm = 1 g) 40 Min. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird der neutrale Ester durch Ä. in Lsg. gebracht u. der saure Ester durch HCl ausgefällt. Sehr viscoses Öl, wird bei -20° hart. $[\alpha]_D = -53,1^\circ$ (in 10%ig. Lsg. von absol. A.). (Sekundär u. tertiär bedeutet in diesem Falle in bezug auf die $-\text{CO}$ -Gruppe, die die Methylgruppe trägt.) — *Methylester des sekundären* (in bezug auf die $-\text{COOCH}_3$ -Gruppe) *Isocamphersäureamids* (IV.). 40 g sekundärer Monomethylester der Isocamphersäure werden im Eisgemisch langsam mit 45 g PCl_5 versetzt. Nach Entfernung der Nebenprodd. wird das Säurechlorid mit NH_3 (D. 0,90) bei -12° behandelt. Rechteckige Platten, F. 126–127°; $[\alpha]_D$ (in 10%ig. alkoh. Lsg.) = $-54,1^\circ$. — *Methylester der Isoaminocamphonansäure* (V.). Durch Behandeln des vorstehenden Methylesters mit NaOBr erhalten. Gelbes, fischiges Öl. — *Hydrochlorid* (VI.). F. 115°. Nach dem Abkühlen der Schmelze und Wiedererwärmen F. 177°. In 10%ig. wss. Lsg. $[\alpha]_D = -32,03^\circ$; in 10%ig. alkoh. Lsg. $[\alpha]_D = -42,03^\circ$. — *Isoaminocamphonansäure* (VII.). Aus dem vorstehenden Hydrochlorid des



Esters durch 37-stdg. Erhitzen mit 10%ig. NaOH-Lsg. In W. sl.; krystallisiert daraus und zeigt einen F. von 320° (korr.) in einem Bad von 280 g H_2SO_4 (konz.) und 120 g K_2SO_4 erhitzt. Durch Extraktion der alkal. Lsg. mit Ä. resultiert etwas unveränderter Monomethylester. Farbloses Öl vom Kp. 239° (korr.). K. unter Zers. bei 230° beginnend. — *Zersetzung der Isocamphonansäure*. Eine Lsg. des Hydrochlorids der Isocamphonansäure wird mit einer 20%ig. Lsg. von NaNO_2 behandelt. Das mit Ä. extrahierte Reaktionsprod. wird zunächst mit Wasserdampf destilliert. Das alkal. gemachte Destillat wird mit Ä. extrahiert. Aus der äth. Lsg. krystallisieren Nadeln vom F. 160–162°. Mit Cis-Camphonolacton vom F. 157° gemischt, tritt keine Erniedrigung des F. ein. $[\alpha]_D$ in 5,4%ig. alkoh. Lsg. = $-16,10^\circ$. NOYES und TAYEAU (Amer. Chem. Journ. 35. 385; C. 1906. II. 27) $[\alpha]_D = +13,87^\circ$; NOYES und POTTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 66; C. 1912. I. 810) $[\alpha]_D^{20} = -22,3^\circ$, F. 165–167°. Die B. dieses Lactons geht folgendermaßen vor sich:



Durch Ätherextraktion wird aus der mit HCl angesäuerten alkal. Lsg. ein hellgelbes Öl erhalten. Es liegt eine ungesättigte S. vor, ohne Zers. bei 60 mm bei 150° siedend. Der Kolbenrückstand der Wasserdampfdestillation wird mit Ä. extrahiert; es wird ein dunkles, nicht krystallisierendes Öl erhalten, welches bei langem Stehen hart wird. Beim Erwärmen auf 160° tritt Verharzung der vorliegenden gesättigten S. ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 75–81. Januar 1913. [20/11. 1912.] Urbana, Illinois. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)

STEINHORST.

Richard Meyer und Otto Fischer, *Spektrographische Studien in der Triphenylmethanreihe*. Für das empirisch gefundene Gesetz, daß nur solche chinoiden Verb. der Triphenylmethanreihe wahren Farbstoffcharakter besitzen, die außer der chromophoren Chinongruppe mindestens eine auxochrome Gruppe in p-Stellung zum Methankohlenstoffatom enthalten, hat BAEYER (LIEBIGS Ann. 354. 163; C. 1907. II. 984) in der Vibrationshypothese eine theoretische Erklärung zu geben versucht. Die Vff. haben mit Rücksicht auf diese Hypothese eine Reihe von spektrographischen Unterss. ausgeführt. Während die früheren Verss. an den Alkalisalzen der Phthaleine und den des Oxyphenyl- und Oxydiphenylphthalids (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1944; C. 1911. II. 455) für die Hypothese zu sprechen schienen, wird sie durch neuere Unterss. nicht bestätigt. — Das *Fuchson*, $(C_6H_5)_2 \cdot C : C_6H_4 : O$, das als Chinon ohne auxochrome Gruppen nur eine einseitige Absorption aufweisen sollte, zeigt in alkoh. Lsg. ein charakteristisches Spektrum von der Art der Phthaleinsalze mit einem größeren Absorptionsstreifen auf der Grenze des sichtbaren und des ultravioletten Teils und einem kleineren im Ultraviolett. Das *Benzaurin*, $C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$, das nach DÖBNER ein Carbinol ist, in seinen rotvioioletten Alkalisalzen aber offenbar in der chinoiden Form vorliegend, löst sich in A. mit schwach gelber Farbe, die beim Erwärmen in Orange übergeht. Die h. alkoh. Lsg. zeigt nun dasselbe Spektrum wie die alkoh. Fuchsonlg., nur etwas in der Richtung der größeren Wellenlängen verschoben. Hiernach ist das Benzaurin in seiner h. alkoh. Lsg. als Chinon, $C_6H \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) : C_6H_4 : O$ (p-Oxyfuchson), enthalten; die auxochrome Hydroxylgruppe wirkt nur farbvertiefend. Diese Folgerungen werden durch die Unterss. des *salzsauren Fuchsonimoniumcarbinols* und des *Döbnerschen Violetts* bestätigt. Beide Farbstoffe, ersterer in h. alkoh. Lsg., zeigen dasselbe Spektrum mit drei Absorptionsstreifen, nur etwas gegeneinander verschoben. — Nach BAYER zeigen das *Benzaurinnatrium* und das *Döbnersche Violett* im sichtbaren Teil im wesentlichen dasselbe Spektrum, das gleiche gilt auch für das Spektrum im Ultraviolett. — Triphenylmethane sollten kein charakteristisches Spektrum aufweisen. Das trifft wohl auch allgemein für das sichtbare Licht zu, nicht aber für das Ultraviolett; denn *p-Oxytriphenylmethan*, *p-Dioxytriphenylmethan* und *salzsaures p-Diaminotriphenylmethan* weisen hier zwei Absorptionsstreifen auf. — Beim Kochen einer durch überschüssiges Alkali entfärbten Lsg. von *Phenolphthalein* tritt die ursprüngliche rote Farbe wieder auf, verschwindet aber beim Abkühlen. Diese Erscheinung beruht auf einen wechselseitigen Übergang des dreibasischen Carbinolsalzes in das zweibasische Chinonsalz. Wird eine farblose Phenolphthaleinalkalislg. durch feste CO_2 bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt u. spektroskopiert, so erhält man eine einseitig begrenzte Kurve, wie die des Oxyphenylphthalids, der sie sehr nahe und fast parallel läuft. Vielleicht sind das *Oxyphenyl-* und *Oxydiphenylphthalid* in der Lsg. ihrer Alkalisalze nicht als Chinone, sondern als Carbinole vorhanden. Hierfür spricht auch, daß die neutrale Alkalisalzlsg. des Oxydiphenylphthalids gegen überschüssiges Alkali ein gleiches Verhalten wie das Phenolphthalein zeigt. — Freies Oxyphenylphthalid zeigt in alkoh. Lsg. ein ähnliches, wenig ausgedehntes Spektrum mit zweiseitiger Absorption im Ultraviolett wie die oben erwähnten Triphenylmethane. Die Spektalkurve des Hydrochinonphthaleins weist, wie früher gefunden, im sichtbaren Teil des Spektrums eine kleine Abweichung von denen der übrigen Phthaleinsalze in Gestalt eines Knicks auf; die alkal., violette *Fluoresceinslg.* besitzt ein Spektrum mit zwei Absorptionsstreifen von der Art des Phenolphthaleins. Bezüglich der Schlußfolgerungen, die sich hieraus für die Konstitution dieser Salze ergeben, muß auf das Original verwiesen werden. — Oxydiphenylphthalid und Phenolphthalein weisen in konz. H_2SO_4 Kurven auf, die ziemlich nahe beieinander verlaufen; jedoch enthält das Spektrum des Phenolphthaleins zwei, das des Oxydiphenylphtha-

leins nur einen Streifen. Auch hat die Kurve des Phenolphthalsins in schwefelsaurer Lsg. mit der seines Alkalisalzes keine Ähnlichkeit. — *Fluoran* u. *Dithiofluoran* weisen in Eg. und A. vollkommen verschiedene Spektren auf; hiernach wird durch den Eintritt des Schwefels in den Lactonring des Fluorans der ganze Charakter des Spektrums geändert. — Die Beobachtungen am Fuchsoniumchlorid im Vergleich mit denen am Benzaurin und dem DÖBNERschen Violett führen zum Schluß, daß zwischen den einfachen Chinonen und den eine auxochrome Gruppe enthaltenden ein grundsätzlicher Unterschied nicht besteht. Vielmehr bestätigt sich die HARTLEYSche Theorie, nach der der eigentliche Farbträger stets der Benzolkern ist. Die Chromophore verschieben die Absorption aus dem kurzwelligen in den langwelligen Teil des Spektrums, und die auxochromen Gruppen verstärken und unterstützen diese Wrkg. der Chromophore. Kurventafeln und experimentelle Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 70—84. 18/1. 1913. [18/11. 1912.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Richard Meyer und Otto Fischer, *Spektrographische Studien in der Anthrachinongruppe*. Es werden die Spektren folgender Oxyderivate des Anthrachinons in alkal. und in konz. schwefelsaurer Lsg. untersucht: *Erythroxyanthrachinon*, *2-Oxyanthrachinon*, *Alizarin*, *Chinizarin*, *Anthrarufin*, *Anthraflavin* (= *Anthraflavinsäure*), *Isoanthraflavin* (= *Isoanthraflavinsäure*), *Anthragallol* und *Purpurin* (Kurventafeln s. im Original). Die beiden Oxyanthrachinone lösen sich in Alkalien mit roter Farbe. Die Spektren ihrer Alkalisalze sind durchaus verschieden. Erythroxyanthrachinon weist nur einen großen Absorptionsstreifen auf, 2-Oxyanthrachinon außer diesem noch zwei kleinere. Alizarin löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, die aber sehr verschieden ist, je nachdem die Lsg. überschüssiges Alkali enthält oder nicht. Dementsprechend zeigt das Alizarinnatrium zwei durchaus verschiedene Spektren. Das der neutralen Lsg. ist dem des 2-Oxyanthrachinons sehr ähnlich und zeigt drei Absorptionsstreifen. Die alkal. Alizarinlsg. hat auch drei Streifen, deren Maxima aber eine andere Lage als die der neutralen Lsg. haben. Chinizarin- und Anthrarufinnatrium zeigen in neutralen Lsgg. nur einen zweiseitig begrenzten Streifen, Chinizarin in alkal. Lsg. hat 2 Streifen. — Anthraflavin und Isoanthraflavin weisen in Alkalilsg. 4 Streifen auf. — Das Spektrum des Purpurins ist dem des Alizarins mit überschüssigem Alkali ähnlich. Anthragallol weist in neutraler Alkalisalzlsg. 3 Streifen auf; es scheint aber noch ein vierter, viel schwächerer aufzutreten, der bei Überschuß von Alkali schärfer hervortritt. — *Naphthazarin* löst sich in Alkalien mit tiefblauer Farbe; das Spektrum seines Alkalisalzes gleicht dem der alkal. Alizarinlsg. — Aus den Unters. ergibt sich, daß die Hydroxylgruppe in der Stellung 2, bzw. 6 u. 7 des Anthrachinonkernes stärker auxochrom wirkt als in Stellung 1,4 oder 5: Erythroxyanthrachinon, Chinizarin u. Anthrarufin haben nur einen Streifen; 2-Oxyanthrachinon, Alizarin und Purpurin haben drei Streifen, und Anthraflavin und Isoanthraflavin 4. Die besondere Wrkg. der in 2, bzw. 3, 6 oder 7 befindlichen Hydroxyle beruht wohl auf der p-Stellung gegen die eine CO-Gruppe. Vermutlich macht sie das Anthrachinon stärker sauer als die in der o- und m-Stellung befindliche Gruppe bei 1,4,5 (oder 8).

Zum Vergleich mit dem Anthrachinon, das nach BALY und STEWART (Journ. Chem. Soc. London 89. 511; C. 1906. I. 1820) zwei Absorptionsstreifen zeigt, wurden die Oxyanthrachinone in konz., schwefelsaurer Lsg. untersucht. Diese weisen das Anthrachinonspektrum in etwas modifizierter Form auf, u. zwar ändert der Eintritt einer m-, bzw. p-ständigen Hydroxylgruppe in das Anthrachinon den Charakter seiner Spektralkurve stärker als in o-Stellung (vgl. dazu die Tafeln im

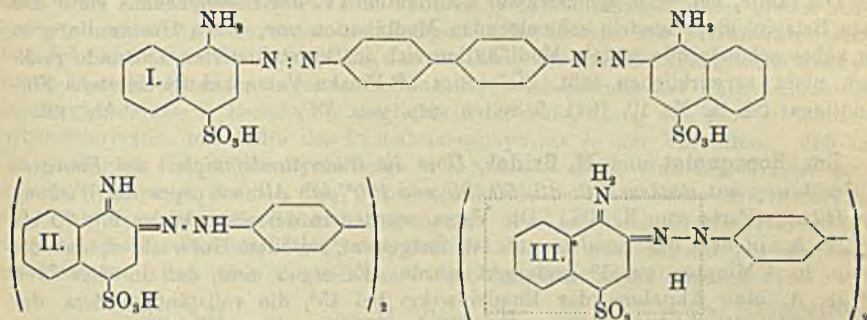
Original). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 85—92. 18/1. 1913. [18/11. 1912.] Braunschweig. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

W. G. Schaposchnikow und Th. Bogojawlenski, *Zur Kenntnis des Kongorots*. I. Experimentelles (von Th. BOGOJAWLENSKI). *Kongorot* (Na-Salz der Benzidindisazonaphthionsäure) krystallisiert beim Versetzen der gesättigten wss. Lsg. mit $\frac{1}{3}$ Vol. A. in roten Krystallen mit grünem Metallglanz, u. Mk. Nadeln. Beim Trocknen an der Luft verschwindet der Metallglanz, und der Farbstoff l. sich dann in W. nicht mehr vollständig auf, wahrscheinlich infolge Einw. der CO_2 . Rasches Trocknen bei 110° bewirkt keine Veränderung des Aussehens und der Löslichkeit; schützt man die rote Lsg. in h. W. beim Erkalten nicht gegen die Einw. der Luft, so wird sie, falls nicht geringe Mengen von Hydroxylionen vorhanden sind, etwas dunkler. Die Löslichkeit des reinen Farbstoffs in k. W. beträgt 9,2 g pro l, in sd. W. 139,15 g pro l; in dest. kohensäurehaltigem W. ist Kongorot nur wl. mit bräunlicher Farbe, dagegen steigt die Löslichkeit stark bei Zusatz von Na_2CO_3 , NaOH etc.; die Löslichkeit des alkalihaltigen technischen Prod. beträgt 35,48 g pro l. — Unter dem Ultramikroskop zeigt die rote Kongolösung keinen Konus. Zusatz von neutralen oder alkal. reagierenden Salzen bewirkt keine merkliche Änderung; durch SS. und saure Salze bilden sich Micellen. — In wss. Lsg. ist Kongorot elektrolytisch dissoziiert; $\mu_\infty = 75,7$; Zusatz von Neutralsalzen oder alkal. reagierenden Salzen setzt die Dissoziation herab, wobei zugleich die Farbe der Lsg. gelblicher, beim Erwärmen wieder röter wird. Anscheinend ist das Kongoion rot, das nicht dissoziierte Molekül gelb. — Als Indicator ist das Kongorot äußerst empfindlich; setzt man etwas Kongolsg. zu einem kohensäurehaltigen W. mit der spez. Leitfähigkeit $4,1 \cdot 10^{-6}$ (18°), so erfolgt noch deutlicher Farbumschlag von Rot nach Dunkelbraun. Dasselbe W. zeigte nach anhaltendem Kochen zur Verjagung der CO_2 die spez. Leitfähigkeit $1,7 \cdot 10^{-6}$; es war also die spez. Leitfähigkeit der $\text{H}_2\text{CO}_3 = 2,5 \cdot 10^{-6}$.

Bei Einw. von SS. auf das rote Farbsalz entsteht nicht, wie SCHIMANSKY annimmt, eine leicht zersetzliche, additionelle Säureverb., sondern die freie Farbsäure, *Kongoblau*, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2$; die rote Farblösung gibt mit HCl einen dunkelblauen Nd., der in W. kolloidal l. ist. Die Partikelchen haben verschiedene Größe und erreichen $100 \mu\mu$; durch SS. und saure Salze erfolgt Koagulation. Beim Durchleiten eines Stroms sammelt sich der blaue Nd. an der Anode. Die Partikelchen sind also negativ geladen die kolloidale Lsg. kann auch durch andauernde Dialyse nicht von Beimengungen befreit werden. — Die Leitfähigkeit des Kongoblaus selbst ist sehr gering; die der kolloidalen Lsg. wird wahrscheinlich durch Beimengungen bedingt. — Die Kongoblaulösung färbt weder Wolle, noch Seide; sorgfältig gereinigte Baumwolle wird rot angefärbt. — Kongoblau entsteht auch aus der Kongorotlsg. durch Einw. sehr schwacher SS., z. B. beim Einleiten von CO_2 zunächst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 60 — 70° , und zwar in diesem Fall in mkr., blauen Nadeln der Zus. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_2$, unl. in W. und A. Sehr feine Kryställchen des Kongoblaus sind fähig, Suspensionen zu bilden. Die Eigenschaften der kristalloiden Suspension und der kolloidalen Lsg. sind sehr ähnlich: Sowohl die kolloidalen Partikelchen als auch die Kryställchen sind negativ geladen, und werden durch SS. und saure Salze ohne Veränderung der Struktur koaguliert; unter dem Ultramikroskop zeigen sowohl kolloidale Lsgg. als auch filtrierte Krystallsuspensionen gut sichtbare BROWNSCHE Bewegung.

II. Theoretisches (von W. SCHAPOSCHNIKOW). Der Zusammenhang zwischen Konstitution der *substantiven Farbstoffe* und ihrem Verhalten gegen SS. wird ausführlich diskutiert. Eine besonders leichte und scharfe Farbenveränderlichkeit ist den substantiven Farbstoffen vom Typus des Kongorots eigen, in welchen die

Sulfogruppen die m-Stellungen zur Azogruppen besitzen; gleichzeitig wird die Veränderlichkeit der Struktur und Färbung durch die p-Stellung der Sulfogruppe zum Auxochrom sehr begünstigt. Zwischen den Chromophoren, Auxochromen, Sulfogruppen etc. bestehen Einflüsse und Anziehungen, die mit den normalen Valenzen nicht identisch zu sein scheinen; Vf. bezeichnet sie als *suspensive Bindungen* und stellt sie durch punktierte Linien dar. Es ergeben sich folgende Leitsätze: Leichte Veränderlichkeit der Farbe der substantiven Tetrazofarbstoffe wird durch Veränderlichkeit ihres intramolekularen Zustandes bedingt. Rote Formen der Amino-, bezw. Oxytetrazofarbstoffe vom Typus des Kongorots entsprechen dem azoiden Zustand des Moleküls, blaue Farben dem chinoiden Zustand. Labilität der Form und deren leichte Umwandlungsfähigkeit in eine andere wird durch Ggw. suspensiver Bindungen und eines beweglichen Wasserstoffs bedingt. Übergang der suspensiven Bindungen in Valenzen ist mit Festlegung des beweg-



lichen H verbunden. Entstehung der suspensiven Bindungen und Vorhandensein der labilen Formen werden durch physikochemische Bedingungen des Mediums hervorgerufen. — Die dem Kongorot gewöhnlich zugeschriebene Struktur (Na-Salz von I.) existiert nur unter Umständen,

die eine Hydrolyse ausschließen, d. h. in Ggw. von neutralen oder alkal. Salzen. In reinem W. zerfällt das Sulfosalz hydrolytisch unter B. der wl., braunen, freien Säure I. Mineralsäuren rufen eine Umlagerung der Bindungen in der Richtung

der chinoiden Struktur II. hervor, die sich im allgemeinen durch noch geringere Stabilität als die azoide Form I. auszeichnet; unter intermediärem Auftreten suspensoider Bindungen (III.) entsteht Kongoblau, für das Formel IV. die wahrscheinlichste ist. (Ztschr. f. Farbenindustrie **11**. 301—5. 15/10. 321—23. 1/11. 337—40. 15/11. 354—57. 1/12. 1912. Kiew. Lab. f. Farb- u. Faserstoffe d. Polytechn. Inst.)

HÖHN.

W. A. Wahl, *Über eine vierte Modifikation des Benzophenons*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London **87**. Serie A. 152—53; C. 1912. II. 1329.) Neben der bei 48° schmelzenden Modifikation des Benzophenons existiert nach ZINCKE noch eine bei 26° schmelzende, die mit III. bezeichnet wird. TAMMANN hat noch eine andere Modifikation II. erhalten, die aus der auf etwa -35° unterkühlten Schmelze entsteht, und deren Schmelzpunkt zwischen 45 und 48° liegen dürfte. Da diese Modifikation II. sich aber immer etwa 3° unterhalb des Schmelzpunktes 48° der Formart I. in diese umwandelt, kann man hier nur den F. der stabilen Form I. beobachten.

Wenn man durch Erwärmen auf etwa 50° geschmolzenes Benzophenon in einem dünnwandigen Glasrohr von etwa 2,5 mm innerem Durchmesser in einem CO₂-Äthergemisch abschreckt, so erhält man ein Glas, das bei -60 bis -65° zerspringt und sphärolithähnliche Gruppen von groben Krystallfasern zeigt, die einer neuen *Benzophenonmodifikation IV.* entsprechen. Beim Herausnehmen des Rohres aus dem Kältegemisch verschwinden die Krystalle. Genauere Unterss. zeigten, daß ihr F. bei -51° liegt.

Aus den Unterss. TAMMANNs über die Krystallisationsgeschwindigkeiten der ersten drei Benzophenonmodifikationen ergibt sich, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Form I. unterhalb -40° so klein ist, daß diese Form sich dann überhaupt nicht mehr bilden kann. Da der F. der Modifikation IV. aber bei -51° liegt, so kann diese Form wohl schmelzen, sich aber nicht in die stabile Modifikation I. umlagern.

Die labile, bei -51° schmelzende Modifikation IV. des Benzophenons stellt das erste Beispiel einer niedrig schmelzenden Modifikation vor, deren Umwandlung in die höher schmelzende stabile Modifikation sich im krystallisierten Zustande praktisch nicht verwirklichen läßt. (Öfversigt af Finska Vetenskabs-Societetens Förhandlingar 54. A. Nr. 10. 1911. 5 Seiten. Sep. vom Vf.) MEYER.

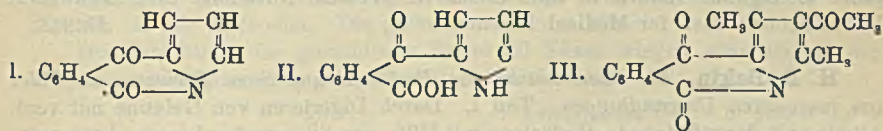
Em. Bourquelot und M. Bridel, *Über die Widerstandsfähigkeit des Emulsins in Berührung mit starkem (70, 80, 90, 95 und 100%ig.) Alkohol gegen die Wirkung der Hitze.* (Forts. von S. 708.) Die Verss. wurden in derselben Weise mit 70 bis 95%ig. A., in dem das Emulsin unl. ist, fortgesetzt, mit dem Unterschied, daß die Temp. in 4 Minuten um 1° gesteigert wurde. Es ergab sich, daß in Ggw. von 70%ig. A. eine Abnahme der Emulsinwrkg. bei 45°, die vollständige Zers. des Enzyms bei 60° eintritt. In Ggw. von 80 oder 90%ig. A. beginnt sich die Emulsinwrkg. bei 50° abzuschwächen; die vollständige Zers. ist im ersteren Falle bei 60°, im letzteren Falle erst oberhalb 65° erreicht. In Ggw. von 95%ig. A. ist eine Temp. von 55° noch ohne Einfluß auf die Enzymwrkg., und bei 70° ist 4 Min. langes Erhitzen notwendig, um die vollständige Zers. herbeizuführen. Absol. A. vermag das Emulsin selbst in der Siedehitze bei 2 Min. langer Einw. nicht zu zerstören, ja nicht einmal in seiner Wirksamkeit wesentlich zu beeinträchtigen. Zum Sterilisieren der Pflanzen sollte man daher keinen zu starken A., am besten 60%ig., benutzen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 65-67. 16/1.) DÜSTERBEHN.

Vinzenz Arnold, *Über Darstellung von Hämatoporphyrin aus Kohlenoxydblut.* Die Verunreinigung des nach MULDER u. HOPPE-SEYLER durch Einw. von H₂SO₄ auf Blut oder Blutfarbstoff erhaltenen Hämatoporphyrins durch braun gefärbte Prodd. läßt sich vermeiden, wenn der Sauerstoff des Blutes vorher vollständig verdrängt wird, was am besten durch vollständige Sättigung von defibriniertem menschlichen Blut mit *Kohlenoxyd* oder *Leuchtgas* geschieht. Man erhält eine klare kirschrote Lsg., die bei Verd. rosaviolett wird. Aus der Lsg. in konz. H₂SO₄ wird das Hämatoporphyrin durch Eingießen in W. in ziemlich derten, roten Flocken erhalten. Aus Blut, aus dem der Sauerstoff durch *Wasserstoff* verdrängt ist, wird ebenfalls eine Hämatoporphyrinlsg. von kirschroter Farbe erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 273-75. 25/11. [6/12.] 1912. Lemberg. Abteilung für Infektionskrankheiten d. allg. Krankhauses.) FÖRSTER.

K. Bürker, *Zur Nomenklatur der Blutfarbstoffderivate.* Mit Bezug auf den Vorschlag ABDERHALDENS (Ztschr. f. physiol. Chem. 78. 159; C. 1912. II. 519) empfiehlt Vf., wie jener den Namen Hämatin durch *Oxyhämatin* zu ersetzen; für das Reduktionsprodukt des Hämatins, das Hämochromogen, bringt er jedoch den

Namen *reduziertes Hämatin* in Vorschlag. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 346. 25/11. [23/10.] 1912. Tübingen.)
FÖRSTER.

Hans Fischer und Fr. Krollpfeiffer, *Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf einige Pyrrolderivate*. Durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf substituierte Pyrrole mit einer in α -Stellung befindlichen freien CH-Gruppe wurden prachtvoll krystallisierende, sehr beständige Körper, die *Pyrrolenphthalide* (I.), erhalten, die nach dem Typus der von CIAMICIAN u. DENNSTEDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2957) dargestellten Reaktionsprodukte zwischen Phthalsäureanhydrid und Pyrrol aufgebaut sind. Durch Alkali werden sie in die zugehörigen, freien *Pyrrylphenylketoncarbonsäuren* (II.) zerlegt. Während die Reaktion im allgemeinen unter einfacher Wasserabspaltung vor sich geht, verlaufen beim Pyrrol und Dimethylpyrrol wahrscheinlich gleichzeitig kompliziertere Polymerisationsprozesse. Durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf Tetramethylpyrrol entsteht unter glatter Abspaltung (wahrscheinlich einer α -ständigen) CH_3 -Gruppe ein *Trimethylpyrrolenphthalid*. Mit dieser Rk. ist der Weg für die Darst. der schwer zugänglichen trialkylierten Pyrrole mit einer freien α -Stellung durch Abspaltung der Phthalsäureester gegeben, andererseits besteht die Möglichkeit der Aufspaltung von Blut- u. Gallenfarbstoffderivaten mit Hilfe des Phthalsäureanhydrids in der Vermutung, daß in den genannten Farbstoffen Pyrrolkerne in α -Stellung durch eine CH_2 -Gruppe miteinander verknüpft sind. — Die Pyrrolenphthalide sind besonders zur Isolierung von Pyrrolderivaten aus Gemischen geeignet. Aus sirupöser Phonopyrrolcarbonsäure wurde das Phthalid der Phonopyrrolcarbonsäure erhalten, entsprechend wie mit Pikrinsäure aus dem Gemisch das Pikrat derselben Säure erhalten wird.



Experimenteller Teil. *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrolenphthalid* (III.), durch 5-stünd. Erhitzen von 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol, Phthalsäureanhydrid und Eg. im zugeschmolzenen Rohr auf 180—190°; schwach gelb gefärbte Nadeln aus A.; F. 183°; swl. in h. A. und Ä.; leichter l. in Eg.; die alkoh. Lsg. reagiert neutral; reagiert mit Dimethylaminobenzaldehyd erst nach Kochen mit NaOH. Durch Kochen mit 5%ig. KOH bis zur Lsg. und Ansäuern der filtrierten Lsg. entsteht voluminöse, weiße Fällung der freien S.; farblose Nadelchen aus A. und viel W.; F. 176—178°; löst sich in Na_2CO_3 unter CO_2 -Entw. *Kryptopyrrolphthalid*, analog erhalten, zeisig-gelbe Nadeln aus A.; F. 169°; reagiert erst nach vorhergegangener Spaltung mit Dimethylaminobenzaldehyd. Die durch Aufspalten mit NaOH u. Fällen mit HCl erhaltene freie S. schm. bei 195° unter Zers. — *Phonopyrrolcarbonsäurephthalid*, analog erhalten, schwach gelb gefärbte Nadelchen aus A.; schm. bei 225—226°; gibt Aldehydrk. erst nach Aufspaltung mit Alkali; durch Erhitzen auf 250—260° wird keine Kohlensäure abgespalten. — *Trimethylpyrrolenphthalid*, durch 5-stünd. Erhitzen von Tetramethylpyrrol, Phthalsäureanhydrid und Eg. im Einschlußrohr auf 180—190°; gelbe, derbe Prismen aus A.; schm. bei 205°; gibt die Aldehydrk. erst nach Aufspaltung mit Alkali. Durch 1-stünd. Erhitzen der alkal. Lsg. des Phthalids mit überschüssiger, 5%ig. KOH wird die freie S. erhalten; derbe Prismen aus 20%ig. A., schm. bei 204° unter Zers. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 266—72. 25/11. [5/10.] 1912.)
FÖRSTER.

Francis Howard Carr, *Die Oxydation des Aconitins*. (Vgl. SCHULZE, Arch. der Pharm. 244. 165: C. 1906. II. 128.) Läßt man *Aconitinpermanganat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{O}_{11}\text{N}$.

HMnO_4 , rote Prismen, ll. in Eg., wl. in W. (ca. 1 : 5000), mehrere Tage bei 40° mit 15%ig. H_2SO_4 (ca. 1 ccm auf 1 g Aconitin) stehen, so entsteht eine neue Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_9\text{N}$, die *Oxonitin* genannt wird, neben 1 Mol. Acetaldehyd. Oxonitin bildet weiße Prismen aus einem Gemisch von Chlf., Methylalkohol und Ä., F. 276—277° (Zers.), unl. in Ä., Bzl., W., wl. in A., 100 ccm Chlf. lösen bei 18° 0,78 g, 100 ccm Eg. lösen bei 12° 0,48 g, 100 ccm Pyridin lösen bei gewöhnlicher Temp. 1,7 g, ist neutral und gesättigt, enthält 3 Methoxyl, kein Hydroxyl oder Carbonyl, reagiert nicht mit CH_3J , spaltet beim Schmelzen Essigsäure ab; bei der Hydrolyse wird 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Benzoesäure abgespalten; wird die Hydrolyse mit alkoh. NaOH ausgeführt, so entsteht eine neutrale Substanz, Warzen aus A. + Ä. + PAe., F. 82°, ll. in W.; die Hydrolyse mit rauchender HCl ergibt eine Base, Krystalle aus A. + Ä., F. 265° (Zers.), unl. in W., l. in A., Ä., PAe., Bzl. Nimmt man an, daß die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe des Aconitins bei der Oxydation unverändert geblieben ist, so kann man dem Oxonitin die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$ geben. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2241—48. Nov. 1912.) FRANZ.

P. A. Levene und F. J. Birchard, *Die bei partieller Hydrolyse von Proteinen sich ergebende Kyrinfraktion*. Nach der SIEGFRIEDSchen Methode dargestelltes *Kyrinsulfat* ließ sich durch Behandlung mit Ag-Sulfat und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in zwei Fraktionen zerlegen. Die eine erwies sich als annähernd reines *Arginylglutaminsäurepeptid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_5$; die andere scheint ein aus Lysin, Prolin, Glykokoll u. Alanin zusammengesetztes Peptid zu sein. Erstgenanntes Peptid lieferte ein Sulfat von der Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_5\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ und gab bei der Hydrolyse mittels H_2SO_4 Glutaminsäure u. Arginin. (Journ. of Biol. Chem. 13. 277—89. November 1912. New York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) HENLE.

H. D. Dakin, *Die Racemisation von Proteinen und ihren Derivaten als Folge von tautomeren Umwandlungen*. Teil I. Durch Digerieren von Gelatine mit verd. Alkali und darauffolgende Hydrolyse mit Hilfe von SS. wurden Leucin, Asparaginsäure, Arginin, Histidin und Phenylalanin in der inaktiven Form, dagegen Prolin, Glutaminsäure, Lysin und ein Teil des Alanins in der aktiven Form erhalten. Da eine Racemisation von Eiweißkörpern bei niedriger Temp. vermutlich nur dann erfolgen kann, wenn sie die der tautomeren Umwandlung:



fähige Gruppe $-\text{CH}\cdot\text{CO}-$ enthalten, so wird man bei weiterer Unters. aus dem optischen Verhalten der bei Einw. von Alkali auf Eiweißkörper resultierenden Aminosäuren vermutlich Schlüsse auf deren Konstitution ziehen können. (Journ. of Biol. Chem. 13. 357—62. Dez. 1912. New York. HERTER Lab.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Edward B. Weidlein, *Epinephrin von Walfischen*. Eine experimentelle Unters. über die wirksamen Bestandteile der Nebennieren von Tiefseemammalen, besonders von Walfischen. Zur Herst. des Untersuchungsmaterials wurden die mit Chlf. konservierten Nebennieren ausgepreßt, der Preßsaft mit 50%ig. Essigsäure angesäuert u. 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck stark konz. u. durch Zusatz von NH_3 das Epinephrin ausgefällt. Eine andere Methode zur Herst. ist folgende: 1000 g fein zerkleinerte Nebennieren werden unter beständigem Schütteln allmählich mit einer Mischung von 500 ccm absol. A., 50 ccm Chlf. und 25 ccm Eg. versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abpressen wird die Lsg. mit 25 ccm 50%ig. Essigsäure versetzt, die Eiweißstoffe durch Erhitzen

auf dem Wasserbade koaguliert, das Filtrat unter vermindertem Druck auf 60 cm eingengt, das Epinephrin mit wss. NH_3 gefällt, der Nd. mit W., absol. A. und Ä. gewaschen und getrocknet: Ausbeute 2,1103 g. Durch abermaliges Ausziehen des ersten Rückstandes konnten noch 0,36 g Rohepinephrin gewonnen werden. Zur Reinigung wurden ca. 2,0 g in 20 cm 25^o/_{ig} Essigsäure, die 1 cm Na-Sulfit enthielt, gel., und das Filtrat mit NH_3 gefällt. Das Reinepinephrin bildete einen weißen, flockigen Nd., seine Lsg. färbt sich mit FeCl_3 grün (die Färbung geht beim Stehen an der Luft in Rosa über), dunkelrot mit Jod. Ammoniakalische Ag-Lsg. und FEHLINGSche Lsg. werden reduziert. $[\alpha]_D^{25} = -52,00^\circ$, F. 212°. — In mehreren graphischen Tafeln wird die Wrkg. des Präparates auf dem Blutdruck gezeigt, in 7 Tabellen finden sich vergleichende Bestst. mit anderen Nebennierenpräparaten des Handels. Dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. Jod konnte im Epinephrin nicht nachgewiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 636—45. September [12/6.] 1912. Lawrence. Abt. für industr. Unterss. der Kansas-Univ.) GRIMME.

D. Holde und G. Meyerheim, *Über das Öl der Plukenetia conophora*. Im Anschluß an die Mitteilung von KRAUSE über dieses Öl (Tropenpflanzer 1909. 281) wurden im Kgl. Materialprüfungsamte eingehendere Verss. angestellt (vgl. Tropenpflanzer 1912. Nr. 5), wobei das Urteil von KRAUSE über die voraussichtliche Verwendungsfähigkeit des Öls bestätigt werden konnte. Die beobachteten Abweichungen gegenüber den von KRAUSE ermittelten Werten sind ohne Zweifel auf die Verschiedenheit der in verschiedenen Jahren geernteten Früchte zurückzuführen, zum Teil auf verschiedene Handhabung, z. B. bei der Best. der Jodzahl und des E., der Methoden. Die gefundenen Werte sind:

Die Extraktion der gemahlene Nüsse (20 Nüsse wiegen etwa 65,5 g) ergab 59% eines leichtflüssigen, goldgelben Öles von Leinölgeruch.

	extrahiertes Öl	k. gepreßtes Öl
D. ¹⁵	0,9360	0,9357
Polarisation $[\alpha]_D$	—0,4	
Brechungsexponent bei 15°.	1,4835	1,4843
Viscosität des Öles bei 20°.	5,61	6,53
Spez. Zähigkeit (ENGLER, W. von 0° = 1).	20,72	24,28
Verhalten in der Kälte	—15° klar flüssig	
Verhalten in der Kälte	—21° schwach trübe, dünnsalbig	
Verseifungszahl	191	—
Jodzahl nach HÜBL-WALLER	195	200
Jodzahl nach WIJS	204	—
REICHERT-MEISZLSche Zahl	0,5—1,0	—
POLENSKESche Zahl	0,2—0,3	—

Die MORAWSKISche Probe ergab eine Rotbraunfärbung, beim Schütteln mit dem Öl wird H_2SO_4 , D. 1,53, bräunlichgelb, H_2SO_4 , D. 1,62, gelbbraun gefärbt. Ein Tropfen Öl (extrahiert), auf einer Glasplatte 5 × 10 cm verstrichen, war bei Zimmerwärme nach 2 Tagen ölig, nach 3 Tagen teilweise eingetrocknet klebrig, nach 4 Tagen eingetrocknet, nicht klebrig. Bei 50° war das Öl nach 18 Stdn. eingetrocknet, nicht klebrig. Ein durch Kochen von Plukenetiaöl mit 3% Bleimangansikkativ auf 150—180° hergestellter Firnis ist bei Zimmerwärme in 18 Stdn. eingetrocknet, nicht klebrig. Die aus dem extrahierten Öl abgeschiedenen hellgelben, öligen Fettsäuren schm. in ihrer Hauptmenge bei 25°, zu sehr geringem Teile erst bei 28°, VZ. 204, Jodzahl nach HÜBL-WALLER 199. Zwischen Plukenetiaöl und bestem russischen Leinöl bestehen anscheinend nur geringe Unterschiede. (Vortrag

auf dem S. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu New York; Chem.-Ztg. 36. 1075. 19/9. 1912; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 302—3. Dezbr. 1912. Kgl. Materialprüfungsanstalt in Berlin-Lichterfelde.) ROTH-Cöthen.

R. J. Anderson, *Die organische Phosphorsäureverbindung des Baumwollsamensmehls*. Durch Extraktion von Baumwollsamensmehl mit 0,2%ig. HCl u. Behandlung des Prod. mit Ba(OH)₂ wurden ein Ba-Salz von der Zus. Ba₄C₆H₁₆O₂₇P₆ und ein solches von der Zus. Ba₃C₆H₁₆O₂₇P₆, anscheinend das Tetra- und Tri-Ba-Salz der Phytinsäure erhalten (vgl. Journ. of Biol. Chem. 11. 471; 12. 97; C. 1912. II. 504. 825). Beim Erhitzen der Ba-Salze mit $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄ auf 160° resultierte Inosit. (Journ. of Biol. Chem. 13. 311—23. Dezember 1912. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Diastase*. I. Mitteilung. Es wurde versucht, durch Einw. bestimmter Reagenzien gewisse kleinere Atomgruppen in der Weise chemisch zu binden oder zu zerstören, daß die Fermentwirkung geschädigt oder aufgehoben wird, weiterhin wurde versucht, die angegriffene Atomgruppe und damit die Wirksamkeit des geschädigten Fermentes wieder herzustellen. Um hydrolytische Vorgänge vollständig auszuschließen, ließ man gasförmige Reagenzien in völlig trockenem Zustande auf die sorgfältigst getrockneten Fermentpräparate einwirken. Es gelang allgemein, die Wrkg. eines Fermentes durch die Einw. eines bestimmten Gases vollständig zu vernichten u. durch Einw. eines anderen geeigneten Gases vollkommen wieder herzustellen. Die zu den Versuchen benutzten Diastasepräparate enthielten größere Mengen Milchzucker, von dem ein Teil befreit wurde. Die ungereinigten Präparate enthielten 2,97—3,03% Asche, 4,56—4,44% Stickstoff; 0,45—0,34% waren als Amidstickstoff vorhanden. Die durch doppeltes Lösen in W. und Ausfällung mit viel A. gereinigten Präparate enthielten 3,55% Asche, 5,62% Stickstoff, davon 0,40% als Amidstickstoff. Gegen Lackmus reagierten alle Präparate neutral, gegen Phenolphthalein sauer.

Bei Behandlung mit trockenem HCl nehmen die Präparate ungefähr 6 bis 9 Gewichtsproz. HCl auf, wobei sie nur wenig dunkler werden. Durch Evakuieren vormag man dem Ferment das Salzsäuregas wieder zu entziehen, wodurch es seine Wirksamkeit wieder erhält. Bei der Evakuierung folgt auf eine rasche Gewichtsabnahme in den ersten 3 Tagen ein langsamer, aber stetiger Gewichtsrückgang; nach 20 Tagen ist insgesamt erst die Hälfte der aufgenommenen HCl abgegeben. Während die großen Unterschiede in der Menge der aufgenommenen HCl für das Mitwirken einer physikalischen Adsorption sprechen, deutet die Menge und die langsame Abgabe der HCl auf die B. einer lockeren chemischen Verbindung. Für eine solche kommt zunächst säureamidartig gebundener Stickstoff (—CO—NH—) in Frage. Derartig gebunden wird diejenige Menge HCl angesehen, die in den ersten 3 Tagen durch Evakuierung ausgetrieben wird. Wenn man zu dieser Menge den Anteil hinzuzählt, der durch Amidstickstoff u. durch anorganische Stoffe gebunden zu werden vermag, so verbleibt ein bedeutender Rest, der von anderen als den aufgezählten Atomgruppen gebunden sein muß. Unter diesen anderen, HCl bindenden Atomgruppen befindet sich wenigstens eine, die für die Fermentwrkg. notwendig ist.

Die Zunahme der Acidität der mit HCl behandelten Diastasepräparate ist geringer, als der Menge der aufgenommenen HCl entspricht. Dies deutet darauf hin, daß nicht die gesamte HCl als Säure durch basische Atomgruppen gebunden ist. Durch Formoltitrierung u. Best. des Amidstickstoffs nach VAN SLYKE wurde festgestellt, daß eine tiefgreifende hydrolytische Spaltung der eiweißartigen Stoffe der Diastasepräparate bei der Einw. von HCl stattgefunden hat. Die diastatische Wrkg.

der mit HCl behandelten u. ausgepumpten Diastasepräparate erreicht nicht mehr denselben Grad, den sie vor der Einw. der HCl besaß. Durch Kontrollproben wurde festgestellt, daß wss. HCl die diastatische Wrkg. der Präparate schädigt, um so stärker, je konzentrierter sie ist, ferner, daß das gereinigte, milchzuckerfreie Präparat mehr geschädigt wird, als das milchzuckerhaltige. Im übrigen werden die gereinigten, milchzuckerfreien Präparate mehr in ihrer Wrkg. beeinträchtigt, wenn sie nach trockener Sättigung mit HCl u. nachherigem Auspumpen einen bestimmten HCl-Gehalt aufweisen, als wenn ihnen dieselbe Menge HCl in Form wss. Salzsäure zugeführt wird. Da zur Prüfung der diastatischen Wirkung der mit HCl behandelten Präparate die wss. Lsg. mit Lauge neutralisiert war, wurde damit jede Bindung basischer Atomgruppen an HCl als Säure gelöster und physikalisch adsorbierter HCl unschädlich gemacht. Hieraus folgt wiederum, daß die nach der Neutralisation beobachtete Schädigung oder Aufhebung der diastatischen Wrkg. auf anderweitige Festlegung oder Schädigung einer oder mehrerer Atomgruppen zurückzuführen ist. Aus den Unterss. geht hervor, daß zur diastatischen Wrkg. eine oder mehrere Atomgruppen nötig sind, welche HCl chemisch binden, aber nicht infolge einer basischen Eigenschaft und nicht in Form einer Ionenrk., und welche den gebundenen HCl im Vakuum wieder abgeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 276—325. 25/11. [11/10.] 1912.)

FÖRSTER.

Theodor Panzer, *Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Invertase*. II. Mitteilung (vgl. vorst. Ref.). Die Verss. wurden in derselben Weise angestellt wie jene mit Diastase mit Ausnahme der Abänderungen, die durch die andere Wirkungsweise der Invertase bedingt sind. Das Invertasepräparat nimmt noch größere Mengen HCl auf als die Diastasepräparate. Im Vakuum gibt es einen großen Teil derselben wieder ab, erlangt aber dadurch seine Wirksamkeit nicht wieder. Die verwandten Invertasepräparate enthielten 22,21% Asche, 5,57% Stickstoff, davon waren 2,30% Amidstickstoff und 3,17% als formitrierbarer Stickstoff vorhanden. Sie nahmen beim Überleiten von trockenem HCl 16—25 Gew.-% des Gases auf. Unter der Annahme, daß unter geeigneten Umständen jedes N-Atom 1 Mol. HCl binden kann, findet man bei der Invertase größere Mengen HCl aufgenommen als berechnet, während bei der Diastase das Umgekehrte der Fall war. Beim Auspumpen geht in den ersten Tagen die Abgabe der HCl sehr rasch vor sich, um dann langsam u. in bestimmten Grenzen gleichmäßig zu werden. Aus der Best. der Acidität der ausgepumpten Präparate läßt sich die Existenz einer Gruppe, die in anderer Weise denn als Ionenrk. HCl binden würde, nicht ersehen. Der formitrierbare N und der Amido-N der ausgepumpten Präparate ist kleiner als der der unveränderten. Dies deutet auf eine Anhydridbildung, indem freie Carboxylgruppen unter Einw. von HCl mit freien Aminogruppen säureamidartige Bindungen unter Wasserabspaltung eingegangen sind. Aus den Unterss. folgt, daß die Vernichtung der Fermentwirkung durch gasförmige HCl bei der Invertase auf anderen chemischen Prozessen beruht als bei der Diastase, und weiter, daß die chemische Konstitution des wirksamen Anteils der Invertase eine andere ist als die des wirksamen Anteils der Diastase. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 377—90. 30/11. [18/10.] 1912.)

FÖRSTER.

N. T. Deleanu, *Studien über Atmungsstoffwechsel abgeschnittener Laubblätter*. Die mit abgeschnittenen, ausgewachsenen Blättern von *Vitis vinifera* angestellten Verss. sollten die Frage beantworten, ob bei der Sauerstoffatmung der höheren Pflanzen nur Kohlenhydrate oder andere N-freie Stoffe verbrannt werden, oder ob auch Eiweißstoffe als Atmungsmaterial dienen. Es ergab sich, daß bei der normalen Atmung der abgeschnittenen Weinblätter bis zur Zeit von 100 Stdn. nur Kohlen-

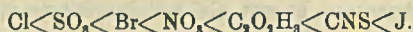
hydrate, und zwar im wesentlichen Stärke zu CO_2 verbrannt werden. In dieser ersten Periode verändern sich die Eiweißkörper nicht; ebenso tritt in dem Gehalt des Zellsaftes an l. N-Verbb. eine Änderung während der ersten 100 Stdn. nicht ein. Nach dieser Zeit, also nach dem Verschwinden der Stärke, ändert sich der Atmungsprozeß wahrscheinlich vollständig. Es scheinen jetzt koagulierbare Eiweißstoffe gespalten und in l. Prodd., u. a. auch in Ammoniumsalze, übergeführt zu werden. Ein Entweichen von N aus dem Blatte findet dabei nicht statt. HNO_3 entsteht bei diesem Atmungsprozeß nicht. Zugleich nehmen die in W. l. Aschebestandteile, die in der ersten Periode etwas zunahmen, jetzt ab. — Also veratmet das an der Pflanze befindliche Laubblatt normalerweise nur Kohlenhydrate, doch vermag es bei Mangel an diesen anscheinend auch die Eiweißkörper als Atmungsmaterial zu benutzen. (Analele Academ. Române 35. 7—18; Bull. de l'Acad. Roum. 1. 121—22. 6/1.)

DÜSTERBEHN.

W. Zaleski und Elisabeth Marx, Über die Rolle der Carboxylase in den Pflanzen. (Vgl. S. 439.) Die Samen von *Lupinus luteus* und von *Vicia Faba* besitzen, ebenso wie die Erbsensamen, die Fähigkeit, auf Kosten der brenztraubensaurigen Salze CO_2 zu bilden. Auch die freie Brenztraubensäure wird durch die Carboxylase gespalten, wenn auch nicht immer in gleich großem Umfange. Die Rk. verläuft auch im Vakuum ungehemmt. Bei unreifen Erbsensamen dagegen wird die CO_2 -Produktion durch Brenztraubensäure und ihre Salze gehemmt. Der neben der CO_2 gebildete Acetaldehyd wurde als p-Nitrophenylhydrazon isoliert; eine sehr geringe Menge des Aldehyds wurde übrigens auch in den Kontrollvers., also ohne Zusatz von Brenztraubensäure, aus den Samen erhalten. Zwischen der Menge der Carboxylase und der Zymase in verschiedenen Samenarten besteht ein deutlicher Parallelismus. Diese Tatsache, zusammen mit anderen Beobachtungen, spricht dafür, daß die Carboxylase einen Teil der unter dem Namen Zymase zusammengefaßten Fermentwirkungen ausmacht. Unter bestimmten Bedingungen vermögen Erbsensamen den aus der Brenztraubensäure gebildeten Acetaldehyd weiter zu Äthylalkohol zu reduzieren. (Biochem. Ztschr. 48. 175—80. 25/1. 1913. [9/12. 1912.] Charkow. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

G. A. Borowikow, Über die Ursachen des Wachstums der Pflanzen. Es wurde das Längenwachstum der Keimlinge von *Helianthus annuus* unter der Einw. von verd. Säuren mit und ohne Salzzusatz studiert. Die Keimlinge wurden 3, 6, 10 und 12 Stdn. nach Beginn des Vers. gemessen. Es ergibt sich, daß die SS. das Wachstum beschleunigen, wobei sowohl die Natur der S. wie ihre Konzentration maßgebend sind. Die Wrkg. der einzelnen SS. stuft sich in folgender Reihenfolge ab: $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{CH}_3\text{COH} - \text{H}_3\text{BO}_3$. Salze hemmen im allgemeinen die durch SS. bewirkte Wachstumsbeschleunigung. Hierbei ordnen sich die Anionen nach ihrer hemmenden Wrkg. in der Reihe:



Die Kationen, an den Chloriden bestimmt, hemmen das Wachstum in folgender Reihenfolge: $\text{NH}_4 < \text{K}, \text{Na} < \text{Li} < \text{Mg}, \text{Ba} < \text{Ca}, \text{Sr} < \text{Cu}, \text{Hg}$. Auch Alkalien wirken wachstumsbeschleunigend, jedoch weniger intensiv als Säuren.

Alle diese Erscheinungen zeigen volle Analogie mit den Wrkgg. der SS. und Salze auf die Quellung der Kolloide. Eine Abhängigkeit der Wachstumserscheinungen von osmotischen Eigenschaften der Lsgg. war niemals zu beobachten. Bringt man die Keimlinge unter Bedingungen, die der Erhöhung des osmotischen Druckes günstig, der Quellung der Kolloide aber ungünstig sind, so ist trotz ausgesprochenen Turgors der Zellen eine Wachstumsverminderung zu beobachten.

Vf. schließt daraus, daß ein Wachstum nur unter Bedingungen möglich ist, die die Quellung der Zellkolloide begünstigen, u. daß jede Bedingung, die die Quellung fördert, auch die Geschwindigkeit des Wachstums der Pflanze erhöht. (Biochem. Ztschr. 48. 230—46. 25/1. 1913. [15/12. 1912.] Odessa. Botan. Inst. d. Univ.) RIESSEB.

J. Stoklasa, *Über den Einfluß des Uraniums und Bleis auf die Vegetation.* (Vgl. S. 179, 180.) Studiert wurde der Einfluß des Urannitrats, $UO_3(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, auf *Melilotus albus* u. des Bleinitrats auf *Avena sativa* u. *Polygonum fagopyrum*. Es ergab sich, daß die beiden Salze bis zu einer gewissen Grenze die Vegetation günstig beeinflussten, in größeren Mengen aber schädlich wirkten. Das Maximum der Uranwrkg. lag bei 2,5 kg Uran pro ha, dasjenige der Bleiwirkung für *Avena sativa* bei 2,7 kg Pb, für *Polygonum fagopyrum* bei 4,52 kg Pb pro ha. Immerhin kommt der günstige Einfluß dieser beiden Metalle demjenigen des Radiums nicht gleich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 153—55. [13/1.*]) DÜSTERBEHN.

Hugo Wiener, *Über Unterschiede in der Zusammensetzung arteriellen und venösen Blutes.* Es wurde untersucht, welche Veränderungen im relativen Verhältnis der einzelnen Eiweißkörper des Blutes zueinander beim Durchströmen eines Organes eintreten, und ob daraus Anhaltspunkte für die Beimengung eines inneren Sekrets zum Venenblut gewonnen werden können. Es wurde nur Blutserum von Hunden untersucht. Die Menge des Globulins wurde durch Halbsättigung des Serums mit Ammoniumsulfat bestimmt, die Menge des Albumins wurde durch Abzug des Globulinwertes vom Gesamteiweißgehalt des Serums ermittelt.

Der Eiweißgehalt des Serums des arteriellen Blutes schwankt zwischen 7 bis 5,3% bei verschiedenen Tieren. Der Eiweißgehalt des Serums des Blutes einer Extremitätenvene schwankt zwischen 7,1—5,5%, der des Nierenvenenblutes zwischen 6—5,1%; beide Schwankungen sind untereinander, aber nicht denen des Eiweißgehaltes im arteriellen Blutserum parallel. Ganz allgemein wurde eine relative Vermehrung der Globulinfraction im venösen Blut festgestellt. Die Sera aus venösem Blut sind durchwegs globulinreicher als die Sera aus arteriellem Blut. Nach subcutaner Injektion von 0,00035 g Uran pro kg Tier gelingt es, durch Schädigung der Niere, dem aus ihr kommenden venösen Blut das Charakteristikum, die relative Globulinvermehrung, zu nehmen. Es wird bewirkt, daß bei nephritischen Hunden das Globulin oder die Globulinfraction unter den Serumeiweißkörpern einen relativ kleineren Anteil im Serum des venösen Blutes ausmacht als in dem des arteriellen Blutes. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 243—65. 25/11. [1/10.] 1912. Prag. Med.-chem. Inst. d. deutsch. Univ.) FÖRSTER.

T. Brailsford Robertson, *Studien über die Blutsverwandschaft von Tieren, wie sie sich äußert in der Zusammensetzung der Serumproteine. I. Ein Vergleich der Sera des Pferdes, Kaninchens, der Ratte und des Ochsen hinsichtlich ihres Gehaltes an verschiedenen Proteinen unter normalen Bedingungen und im Hungerzustand.* Mit Hilfe der refraktometrischen Methode (Journ. of Biol. Chem. 11. 179; C. 1912 I 1929) wurde der Gehalt des Serums normal ernährter Ratten u. Kaninchen und hungernder Pferde, Ratten und Kaninchen an unl. Globulin, Gesamtglobulin und Gesamtalbumin ermittelt. Die relative Menge, in welcher die genannten drei Proteingruppen im Serum n. ernährter Tiere enthalten sind, zeigte nicht unwesentliche individuelle Schwankungen; die Durchschnittswerte aber erwiesen sich als charakteristisch für die betreffende Tierspecies. Der Prozentgehalt des Serums fastender Tiere an Gesamtprotein erwies sich als außerordentlich schwankend. Die relative Menge, in welcher die obengenannten drei Proteingruppen im Serum fastender Tiere der gleichen Species enthalten sind, war ziemlich konstant. —

Während des Fastens stieg der Gesamtproteingehalt des Blutserums an. — Beim Kaninchen, Ochsen und Pferd führt Hunger zu einem Ansteigen, bei der Ratte u. beim Hunde zu einer Abnahme des Verhältnisses der Albumine zu den Globulinen im Serum. (Journ. of Biol. Chem. 13. 325—40. Dezember 1912. Univ. of California.)

HENLE.

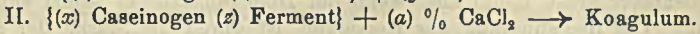
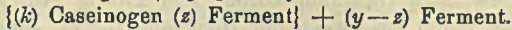
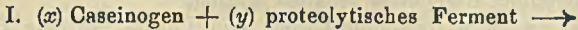
B. Beutner, *Einige weitere Versuche betreffend osmotische und kolloidale Quellung des Muskels*. Die Verss. dienen vor allem der Bestätigung des Satzes, daß die *Regelung der osmotischen Vorgänge in den Geweben im wesentlichen durch die Salze* bedingt sind. Gelöste Proteine beeinflussen die Quellung des Froschmuskels in $m/8$ Ringerlösung fast gar nicht. In dialysiertem Serum quellen die Muskeln ebenso stark wie in einer isotonischen Salzlsg. Zusatz von S., der den osmotischen Druck des Proteins erhöht, beeinflußt die Quellbarkeit des Muskels in dialysiertem Serum in keiner Weise. — Wird ein Muskel durch S. unerregbar gemacht, so können osmotische Funktionen, z. B. das Abschwellen bei Zusatz von Traubenzucker zur umgebenden Lsg., noch sehr lange nach Eintreten der Unerregbarkeit nachgewiesen werden. Wird die Erregbarkeit des Muskels jedoch durch Koagulation vernichtet, so schwinden auch seine osmotischen Eigenschaften. (Biochem. Ztschr. 48. 217 bis 224. 25/1. 1913. [4/12. 1912.] New York. Biolog. Abteil. des ROCKEFELLER Institute for Medical Research.)

RIESSER.

John Mellanby, *Die Koagulation der Milch durch Lab*. Die mit Milch und Magen-, bezw. Pankreassaft ausgeführten Koagulationsverss. führen zur Hypothese, daß alle proteolytischen Fermente bei geeigneter Ca-Konzentration der Milch eine Labwirkung besitzen. Fermente, die wie *Pepsin* in saurem Medium wirken, erfordern die Ggw. einer relativ kleinen Menge von Ca-Salz. Fermente, die wie *Trypsin* ein alkal. Milieu bedürfen, verlangen eine relativ hohe Ca-Konzentration. Für die Identität von Labferment und proteolytischem Ferment spricht einerseits die Tatsache, daß alle Proteasen Milch koagulieren können, andererseits der Umstand, daß die Unterschiede zwischen dem Lab des Magensaftes und dem Lab des Pankreassaftes — die Beständigkeit gegen Alkali, das Vork. entsprechender Antifermente im Serum, die nötigen Ca-Salzmengen betreffend — den Unterschieden zwischen *Pepsin* und *Trypsin* vergleichbar sind. Am wahrscheinlichsten wird die Identität durch die Erwägung, daß sich die B. von aktivem Lab und aktivem proteolytischen Ferment aus den entsprechenden Profermenten in gleicher Weise und zu gleicher Zeit vollzieht. — Infolge der Identität von Labferment u. proteolytischem Ferment läßt sich die Gerinnungsmethode zu einem empfindlichen *Nachweis proteolytischer Fermente* verwenden. Verdünnt man Milch mit dem vierfachen Volumen einer $0,1\%$ ig. CaCl_2 -Lsg., und sorgt man durch Zusatz von CaCO_3 zu den zu prüfenden Extrakten oder durch Verwendung von Glycerinauszügen für eine lackmusneutrale Rk., so indiziert sich die Ggw. geringer Mengen von Proteasen (*Pepsin*, *Trypsin*) durch die eintretende Koagulation der Milch.

Bei der Koagulation der Milch durch Lab zeigt sich eine umgekehrte Proportionalität zwischen Lab- und Koagulationszeit bei Konstanz von Caseinogen u. Ca, zwischen Caseinogen und Koagulationszeit bei konstanter Lab- und Ca-Menge, zwischen Ca und Koagulationszeit bei Konstanz von Lab und Caseinogen. Diese Proportionalität verschwindet, wenn das Lab oder das Ca unter einen bestimmten Minimalwert sinkt, bezw. wenn das Caseinogen einen Maximalwert übersteigt. Die Minima und Maxima sind ihrerseits wieder Funktionen der relativen Quantitäten der andern Variabeln. Bei konstantem Ca-Gehalt ist die Koagulationszeit unabhängig vom Flüssigkeitsvolumen. Bei der Koagulation wird stets eine große Menge Lab in das Gerinnsel mitgerissen. Diese Tatsachen erklären sich durch die Hypothese, daß bei der Koagulation der Milch das Lab eine Adsorptionsverb. mit

dem Caseinogen bildet. Diese Verb. wird durch das Ca-Ion gefällt. Der erste Prozeß enthält einen Zeitfaktor, der zweite vollzieht sich praktisch momentan. Die beiden hypothetischen Prozesse illustrieren sich durch die Gleichungen:



Das Ca-Salz entfaltet seine Wrkg. wahrscheinlich auf Grund der elektrischen Ladung seines zweiwertigen Kations, es kann durch ein anderes zweiwertiges Kation (Ba, Sr, Mg) ersetzt werden. Während der Koagulation erfolgt keine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Milch. (Journ. of Physiol. 45. 345 bis 362. 9/12. 1912. Cambridge. Physiol. Lab. und St. Thomas Hospital. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

John Mellanby und V. J. Woolley, *Die Fermente des Pankreas*. 1. Teil. *Die Bildung von Trypsin aus Trypsinogen durch Enterokinase*. Mittels der Koagulationsmethode (vgl. vorstehendes Referat) ergaben sich folgende Feststellungen für die Aktivierung des Pankreassaftes mittels Darmsaft (Enterokinase). Die Dauer des Aktivierungsprozesses ist eine Funktion der zugefügten Menge von Enterokinase. Bei fortschreitender Rk. erfolgt die Aktivierung mit immer größerer Geschwindigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird erhöht durch Temperatursteigerung, sie ist sehr groß bei neutraler Rk., wird verzögert durch Alkali und gehemmt durch S. Trypsin kann nicht als Koenzym für Enterokinase funktionieren. Proteine verzögern die Aktivierung infolge Adsorption an gebildetes Trypsin; die Verzögerung variiert bei verschiedenen Eiweißarten.

Die Aktivierung des Pankreassaftes erklärt sich nach diesen Tatsachen durch folgende Hypothese. *Enterokinase* ist ein proteolytisches Ferment, das am besten in neutraler Rk. wirkt. Bei der Aktivierung des Trypsinogens verdaut die Enterokinase einen Proteinkörper, der an das Trypsinogen adsorbiert ist, und dessen proteolytische Eigenschaften maskiert. (Journ. of Physiol. 45. 370—88. 9/12. 1912. Cambridge. Physiol. Lab. u. Physiol. Lab. St. Thomas Hospital.) GUGGENHEIM.

S. G. Hedin, *Über Reaktionen zwischen Enzymen und anderen Substanzen*. Da zwischen der Hemmungswrkg. der Kohle und verschiedener in W. als Kolloide l. Stoffe viele Analogien bestehen, wird angenommen, daß die Hemmung durch die kolloiden Stoffe auf einer Rk. zwischen dem Hemmungskörper u. dem Enzym beruht. Wie aus der Verbindung zwischen hemmender Substanz und Enzym in gewissen Fällen das Enzym durch S. freigesetzt werden konnte, ist das Freiwerden von Enzym unter dem Einfluß von kolloiden Stoffen, die sich mit dem Hemmungskörper verbinden könnten, anzunehmen. Dafür sprechen die Versuchsergebnisse von JAHNSON-BLOHM (vgl. folg. Ref.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 175—77. 25/11. [21/9.] 1912.) FÖRSTER.

G. Jahnson-Blohm, *Die Einwirkung einiger kolloiden Substanzen auf die Hemmung der Enzymwirkungen*. Es wurde untersucht, ob die Entstehung der Verb. zwischen Enzym u. hemmenden Substanzen durch Ggw. von kolloiden Substanzen, auf welche das Enzym nicht einzuwirken vermag, verhindert und ob das Enzym durch die genannten Substanzen aus seiner Verb. mit den Hemmungskörpern freigemacht und in die aktive Form übergeführt werden kann. Als hemmende Substanzen wurden für das *Labenzym Kohle, Normal- und Immuserum*, für das *Trypsin Kohle und Serumalbumin* angewandt. Die kolloiden Stoffe, deren Einw. auf die Verb. Hemmungskörper-Enzym geprüft wurde, waren *Saponin, Cholesterin*

und mit *HCl* behandeltes Eierklar. Durch Kontrollverss. wurde ermittelt, daß diese 3 kolloiden Stoffe allein die Wrkg. des Labs und des Trypsins nicht beeinflussen. Für die Resultate kommt Mitwirken von Dialyse nicht in Betracht, da mit dialysiertem Saponin dieselben Ergebnisse erhalten wurden.

Die durch Rk. zwischen Hemmungskörper und Enzym bedingte Hemmungswrkg. mehrerer Stoffe bleibt aus, wenn der Hemmungskörper selbst andere Stoffe aufnimmt. Die Beeinflussung der Hemmung ist durch die Stärke der Anziehung zwischen Hemmungskörper und Enzym einerseits und zwischen Hemmungskörper und kolloidem Stoff andererseits festgelegt. Ist letztere stärker als erstere, so kann das Kolloid in einzelnen Fällen das bereits gebundene Enzym aus der Verb. mit dem Hemmungskörper verdrängen und dadurch aktivieren. Allgemein wurde beobachtet, daß Saponin bedeutend kräftiger wirkt als Cholesterin.

Das Saponin verhindert in genügender Menge vollständig die Hemmung der Labwrkg. durch Kohle und wirkt der Hemmung durch Normalserum zum Teil entgegen. Durch größere Konz. wird stärkere Wrkg. erzielt, nicht durch längere Einw. Lab, das durch Kohle oder Normalserum inaktiv geworden ist, wird durch Saponin zum Teil wieder frei gemacht. Die Wrkg. wird durch Erhöhung der Temp., Verlängerung der Einwirkungsdauer oder Vermehrung des Saponins verstärkt. Die Hemmung des Immunserums scheint durch Saponin vermehrt zu werden. *Labzymogen*, das nach den Unterss. von HEDIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 187; C. 1911. II. 700) als Verb. zwischen Hemmungskörper und Enzym anzusehen ist, wird zum Teil durch Saponin aktiviert. Auch hier wird bei Vermehrung des Saponins, Erhöhung der Temp. oder längerer Einwirkungsdauer eine stärkere Wrkg. erzielt. Das Saponin verhindert die Kohle an der Hemmung der Trypsinwrkg., vermag aber das Trypsin aus seiner Verb. mit Kohle nur in geringen Mengen zu befreien. Dies spricht dafür, daß die Verb. zwischen Kohle u. Trypsin fester ist als die zwischen Kohle und Lab. Auf die Hemmung der Trypsinwrkg. durch Serumalbumin bleibt Saponin ohne Einfluß. — Während das Cholesterin die Hemmung der Labwrkg. durch Kohle verhindert, hat es keinen Einfluß auf die Hemmung der Trypsinwrkg. durch Kohle und Serumalbumin. Die Verb. zwischen Kohle und Lab wird durch Cholesterin nicht gel., die Hemmung der Labwrkg. durch Normalserum vergrößert. Eierklar, mit *HCl* behandelt und neutralisiert, wirkt der Hemmung der Labwrkg. durch Normalserum zum Teil entgegen, wobei durch größere Mengen eine stärkere Wrkg. erzielt wird. Dagegen vermag Eierklar nicht das Lab von der Kohle freizumachen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 178–208. 25/11. [21/9.] 1912. Upsala. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

H. M. Vernon, *Die Abhängigkeit der Oxydasewirkung von Lipoiden*. Die früher (Journ. of Physiol. 45. 197; C. 1912. II. 2120) durch Verss. mit A. nachgewiesene Abhängigkeit der Oxydasewirkg. von Lipoiden wird durch analoge Verss. mit anderen Mitteln — *Ketonen, Aldehyden, Säuren, Alkalien* — weiterhin erforscht. Die Wirkungsweise wird in einer Tabelle dargelegt.

Vf. schließt aus seinen Unterss., daß der *Wirkungsumfang eines Alkohols mit seinem Molekulargewicht* in enger Beziehung steht. Bei den anderen geprüften homologen Reihen zeigten sich mit ansteigendem Molekulargewicht keine großen Veränderungen. Gifte, abgesehen von den lipoidlöslichen Stoffen, haben einen viel ausgedehnteren Wirkungsbereich auf die Oxydase. Die Konzentration der Narkotica, welche die Anfangswirkung verursachen, sind nur wenig höher als diejenigen, welche die roten Blutkörperchen lackfarben machen. Diese Tatsachen stehen im Einklang mit der früher ausgeführten Auffassungsweise der Abhängigkeit der Indophenoloxidasewirkung von den Lipoiden. (Biochem. Ztschr. 47. 374 bis 395. 18/12. 1912. Oxford. Physiol. Lab. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel und Edna L. Ferry, *Erhaltungsversuche mit isolierten Eiweißkörpern.* Es wird über Fütterungsverss. berichtet, die an weißen Ratten angestellt worden sind, ähnlich denen, welche vor kurzem (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 307; C. 1912. II. 1930) ausführlich beschrieben wurden. Als Nahrung erhielten die Tiere Gemische von eiweißfreier Milch, Stärke, Speck und einzelnen Eiweißkörpern; die Verss. erstreckten sich teilweise auf Zeiträume von 500—600 Tagen. Die Verss. lehren, daß man mit Hilfe von eiweißfreier Milch weiße Ratten 600 Tage lang mit einer Nahrung erhalten kann, die einen einzigen gereinigten Eiweißkörper enthält. (Journ. of Biol. Chem. 13. 233—76. Nov. 1912. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

G. Meillère, *Untersuchung einiger Harnkoeffizienten.* Kritische Besprechung einiger für die Funktion der Sekretionsdrüsen wichtiger Koeffizienten, welche den Harnstoff des Blutes und des Harnes, den NH_3 - u. den Aminosäuren-N, den Harn-u. Blutzucker berücksichtigen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 551—59. 16/12. 1912.) GUGGENHEIM.

J. Camo, *Neue Methode zur Bestimmung der Ausscheidungsverhältnisse im Harn.* Vf. schlägt vor, die verschiedenen Werte — Harnstoff, Harnsäure, Phosphorsäure, Säuregrad etc. — auch die Dichte des Harns zu beziehen. Der Harn als Summe der Stoffwechselprod. des Organismus betrachtet. Die D. des Harns wird auf NaCl-freien Harn berechnet, da die Chloride nicht als Stoffwechselprod. des Körpers angesehen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 717—20. Dez. 1912. Marseille.) GUGGENHEIM.

Rodillon, *Modifikation der Harnstoff-Sekretionsformel von Ambard.* Nach AMBARD ist die Ausscheidung des Harnstoffs proportional dem Quadrat des Blutharnstoffs und umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Harnstoffkonzentration im Harn, eine Beziehung, die sich in der Formel: $\frac{U}{\sqrt{D}\sqrt{C}} = K$ ausdrückt, worin

U den Blutharnstoff, D den pro 24 Stdn. ausgeschiedenen Harnstoff, C den Harnstoff des Harnes pro Liter bedeutet. Bei Annahme eines Körpergewichtes von 70 kg und einer Harnstoffkonzentration von 2,5% ergibt sich die Formel:

$$K = \frac{U}{\sqrt{D} \frac{70}{P} \sqrt{\frac{C}{25}}}$$

und es ergibt sich für eine gesunde Person unter normalen Bedingungen der Wert 0,065. Vf. empfiehlt aus mnemotechnischen Gründen, den reziproken Wert als Konstante (N) anzunehmen, das Körpergewicht in Tonnen auszudrücken und mit dem Faktor 6,5 zu multiplizieren, wobei sich die Formel:

$$N = \frac{\sqrt{\frac{3D}{P}} \sqrt{\frac{C}{25}}}{U}$$

ergibt, welche für eine gesunde Person den Durchschnittswert 100 liefert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 13—20. 1/1. Sens.) GUGGENHEIM.

André Guillaumin, *Untersuchungen von Eiweißharn.* Auf Grund einer großen Anzahl von Analysen eiweißhaltiger Harns gelangt Vf. zu dem Schluß, daß ungefähr $\frac{1}{3}$ der Eiweißharns das Pseudoalbumin von MÖRNER — allerdings nur in Spuren — enthalten. Die Anwesenheit dieses Pseudoalbumins erschwert, ja ver-

unmöglich bisweilen den Nachweis von Eiweiß. — Durch mkr. Unters. des Harnes ließ sich feststellen, daß die Ggw. von Zylindern im Harn um so häufiger ist, je mehr Eiweiß der betreffende Harn enthält. Beträgt der Eiweißgehalt über 5‰, so findet man diese Elemente in ungefähr 75% der Fälle. Jede analytische Unters. von *Eiweißharn* ist deshalb mkr. zu kontrollieren. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 21—25. 1/1.)
GUGGENHEIM.

Andrew Hunter und **Maurice H. Givens**, *Der endogene und exogene Purinstoffwechsel beim Affen*. Es wurde der Gesamt-N-, Allantoin-, Harnsäure- u. Purinbasengehalt des Harnes eines weiblichen Cercopithecus callitrichus unter normalen Bedingungen und nach oraler oder subcutaner Verabreichung von nucleinsaurem Natrium und von Allantoin bestimmt. Harnsäure war unter normalen Bedingungen nicht nachzuweisen; nach Verabreichung von Na-Nucleinat trat sie spurenweise im Harn auf. Die Menge des innerhalb von 24 Stdn. ausgeschiedenen Purinbasen-N betrug etwa 0,005 g; sie wurde durch Verabreichung von Allantoin oder Na-Nucleinat nicht merklich beeinflußt. Die Menge des in 24 Stdn. ausgeschiedenen Allantoin-N betrug unter normalen Bedingungen etwa 0,014 g; sie war nach Verabreichung von Na-Nucleinat oder Allantoin beträchtlich gesteigert. Allantoin ist nach den Verss. als ein sowohl dem endogenen wie dem exogenen Eiweißstoffwechsel beim Affen entstammendes Prod. anzusehen. (Journ. of Biol. Chem. 13. 371—88. Dezember 1912. Ithaca, New York. CORNELL Univ. Medical College.)

HENLE.

Otto Folin und **Henry Lyman**, *Resorption vom Magen aus* — Antwort an London. Die Einwände von LONDON (S. 317) werden als unbegründet zurückgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 13. 389—91. Dezember 1912.)

HENLE.

B. C. P. Jansen, *Zur Cholsäureresorption durch den Hundedarm*. Auf Körpertemp. gebrachte RINGERSche Lsg. wurde durch Arterien und Venen des Segmentes eines überlebenden Hundedarmes geleitet. Nach Einführung einer Lsg. von *cholsaurem Natrium* in das abgetrennte Darmsegment wurde die aus den Venen tropfende RINGERSche Lsg. nach dem Eindampfen auf Cholsäure untersucht. Sie wurde darin durch die PETTENKOFERSche Rk. und durch die Fluoreszenzrk. nach Versetzen mit konz. H₂SO₄ nachgewiesen. Die Verss. sprechen dafür, daß die Cholsäure ungespalten die Darmwand passiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 342—45. 25/11. [24/10.] 1912; Zentralblatt f. Physiol. 26. 789. 30/11. [18/11.] 1912. Amsterdam. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

V. H. Mottram, *Fettsäurestoffwechsel in der Leber*. II. Die Beziehung der Fettsäuren der Nahrung der Platteiße zu denen ihrer Leber und Muskeln. (I. Journ. of Physiol. 40. 122; C. 1910. II. 1148.) Nach LEATHES (Lancet, 27/2. 1909) besteht die Rolle der Leber im Fettstoffwechsel in einer Desaturation des mobilisierten Depotfettes auf dessen Weg zu den Geweben. Auch bei den Meeresvertebraten — Platteiße — ließ sich nachweisen, daß die Fettsäuren des Muskelgewebes eine höhere Jodzahl (ca. 208) besitzen als die Leberfette (ca. 171). Hingegen deutet die hohe Jodzahl des Fettes der von den Platteißen als Nahrung benutzten Muscheln (ca. 197) auf die Tatsache, daß auch Tiere ohne eine wahre Leber viel ungesättigte Fettsäuren enthalten können. (Journ. of Physiol. 45. 363—69. 9/12. 1912. Liverpool. School of Physiol. u. Marine Biol. Station.)

GUGGENHEIM.

Oskar Gros, *Über den Wirkungsmechanismus kolloidaler Silberhalogenide*. Bei der Weiterführung der früher (Münch. med. Wchschr. 1911. 2652; 1912. Nr. 8) an Mikroorganismen untersuchten Desinfektionswrkg. von Ag-Verbb. in NaCl- und

eweißhaltigen Medien an Kaninchen erwiesen sich die verwendeten Ag-Verbb. — kolloidales AgCl und AgJ — bei intravenöser Injektion von erheblicher Giftigkeit (letale Dosis pro kg Kaninchen 6—7 mg AgCl). Die Giftigkeit äußerte sich in einer Wrkg. auf das Nervensystem (Lähmungserscheinungen, Krämpfe, respiratorische Störungen, Blutdrucksenkung) u. in einer Wrkg. auf die roten Blutkörperchen (Hämoglobinämie, Ikterus etc.), sekundär zeigen sich Schädigung des Darmes und der Nieren. Die Ag-Verb. zirkuliert im Organismus als kolloidales u. als gelöstes (ionisiertes) Salz. Die Resorption des Ag erfolgt zum Teil durch Fixierung des ionisierten Ag, in den Ag-empfindlichen Zellen zum Teil durch Phagozytose der kolloiden Teile Ag-Salzes. Die Vergiftung ist bedingt durch die Fixation der Ag-Ionen, während die Phagozytose der kolloiden Ag-Verb. ohne Schädigung des Organismus erfolgt und einem Entgiftungsvorgang entspricht. Wird daher die Ionisierung einer kolloiden Ag-Verb. gefördert und damit die „Transportgeschwindigkeit“ zu den giftempfindlichen Zellen gesteigert, so kann die Giftigkeit einer Ag-Verb. erhöht werden, umgekehrt kann durch Steigerung der Phagozytose oder durch Verminderung der Transportgeschwindigkeit der Ag-Ionen eine tödliche Ag-Dosis unwirksam gemacht werden.

Diesen Anschauungen gemäß könnte gezeigt werden, daß *kolloidales AgCl*, das in der Blutflüssigkeit dieselbe Ag-Ionenkonzentration (1×10^{-7}) erreicht wie *kolloidales AgJ*, bedeutend giftiger ist als letzteres, da es instande ist, mit dem NaCl des Serums eine komplexe Verb. zu bilden, welches die Nachlieferung von Ag-Ionen zu den Ag-empfindlichen Elementen beschleunigt. Durch gleichzeitige subcutane oder intravenöse Injektion von NaJ wird die Giftigkeit des kolloidalen AgJ stark gesteigert und ebenso hoch wie die des AgCl . Blutdruckbestst., welche einen Indicator für die Beeinflussung des vasomotorischen Nervenzentrums abgeben, zeigen, daß die Ggw. von NaJ eine schnellere Resorption des AgJ im Nervengewebe bedingt. Die Wrkg. auf die Blutkörperchen (in vitro) wird durch verd. Lsgg. von NaJ beschleunigt infolge von Komplexsalzbildung; in konz. NaJ-Lsgg. wird die Beschleunigung der Jodsilberhämolyse geringer, infolge der zurückgedrängten Ionisation des AgJ und der dadurch verminderten Konzentration des wirksamen Ag-Ions. Drängt man die Konzentration eines wirksamen Bestandteiles unterhalb einen Grenzwert, vom Vf. *pharmakodynamischer Grenzwert* genannt, so kann eine Substanz ungiftig werden, trotzdem ihre absolut vorhandene Menge die wirksame Dosis übersteigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 375—406. 17/12. 1912. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. R. Cushny, *Zur Arbeit von E. Hug: „Über die Wirkung des Scopolamins“*. Polemisches zur genannten Arbeit (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 3; C. 1912. II. 1043). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 433—34. 17/12. 1912.) GUGGENH.

Arnold Holste, *Über den Einfluß der Giftmenge und Giftkonzentration der Stoffe der Digitalingruppe auf die Wirkung am Froschherzen*. Die am WILLIAMSschen Froschherzpräparat bei Transfusion mit *Strophantin* in einer Lsg. von 1 Tl. Rinderblut + 2 Tln. 0,6%ig. NaCl erhaltenen Resultate lassen erkennen, daß bei den angewandten Giftmengen (0,01—0,001 mg) die Konzentration 1 : 2 bis 1 : 20 Millionen von wesentlichem Einfluß auf die Zeit des Herzstillstandes ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 435—38. 17/12. 1912. Straßburg. Lab. f. experim. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

Arnold Holste, *Systole und Diastole des Herzens unter dem Einfluß der Digitalinwirkung*. WERSCHININ (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 386; C. 1910. II. 1767) hatte festgestellt, daß der diastolische Stillstand, wie er bei exokardialer

Applikation von Digitalinlsgg. am überlebenden Froschherzen erfolgt, auch bei endokardialer Anwendung eintritt, wenn die Konzentration des in der RINGERSchen Fl. gel. Strophantins gering genug ist, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen exokardialen und endokardialen Muskelfasern nicht besteht. Vf. erklärt diese Befunde durch den Umstand, daß bei der Durchströmung RINGERSche Fl. angewendet wurde. Diese durchdringt allmählich die Herzwand u. ermöglicht so, bei geringer Konzentration des Strophantins, wo die Systole der inneren Herzwand nicht sofort erfolgt, eine diastolische Einw. auf die äußere Herzwand. Verhindert man aber das Durchdringungsvermögen der Transfusionsflüssigkeit durch Verwendung einer viscosen Fl. (gummihaltige Lsg. von ALBANESE oder 1 Tl. Rindsblut + 3 Tln. 0,6%ig. NaCl-Lsg.), so findet diese Durchdringung nicht statt, u. der Stillstand erfolgt stets in Systole. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 439—46. 17/12. 1912. Straßburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

M. A. Willberg, *Die natürliche Resistenz der Igel einigen Giften gegenüber.* Die von verschiedenen Autoren beobachtete Resistenz der Igel gegenüber einigen Giften wird in einer größeren Versuchsreihe nachgeprüft und bestätigt. Für folgende Substanzen: *Kaliumarsenit*, *Morphium*, *Atropinsulfat*, *Strychninnitrat*, *Curare*, *Cyankalium*, *Nicotin*, *Sublimat* und *Phenol* werden Dosis tolerata u. letalis festgestellt und die hieraus ersichtliche relativ hohe Resistenz des Igels mit der anderer Tiere u. speziell des Menschen verglichen. (Biochem. Ztschr. 48. 157 bis 174, 25/1. 1913. [26/11. 1912.] Jurjew. Pharmak. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alexander Kossowicz und Walter Loew, *Über das Verhalten von Hefen und Schimmelpilzen zu Natriumthiosulfat.* (Vgl. Kossowicz, S. 119.) Hefen (*Saccharomyces ellipsoideus*, *cerevisiae*, *apiculatus*, Weinhefe Johannesberg II, Hefe Rasse XII und *Schizosaccharomyces mellacei*) assimilieren Thiosulfat unter B. von Schwefelwasserstoff. — Eine Reduktion von Sulfat durch Hefen unter Schwefelwasserstoffbildung findet nicht statt. — *Botrytis Bassiana*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium brevicaulis*, *Aspergillus glaucus*, *Isaria farinosa* u. *Fusisporium* können *Thiosulfate* direkt assimilieren. Es konnte bei diesen Pilzen unter den gewählten Versuchsbedingungen weder die B. von H₂S, noch die B. von Schwefelsäure, noch Schwefelablagerung nachgewiesen werden; eine merkliche Oxydation des Thiosulfats zu Polythionaten (Tetrathionat) war nicht erfolgt. — *Mucor Boidin* entwickelt, ebenso wie dies bei Hefen der Fall ist, in Thiosulfatlsgg. H₂S, dessen B. aber meist erst bei längerem Einhängen von Bleipapierstreifen in den Kulturkölbchen nachgewiesen werden kann. — *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger* bilden je nach den Versuchsbedingungen (Rk. der Nährlsg.) entweder Polythionat (Tetrathionat?) oder Schwefelsäure, wobei im letzteren Falle auch eine Schwefelabscheidung erfolgt. — Auch in Nährlsgg. mit 40% Thiosulfat kommen einzelne Schimmelpilze zu einer guten Entw. und Fruktifikation. — Schwefelablagerungen in den Hyphen finden in den Nährlsgg. mit niedrigen Thiosulfatkonzentrationen gewöhnlich nicht statt; man trifft sie auch bei höheren Konzentrationen nur gelegentlich bei einzelnen, nicht bei allen Pilzen an (Ztschr. f. Gärungsphysiologie, allgem. landwirtsch. u. techn. Mykologie 2. 87—103. Dezember 1912.)

BLOCH.

M. A. Jegorow, *Über das Verhalten von Schimmelpilzen (*Aspergillus niger* und *Penicillium crustaceum*) zum Phytin.* Es wurde untersucht, ob durch Sterilisation und längeres Verweilen einer Phytinlsg. im Thermostaten anorganische Phosphor-

säure abgespalten wird oder nicht, und ob die Schimmelpilze *Aspergillus niger* u. *Penicillium crustaceum* Einfluß auf die Rk. haben. Es zeigte sich, daß eine sterile Phytinlg. keine P_2O_5 abspaltet, daß dagegen durch die genannten Schimmelpilze beträchtliche Mengen an anorganischem P_2O_5 abgespalten werden. Ob die Schimmelpilze die abgespaltene P_2O_5 direkt oder indirekt assimilieren, ist unentschieden. Bei Unters. von *Phytin als P_2O_5 -Quelle* für die Schimmelpilze bei Zufuhr verschiedener Kohlenstoffverb. zeigten die Schimmelpilze die beste Entw. bei Darrreichung von Pepton + Saccharose, von Saccharose oder Glycerin, während Pepton allein relativ schlechte Resultate gab. Beim Vergleich des Phytins mit KH_2PO_4 als P_2O_5 -Quelle ergab sich, daß alle Kulturen mit einer Kohlenstoffquelle eine bessere Entw. auf dem Phytin zeigen, daß aber in den Kulturen mit einem Gemenge von 2 Kohlenstoffquellen KH_2PO_4 eine bessere Entw. hervorruft. — Das verschiedene chemische Verhalten, das die einzelnen Phytine gegenüber dem molybdänsauren Ammonium zeigen, macht sich nur unbedeutend in ihrer Nährfähigkeit geltend. Die 5 untersuchten Arten waren: Käufliches Phytin, Phytin aus Hanfsamen und aus Maiskleie, sog. gereinigtes und sog. unl. Phytin. Die Entw. mit Hanfphytin war etwas weniger gut als mit den übrigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 231—42. 25/11. [21/9.] 1912. Wien. Pflanzenphysiol. Inst. der K. K. Univ.)

FÖRSTER.

C. Wehmer, *Über Citronensäurebildung aus Glycerin durch Pilze*. Zwei *Citromycesarten*, von denen die eine aus einer Oxalsäurelg., die andere aus einer Fl. isoliert war, die ca. 0,5% freie H_2SO_4 enthielt und zur Hydrolyse von Baumwolle gedient hatte, vermochten Glycerin in Citronensäure überzuführen, aber nur bei Ggw. von $CaCO_3$, so daß sich citronensaurer Kalk bilden kann. Freie Citronensäure bilden die beiden Salze nicht, auch nicht aus anderen Kohlenstoffverbindungen. Jedenfalls läßt sich in den Pilzkulturen keine freie S. mit Kongorot, das noch durch 0,02%lg Lsgg. von Citronensäure gebläut wird, nachweisen. Der Reaktionsmechanismus der B. von Citronensäure aus Glycerin ist noch ungeklärt. Es treten bei der Verarbeitung des Glycerins Stoffe auf, die FEHLINGSche Lösung reduzieren. (Chem.-Ztg. 37. 37—39. 9/1. Hannover. Techn.-Bakteriol. Lab. des Techn.-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

KEMPE.

Frederick G. Keyes und Louis J. Gillespie, *Beitrag zur Kenntnis des Gaswechsels der Bakterien*. I. Mitteilung. *Die gasförmigen Produkte der Vergärung von Dextrose durch Bacterium coli, Bacillus typhosus und Bacterium Welchii*. Es wurde die das Wachstum der genannten Bakterien auf dextrosehaltigen Kulturmedien begleitende Gasentw. untersucht. — Bei Verwendung von B. coli und Dextrose-Peptonmedien wurden bei Gärung unter Luftausschluß wesentlich größere Volumina CO_2 als H_2 erhalten; im Durchschnitt betrug das Volumverhältnis $CO_2 : H_2$ 1,31. Bei Verwendung eines aus NH_4 -Lactat, Na_2HPO_4 und Dextrose zusammengesetzten synthetischen Mediums erhielt man bei der Gärung unter Luftausschluß annähernd gleiche Volummengen der beiden Gase; doch wurde CO_2 stets in geringem Überschuß entwickelt. Bei Ggw. von O war das Verhältnis $CO_2 : H_2$ ein höheres. — B. typhosus erzeugte bei Luftausschluß aus einem Dextrose-Peptonmedium geringe Mengen CO_2 und ein explosives Gas, wahrscheinlich H_2 . Das Verhältnis $CO_2 : H_2$ schwankte zwischen 19 und 44. — Bacterium Welchii erzeugte bei Luftausschluß aus einem Dextrose-Peptonmedium große Mengen CO_2 und H_2 . Das Verhältnis $CO_2 : H_2$ betrug 1,48. (Journ. of Biol. Chem. 13. 291—303. Dez. 1912. BROWN Univ.)

HENLE.

Frederick G. Keyes und Louis J. Gillespie, *Beitrag zur Kenntnis des Gaswechsels der Bakterien*. II. Mitteilung. *Die Absorption von Sauerstoff durch*

wachsende Kulturen von *Bacterium coli* und *Bacterium Welchii*. Es wurde die Absorption von O durch auf Dextrosemedien wachsende Kulturen von *B. coli* und *Bacterium Welchii* untersucht. Die Absorption des O erfolgte bei beiden Organismen nach dem Typus einer monomolekularen Rk. Die Durchschnittswerte des respiratorischen Quotienten ($O_2 : CO_2$) waren bei den beiden Organismen wesentlich voneinander verschieden. Mit wechselndem O-Druck wechselte bei *B. coli* auch das Verhältnis $CO_2 : H_2$ außerordentlich, wogegen es bei *B. Welchii* nur wenig durch den O-Druck beeinflußt wurde. (Journ. of Biol. Chem. 13. 305—10. Dez. 1912. BROWN Univ.) HENLE.

Howard B. Lewis, *Das Verhalten einiger Hydantoinderivate beim Stoffwechsel. I. Hydantoin und Hydantoin säureäthylester*. Kaninchen, Hunde und Katzen erhielten per os oder intraperitoneal Hydantoin und Hydantoin säureäthylester; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N und an Harnstoff + NH_3 , in einigen Fällen auch auf seinen Gehalt an Kreatinin, und ferner auf die Ggw. von Hydantoin, bezw. Hydantoin säureester, untersucht. Die Verss. lehren, daß die beiden letztgenannten Körper im Organismus nicht angegriffen, sondern unverändert im Harn wieder ausgeschieden werden. — Toxische Wrkkg. hatte die Verabreichung des Hydantoin und Hydantoin säureesters nicht zur Folge. (Journ. of Biol. Chem. 13. 347—56. Dezember 1912. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

Leo F. Rettger und Clyde R. Newell, *Fäulnis mit besonderer Berücksichtigung der Proteusgruppe*. 26 verschiedene Proteuskulturen ließ man bei Luftabschluß auf Eiweiß und Fleisch einwirken. In keinem Falle zeigten die Proteuskulturen die Fähigkeit, die Proteinkörper zu verändern; die Fähigkeit, Fäulnis herbeizuführen, kommt offenbar nur obligaten anaeroben Bakterien zu. (Journ. of Biol. Chem. 13. 341—46. Dezember 1912. YALE Univ.) HENLE.

H. Agulhon und B. Sazerac, *Einwirkung der Uransalze und des metallischen Urans auf den Bacillus pyocyaneus*. (Vgl. S. 555.) Von den I. Uransalzen (Acetat u. Nitrat) wirkt Uranacetat in einer Konzentration von 1:500, Urannitrat in einer solchen von 1:200 auf den genannten Bacillus giftig. In Mengen von 1:50000 bis 1:1000 begünstigen diese Salze die Entw. des Bacillus, in Mengen von weniger als 1:50000 wirken sie in geringem Maße nachteilig auf dieselbe ein. Ein Zusatz von 0,1—1 g des unl. Kalium- oder Ammoniumuranats pro 100 g Kulturflüssigkeit begünstigt gleichfalls die B. von Pyocyanin u. das Wachstum des Bacillus. Diese günstige Wrkg. könnte auf eine B. I. Uransalze durch doppelte Umsetzung mit den Salzen der Nährlg. veranlaßt worden sein, weshalb Vf. zur Entscheidung der Frage, ob das Uran als chemisches Element oder durch seine Radioaktivität wirkt, der Nährlg. pro 100 ccm 0,1—1 g metallisches Uran zusetzten. Auch hier begünstigte die Ggw. von Uran die Entw. des Bacillus beträchtlich, so daß offenbar eine Wrkg. der Radioaktivität vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 162—64. [13/1.*]) DÜSTERBEHN.

P. Becquerel, *Einfluß der Uran- und Thorsalze auf die Entwicklung des Tuberkelbacillus*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 86; C. 1910. II. 674.) Als Nährlg. für die Tuberkelbacillen diente eine glycerinhaltige Bouillon, der pro 25 ccm je 1 ccm einer Uran- oder Thornitratlg. 1:10, 1:100, 1:1000, 1:10000, bezw. 1:100000 zugesetzt wurde. Die Verss. ergaben, daß die genannten Salze sich in physiologischer Beziehung wie viele andere, nicht radioaktive Salze verhalten. Sie begünstigen bis zu einer gewissen Konzentration, dem Optimum, die Entw. des Bacillus, um oberhalb dieses Optimums in steigendem Maße entwicklungs-

hemmend zu wirken. Das Urannitrat ist giftiger, als das Thornitrat; während 0,0004 g Urannitrat pro cem Bouillon das Wachstum der Mikrobe fast völlig zum Stillstand bringen, begünstigt die gleiche Menge Thornitrat das Wachstum des Bacillus. Das Optimum der Wrkg. des Thornitrats liegt bei 0,0004 g, dasjenige des Urannitrats bei 0,00004 g pro cem Bouillon. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 164—66. [13/1.*]) DÜSTERBEHN.

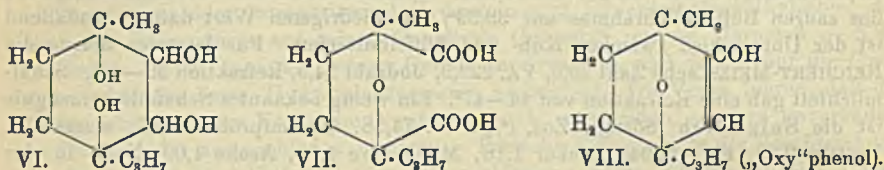
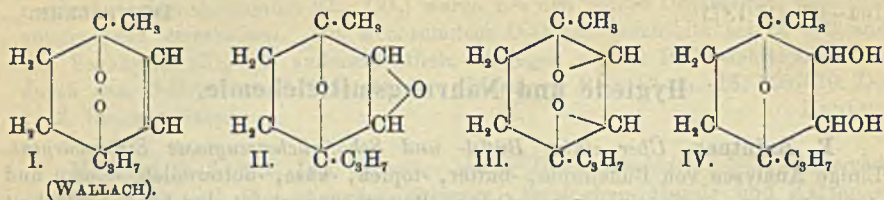
Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Baintner, *Über einige Büffel- und Schafmilcherzeugnisse Siebenbürgens*. Einige Analysen von Büffelrahm, -butter, -topfen, -käse, -buttermilch, -molke und -topfenwasser, sowie einiger Schafkäse. Bemerkenswert ist der hohe Fettgehalt des sauren Büffelmilchrahmes mit 39,33% als niedrigsten Wert dafür. Auffallend ist der Unterschied zwischen Kuh- und Büffelbutterfett. Für letzteres betrug die REICHERT-MEIZSLACHE Zahl 39,6, VZ. 223,9, Jodzahl 24,5, Refraktion 39—42°. Schafmilchfett gab eine Refraktion von 44—47°. Ein wenig bekanntes Schafmilcherzeugnis ist die Salzmilch (Sóstej); Zus. (‰): W. 74,38, Gesamtprotein 8,87, wasserlös. Protein 2,29, Fett 12,94, Zucker 1,18, Milchsäure 1,75, Asche 1,09, NaCl in der Asche 12,23; sie hält sich ein Jahr lang. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 89—91. 15/1. 1913. [25/11. 1912.] Kolozsvár.) RÜHLE.

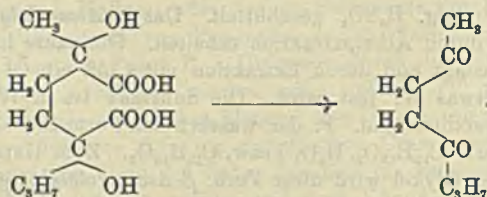
W. Grimmer, *Zur Frage nach der Fermentnatur der Milchperoxydase*. Vf. berichtet zusammenfassend über die Ergebnisse seiner bisherigen Unters. hierüber und weist dann die Annahme von HESSE u. KOOPER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 301; C. 1912. II. 1389), daß die Peroxydaserk. der Milch durch die katalytische Wrkg. von Eisenverb., wie dem milchsauren Eisenoxydul, bedingt sei, als unzutreffend zurück. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 85—88. 15/1. 1913. [27/11. 1912.] Dresden. Physiol.-chem. Vers.-Stat. d. Tierärztl. Hochschule.) RÜHLE.

E. K. Nelson, *Chemische Untersuchung des Chenopodiumöls*. Teil II. (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1404; C. 1911. II. 891.) Umlagerungen des Ascaridols. Das bei der Erwärmung des *Ascaridols* auf 150° erhaltene Umwandlungsprod. wird nach der Rektifikation im Vakuum (4 mm) 2 Stdn. mit der 10-fachen Menge $\frac{1}{5}$ ‰ig. H_2SO_4 geschüttelt. Das α -*Ascaridolglykol* vom F. 62,5 bis 64° (l. c.) wird durch Ätherextraktion erhalten. Die saure Lsg. wird nach der Neutralisation eingengt und durch Extraktion mit Chlf. ein Öl erhalten, welches nach Zugabe von etwas W. fest wird. Die Substanz ist in W. ll., in Bzl. swl. Mit 1 Mol. H_2O krystallisierend. F. der wasserfreien Form 103—105°. Die Analyse ergibt für diese Verb. $C_{10}H_{18}O_3$, H_2O , bezw. $C_{10}H_{18}O_3$. Zum Unterschiede von dem früher beschriebenen Glykol wird diese Verb. β -*Ascaridolglykol* genannt. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 resultiert Thymol. — Die von der Chlf.-Extraktion bleibende Lsg. wird zur sirupösen Konsistenz eingengt, nach längerer Zeit krystallisiert ein „*Erythrit*“, $C_{10}H_{20}O_4$, vom F. 128—130° aus. Sl. in W. und A., wl. in Ä. und Chlf. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 tritt Zers. ein. Ein Keton von Mentongeruch und eine krystallinische phenolartige Substanz vom F. 80—81° sind isoliert. F. des Semicarbazons des Ketons 182—184°. Swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, voraussichtlich liegt ein Menthenon oder ein Gemisch mehrerer Menthenone vor. Während Vf. dem *Ascaridol* die Formel eines 3,6-Peroxyds zuschreibt, liegt nach WALLACH (LIEBIGS Ann. 352. 59; C. 1912. II. 921) ein 1,4-Peroxyd vor. Auf Grund der WALLACHSchen Formel (I) ist die B. mehrerer

Glykole leicht faßlich. Die Formel (III.) erklärt am einfachsten die B. der Reaktionsprodd. beim Erhitzen des Ascaridols auf 150°, bei der Hydratisierung sollte ein 1,2,3,4-Tetrahydrooxymethan(terpan) gebildet werden. Als unstabiles Dioxyd könnte das Ascaridolglykolanhydrid (III.) über die stabilere Form (II.) leicht das Glykol (IV.) bilden.



Oxydation des Erythrits. Bei der Oxydation des Erythrits mit k. Permanganat resultierte die Säure $C_{10}H_{18}O_6$. F. 190—191° (aus h. W.). Gut ausgebildete, rhombische Prismen. Beim Erhitzen über den F. für sich oder mit konz. HCl wird kein Dilacton gebildet. Erhitzt man die S. auf 210°, so wird das Anhydrid gebildet, welches beim Kochen mit W. wieder die Säure $C_{10}H_{18}O_6$ ergibt. Beim weiteren Erhitzen auf 250° macht sich für kurze Zeit der Geruch nach Methylheptonen bemerkbar. Das bei dieser Temp. gebildete Säureanhydrid gibt beim Kochen mit W. die *Ascaridinsäure*, $C_{10}H_{16}O_6$, vom F. 116—117°. Das in W. unl. *Anhydrid der Ascaridinsäure* schmilzt bei 70—71° (aus Bzl.). Durch weitere Oxydation in saurer Permanganatlg. erhält man aus der Säure $C_{10}H_{18}O_6$ 2-Methylheptan-3,6-dion (ω -Dimethylacetylaceton), dessen Semicarbazon den F. 201—202° aufweist. Demnach liegt in der Säure $C_{10}H_{18}O_6$ eine α, α -Methylisopropyl- α, α -dihydroxyadipinsäure (V.) vor, und zwar liegt eine Modifikation vor, die verschieden ist von denen, die WALLACH (LIEBIGS Ann. 362. 263; C. 1908. II. 1595) beschreibt. Die Oxydation geht folgendermaßen vor sich:



Dem Erythrit kommt hiernach die Formulierung (VI.) zu. — Der Ascaridinsäure, $C_{10}H_{16}O_6$, liegt demnach die Struktur (VII.) einer 1,4-Cineolsäure zugrunde. Diese S., durch Oxydation des α -Ascaridolglykols u. Dehydratisierung der „Iso“- α, α -methylisopropyl- α, α -dihydroxyadipinsäure erhalten, gibt bei der Oxydation mit saurem Permanganat ebenfalls das 2-Methylheptan-3,6-dion (ω -Dimethylacetylaceton). F. des Dioxims des Diketons 130—131°, WALLACH (l. c.) gibt 137° an, SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 433; C. 97. I. 706), HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1182; C. 1902. I. 1010) haben den F. bei 132° gefunden. Durch energische Oxydation des α -Ascaridolglykols erhält man ebenfalls das gleiche

Keton. — Beim Kochen des Glykolanhydrids (II.) mit gesättigter Oxalsäure erhält man ein Phenol, $C_{10}H_8O_2$, in feinen Nadeln, vom F. 80—81°, welches mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung gibt. Dem Phenol kommt die Konstitution eines „Oxy“phenols (VII.) wahrscheinlich zu. Die B. ist aus dem Anhydrid (III.) leicht denkbar. Durch Kochen des Anhydrids mit Benzoesäureanhydrid bei 150° tritt keine Esterifikation ein. Es wird unter Abspaltung von W. ein Phenolester gebildet, aus welchem *Carvacrol* (D.²⁰ 0,9756, $n_D^{20} = 1,522$) resultiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 84—90. Januar 1913. [19/10. 1912.] U. S. Dep. Agric. Drug Division. Bureau of Chemistry.)
STEINHORST.

A. Evéquo und E. P. Hänbler, *Wasserglas und Konservierung der Eier*. Ist das Wasserglas zu alkal., so wird das Eiweiß gelb (vgl. BARTLETT, Chem.-Ztg. 36. 1311) und gelatinös und fest, sogar das Eigelb kann fest werden. Verss. mit frischen Eiern und etwa 20%ig. NaOH bewirkten die angegebene Veränderung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 96—97. 15/1. 1913. [3/12. 1912.] Freiburg [Schweiz]. Kantonales Lab.)
RÜHLE.

B. Burri, *Die Molkenlimonade*. Es ist eine klare, glanzhelle Fl. von schwach grünlicher Farbe u. einer, auch bei frisch hergestelltem Milchserum zu beobachtenden Fluorescenz. Der Schaum ist feinblasiger und dichter, der Geschmack vollmundiger als bei gewöhnlicher Limonade, entsprechend dem Charakter als Milchgetränk. Als Ausgangsprod. dient Käseireimolke; da diese, je nach der Art der erzeugten Käse sehr verschieden ausfallen kann, wird auch die Zus. der Molkenlimonade innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Die Zus. zweier Proben, von stark von einander abweichender Zus. war (‰):

	1.	2.		1.	2.
Säuregrad, nach Entfernen			Asche	0,47	0,64
der CO_2	18,2	28,6	in der Asche:		
N, als Eiweiß berechnet	0,2	0,2	CaO	10,5	23,79
Rohrzucker	5,8	5,9	P_2O_5	18,8	15,52
Milchzucker	3,29	1,37			

Probe 1. ist aus Molken einer Emmentalerkäserei, Probe 2. aus Molken einer Yoghurtkäsefabrikation bereitet worden; Probe 2. hat offenbar unter dem Einflusse kräftiger Milchsäurebakterien gestanden u. ist, worauf der hohe CaO-Gehalt der Asche hinweist, Säuremolke, nicht Labmolke. Die Flaschen mit der Molkenlimonade halten sich bei kühler Aufbewahrung mehrere Wochen tadellos klar; bei unbestimmter Aufbewahrungszeit oder bei Aufbewahrung bei ziemlich hoher Temp. verlängert eine Pasteurisierung der gefüllten, unter CO_2 -Druck stehenden Flaschen während $\frac{1}{2}$ Stde. bei 72—75° die Haltbarkeit fast unbegrenzt. Die Molkenlimonade ist den gewöhnlichen Bräuslimonaden weit überlegen, denn sie bietet außer dem Rohrzucker noch beträchtliche Mengen Milchzuckers, die wertvollen Mineralbestandteile der Milch und die wegen ihrer diätetischen Wrkg. geschätzte Milchsäure. Die Molkenlimonade trägt den geschützten Namen „Molkina“; Hersteller ist WALTER STIERLI, Basel. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 46—49. 15/1. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtsch. u. bakteriolog. Anst.)
RÜHLE.

Arthur W. Dox und Ray E. Neidig, *Die flüchtigen aliphatischen Säuren, die sich beim Lagern des Getreides bilden*. (Vgl. HART, WILLAMAN, S. 322.) Vff. haben die bei der Lagerung von Getreide entstehenden Prodd., und zwar Alkohole und SS., näher untersucht. An Alkoholen wurden 90% Äthyl- und 10% Propylalkohol, nicht aber Methylalkohol aufgefunden, die gebildeten SS. setzen sich zusammen

aus 1%, Ameisensäure, 87% Essigsäure, 8,7% Propionsäure, 3% Buttersäure und 0,3% Valeriansäure [vgl. auch DOX, NEIDIG, Iowa Agric. Exp. Station. Research Bulletin 7. 32. (Juni 1912)]. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 90—93. Januar 1913. [18/11. 1912.] Ames. Iowa. Iowa. Agric. Exp. Station.) STEINHORST.

F. Härtel und A. Kirchner, *Untersuchung ausländischer Marmeladen*. 18 Analysen ausländischer Marmeladen, darunter 5 englische. 3 der letzteren waren frei von Stärkesirup, 2 enthielten 11,4 und 17,8% davon. Von den übrigen 13 Proben enthielten 6 Stärkesirup in Mengen von 6,9—23,1%. Agar war nur in einer ungarischen Probe mit 15,9% Stärkesirup nachweisbar. Wegen der Einzelheiten der Analysen vgl. Original. (Vgl. HÄRTEL u. MUELLER, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 17. 667; C. 1909. II. 467.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 25. 91—95. 15/1. 1913. [4/12. 1912.] Leipzig. Kgl. Unters.-Anst. b. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Eng. Grandmougin, *Über den roten Farbstoff der gekochten Krebse*. Das Rotwerden der Krebse beim Kochen beruht, entgegen der Angabe KORNFELDS (Chem.-Ztg. 36. 29; C. 1912. I. 1262) nicht auf die B. von Alizarinrot. Eine experimentelle Nachprüfung der Literatur über die Crustaceenfarbstoffe ergab zunächst, daß der Krebsfarbstoff (von *Astacus fluviatilis*) u. der Hummerfarbstoff (von *Homarus vulgaris*), die man als *Cancerorubin* und *Homorubin* bezeichnen kann, nahe verwandt oder identisch sind. Beide roten Farbstoffe sind löslich in siedendem Alkohol, noch besser in Äther, worin Alizarinrot unl. ist; die Lsgg. hinterlassen beim Verdampfen einen fettigen, roten Rückstand, der durch alkoh. KOH nicht verändert wird. Mit konz. H_2SO_4 entsteht eine grüne Lsg.; gegen Hydrosulfit ist der Farbstoff unempfindlich. Die alkoh. Lsg. zeigt einen Absorptionsstreifen in Grün; auf Zusatz von Alkali tritt keine Änderung ein, und niemals konnte das charakteristische Spektrum des Alizarins in alkoh.-alkal. Lsg. beobachtet werden. — Auch in den durch direktes Auskochen der roten Krebschalen mit wss. NaOH, Füllen mit S., Ausäthern u. Verdampfen des Ä. erhaltenen gelbroten Rückständen ließ sich kein Alizarin ermitteln, ebensowenig bei direkter Extraktion des ungekochten Panzers, in dem der Farbstoff in bläulichen Punkten eingesprengt ist, mit A. — Der rote Krebsfarbstoff ist auch im Gegensatz zu Türkischrot sehr lichtempfindlich. — Der Krebspanzer enthält namhafte Mengen von Ca und Mg, an CO_2 , SiO_2 , P_2O_5 und SO_3 gebunden, dagegen die zur B. des Alizarinrotlacks notwendige Tonerde nicht oder nur in geringer Menge. (Chem.-Ztg. 36. 1377—78. 23/11. 1912. Mülhausen i. E. Organ. Lab. der Städt. Chemieschule.) HÖHN.

Medizinische Chemie.

Vinzenz Arnold, *Ein Fall von Hämatorporphyrinurie bei Abdominaltyphus*. Der Harn eines Abdominaltyphuskranken, der weder Sulphonal noch Trional erhalten hatte, zeigte auffallend starkes *Hämatorporphyrinspektrum*; er war klar, von saurer Rk., hoher D. u. dunkelbierbrauner Farbe. Auf Zusatz von NaOH änderte sich das Spektrum nicht, auf Zusatz von HCl wurde es durch das Spektrum des sauren Hämatorporphyrins ersetzt, wodurch eine deutliche Unterscheidung vom Spektrum des Sauerstoffhämoglobins gegeben ist. Der aus dem Harn erhaltene Phosphatnd. des Hämatorporphyrins war purpurviolett u. löste sich mit gleicher Farbe in HCl-haltigem A. — In einem zweiten Falle von Hämatorporphyrinurie, die nach dem Gebrauch von Trional aufgetreten war, wurde ebenfalls metallisches Hämatorporphyrinspektrum erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 172—74. 12/11. [6/10.] 1912. Lemberg. Abt. f. Infektionskrankheiten d. allgem. Krankenhauses.) FÖRSTER.

L. G. Torande, *Über die Radiumstrahlung und über einige praktische Formen ihrer therapeutischen Verwertung*. Für die äußerliche Behandlung empfiehlt sich die Applikation einer Mischung indifferenten Prodd. mit einer genau dosierten Menge Radium oder radioaktivem Salz, für die interne Behandlung Anwendung einer geschlossenen Kabine mit Radiumatmosphäre (Inhalationsmethode) oder orale Zufuhr einer titrierten Lsg. von RaBr_2 . (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 710—17. Dezember [August] 1912.)
GUGGENHEIM.

G. Meillère, *Analyse des Blutes eines Saturnisten*. Die Analyse des Serums ergab folgende Werte: Tropfenzahl 100 (Tropfenzähler von DUCLAUX), Trockenrückstand 106 g pro Liter, 5,2‰ Harnstoff, Reduktionsvermögen 4,6 g (ausgedrückt in KMnO_4), 3,5‰ Cholesterin, 4,35 g Chloride (als NaCl), 0,0107‰ Pb. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 26—27. 1/1.)
GUGGENHEIM.

Auguste Lumière und Jean Chevrotier, *Über die Polyvalenz der Antityphusera*. (Bull. d. Sciences Pharmakol. 19. 720—22. — C. 1913. I. 323.) GUGGENH.

Fr. Rolly und Fr. Oppermann, *Das Verhalten des Blutzuckers bei Gesunden und Kranken*. II. Mitteilung. *Der Blutzuckergehalt bei gesunden Menschen unter physiologischen Bedingungen*. Nach kritischer Besprechung einer Reihe von Arbeiten über den Zuckergehalt des Blutes u. seiner Bestandteile geben Vff. die Resultate wieder, die sie mit Hilfe der in der vorigen Mitteilung (S. 746) beschriebenen Methodik, bzgl. des Zuckergehaltes im Blute normaler Individuen erhalten haben. Die Blutentnahme erfolgte morgens am nüchternen Patienten. Die Zuckerwerte für das mittels NaFl ungerinnbar gemachte Plasma liegen zwischen 0,078 u. 0,107‰, im Mittel bei 0,096‰, für das Gesamtblut zwischen 0,062 und 0,088‰, im Mittel bei 0,076‰. In 3 Verss., in denen das Volumen der Blutkörperchen gemessen war, berechnet sich ihr Zuckergehalt zu 0,029, 0,037 u. 0,047‰. (Biochem. Ztschr. 48. 187—99. 25/1. 1913. [5/12. 1912.] Leipzig. Med. Klinik.)
RIESSER.

Fr. Rolly und Fr. Oppermann, *Das Verhalten des Blutzuckers bei Gesunden und Kranken*. III. Mitteilung. *Der Blutzucker bei künstlicher Hyperthermie* (siehe vorsteh. Ref.). Durch künstliche, mittels Glühlichtbädern hervorgerufene Steigerung der Körpertemp. wird der *Blutzuckergehalt* sowohl im gesunden Menschen wie beim Zuckerkranken in gesetzmäßiger Weise beeinflusst. Mit dem Ansteigen der Temp. parallel stieg der Zuckergehalt sowohl im Gesamtblut wie im Plasma. Da die Zunahme im Gesamtblut stets die im Plasma übertraf, so muß notwendigerweise der Zuckergehalt der roten Blutkörperchen noch mehr zugenommen haben als der des Plasmas. Mit dem Absinken der Temp. auf normale Höhe fällt auch der Zuckergehalt des Gesamtbutes und, beim normalen Menschen, auch der des Plasmas. Beim Diabetiker dagegen nimmt hierbei der Plasmazucker zunächst noch zu, um dann erst allmählich abzusinken. Es müssen demnach in diesem Stadium die Blutkörperchen, die während des Temperaturanstieges sich mehr wie das Plasma mit Zucker anreicherten, diesen beim Sinken der Temp. auch in erhöhtem Umfange an das Plasma abgegeben haben. Diese Abnahme des Zuckers der Blutkörperchen erfolgt schneller als die Zunahme beim Temperaturanstieg. Es geht aus alledem hervor, daß die bei künstlicher Temperaturerhöhung auftretende Hyperglykämie in ihrem Verlauf durch den wechselnden Zuckergehalt der Blutkörperchen geregelt wird, und die Vff. neigen der auch von HÖBER (Biochem. Ztschr. 45. 207; C. 1912. II. 1877) geäußerten Anschauung zu, daß hierbei eine aktive Tätigkeit der Blutkörperchen die Aufnahme und Abgabe des Zuckers regelt. (Biochem. Ztschr. 48. 200—16. 25/1. 1913. [10/12. 1912.] Leipzig. Med. Klinik.)
RIESSER.

J. Rothfeld, *Über die Wirkung einiger Körper aus der Gruppe des Chloroforms auf die vestibulären Augenreflexe*. Unter dem Einfluß der Narkotica verschwindet die rasche Komponente der Nystagmen in einer bestimmten Reihenfolge. In bezug auf die vestibulären Augenreflexe läßt sich eine spezifische Wrkg. der geprüften Narkotica (*Chloroform*, *Ather*, *Paraaldehyd*) nachweisen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 435—46. 14/1. Lemberg. Neurolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

Robert Plohn, *Jahresbericht über die Fortschritte der pharmazeutischen Chemie, unter besonderer Berücksichtigung der analytischen Ergebnisse* (vgl. Pharm. Post 44. 1 ff.; C. 1911. I. 915). (Pharm. Post. 45. 797—98. 25/9. 806—7. 28/9. 829—30. 5/10. 841—42. 9/10. 853—54. 12/10. 877/78. 19/10. 946—47. 9/11. 961—62. 13/11. 973—74. 16/11. 986—87. 20/11. 1037—38. 4/12. 1059—60. 11/12. 1912.) FÖRSTER.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Elarson* ist das Sr-Salz einer Cl und As am Kohlenstoff gebunden enthaltenden Behenolsäure, fast farbloses, amorphes, geschmackloses Pulver, unl. in W., swl. in A., Ä., Olivenöl, zers. sich beim Erhitzen, u. a. unter Abspaltung von elementarem As. Enthält ca. 13% As und ca. 6% Cl. — *Sennatin* ist ein neues, für die subcutane und intramuskuläre Darreichungsweise anwendbares Abführmittel, welches alle wirksamen Bestandteile der Senneblätter unter Ausschluß der Nebenwrkgg. hervorrufoenden Körper enthält. Dunkle, klare, haltbare, sterile Fl., D. 1,045—1,075. — *Tryen* ist p-Jod-o-sulfoxy-cyclohexatrienpyridin, gelbes, geruchloses Pulver, l. in h. W. — *Coeliacintabletten* enthalten pro Stück 0,3 g getrocknete Mesenterialdrüsensubstanz; sie sollen zur Behandlung der Sklerodermie dienen. — *Follicolin* ist das wss. Fluidextrakt von Folliculi Sennae. — *Kontraluesin Richter* ist eine wss. Lsg. von Sozodol-Chinin-Salicylverb., in welcher metallisches Hg in äußerst feiner Form verteilt ist. — *Liposol* ist ein nach patentiertem Verf. dargestelltes Quecksilberöl, in welchem 0,8% metallisches Hg in kolloider Form verteilt sind. — *Diablastin*, ein neues Mittel zur Bekämpfung der Krebskrankheit, soll aus ameisensauren Salzen in Verb. mit dem Fluidextrakt einer Papaveracee bestehen. — *Molliment*, ein neues Tuberkulosepräparat, soll aus dreifach abgetöteten Perlsuchtkeimen mit Natr. oleinicum bestehen. Wird innerlich in Pillenform gegeben und unterscheidet sich nur dadurch von dem sonst mit ihm identischen *Tebesapin*. — *Perhydrit* nennt E. MERCK die TANATARSche Verb. von Harnstoff und H₂O₂, NH₂·CO·NH₂·H₂O₂, der zur Haltbarmachung geringe Mengen einer acylierten Oxyaminosäure zugesetzt sind. (Pharmaz. Ztg. 58. 5. 4/1. 26. 8/1. 66. 22/1. 88. 29/1.; Apoth.-Ztg. 28. 74. 25/1.) DÜSTERBEHN.

A. Hellriegel, *Einige Bemerkungen über Glycerin Ph. V.* Nach Ansicht des Vfs. ist die Prüfungsvorschrift des Arzneibuches auf As wegen ihrer ungenauen Fassung und des nicht verbürgten einwandfreien Verlaufes der Rk. unbrauchbar und besser durch die GUTZEITSche Probe zu ersetzen. Ferner sollte man ganz besonderen Wert auf die quantitative Best. der Fettsäureester legen. (Apoth.-Ztg. 28. 42—43. 15/1. Lab. von J. G. BRAUMÜLLER & Sohn.) DÜSTERBEHN.

F. Lehmann, *Zur Prüfung von Cresolum crudum*. Nach den Beobachtungen des Vfs. darf bei der Best. des m-Kresolgehaltes nach RASCHIG die HNO₃ dem Kresolschwefelsäuregemisch nicht in kleinen Portionen zugesetzt werden, weil gewisse, namentlich stark xylenolhaltige Kresole unter diesen Umständen explosionsartig reagieren, was nicht der Fall ist, wenn die HNO₃ auf einmal hinzugegeben

wird. Die M. muß alsdann bis zum Eintritt der Rk. kräftig durchgeschüttelt werden. (Apoth.-Ztg. 28. 62—63. 22/1. Königsberg. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

J. Ch. Bongrand, *Über die Neutralisierung der Lösungen des Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrats*. Das Dioxydiaminoarsenobenzolchlorhydrat wird in wss. Lsg. durch die theoretische Menge NaOH (4 Mol.) nur dann genau neutralisiert, wenn die Lsg. konz. ist. In verd. Lsgg., wie sie in der Therapie gebräuchlich sind, ist das Salz dagegen dissoziiert; das Dinatriumsalz des Salvarsans verhält sich in verd. wss. Lsg. wie ein Gemisch von Dinatriumsalz, Mononatriumsalz und freiem NaOH. Zur völligen Neutralisierung einer Lsg. von 0,2 g *Salvarsan* in 70 ccm W. bedarf es, wie aus der kryoskopischen Unters. der Lsg. und den Bestst. der elektrischen Leitfähigkeit derselben nach KOHLRAUSCH hervorgeht, 0,104 g NaOH anstatt der theoretischen Menge von 0,060 g. Es ist also unter den angegebenen Bedingungen ein Überschuß von 54% an NaOH notwendig, um das *Salvarsan* völlig in das Dinatriumsalz überzuführen. Lsgg. mit einem Überschuß von 30% NaOH rufen aber nach VERNES bereits häufig Thrombosen hervor. Indessen dürften derartige Lsgg., die anscheinend weniger toxisch als die allgemein gebräuchlichen sind, doch anwendbar sein, wenn sie mit außerordentlicher Langsamkeit in die Venen eingeführt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 49—55. 16/1.)
DÜSTERBEHN.

R. Richter, *Die Reaktion des p-Lactylphenetidins mit Bromwasser*. Vf. wendet sich gegen die Kritik, die ANSELMINO u. GROSZHEIM (S. 459) an seine Mitteilungen über genannte Rk. knüpfen, und macht auf Widersprüche und Ungenauigkeiten in der Arbeit der beiden Autoren aufmerksam. (Pharm. Zentralhalle 54. 23—25. 9/1. Groß-Schweidnitz.)
GRIMME.

E. Carlinfanti, *Beitrag zur Kenntnis einiger narkotischer Extrakte. II. Mitteilung*. (I. Mitteilung vgl. Boll. Chim. Farm. 49. 919; C. 1911. I. 506.) Nach Verss. des Vfs. bleibt der Alkaloidgehalt narkotischer Extrakte bei ordentlicher Aufbewahrung so gut wie konstant. Die Verss. erstreckten sich über 3 Jahre. (Boll. Chim. Farm. 51. 777—79. November [Juli] 1912. Rom. Chem.-pharm. Inst.)
GRIMME.

Ezio Comanducci, *Die Konstitution des Anilipyrens*. Nach Verss. des Vfs. sind sowohl α -Anilipyrin (F. 75°), wie auch β -Anilipyrin (F. 105°) des Handels keine chemischen Verbb. oder Mischkrystalle, sondern einfache krystallinische Gemische aus Antipyrin und Acetanilid. Denn es gelingt leicht, das Antipyrin mit wenig W., das Acetanilid mit Ä. herauszulösen. In einer Tabelle sind die Krystallisationspunkte und Eutektica für 12 verschieden prozentuale Mischungen beider Komponenten zusammengestellt. Bei 45 Mol.-% Antipyrin und 55 Mol.-% Acetanilid fallen Krystallisationspunkt und Eutektikum bei 45° zusammen. (Boll. Chim. Farm. 51. 741—43. November [Oktober] 1912. Neapel. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.)
GRIMME.

Lino Metello Zampolli, *Über die Konstitution des Anilipyrens nach Ezio Comanducci*. (Vgl. auch das vorhergehende Referat.) Vf. macht darauf aufmerksam, daß in der Tabelle COMANDUCCIS einige Schwankungen vorkommen, die nur auf Überschmelzung zurückzuführen sind. α - und β -Anilipyrin sind einfache mechanische Mischungen von Acetanilid u. Antipyrin. (Boll. Chim. Farm. 51. 780—82. November 1912.)
GRIMME.

Agrikulturrechemie.

Chas. B. Lipman, *Wirkung des Glühens auf die Löslichkeit von Bodenphosphaten*. Vf. führt den experimentellen Nachweis, daß in Böden durch 20 Minuten langes Glühen die Löslichkeit der P_2O_5 -Verbb. nicht unerheblich zurückgeht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 663—64. September [31/7.] 1912. Berkeley. Boden-analyt. Lab. der California-Univ.) GRIMME.

C. J. Lynde, *Osmose in Böden. Böden wirken wie halbdurchlässige Membranen. I. Die Bewegung des W. im Erdboden* kann außer durch die Schwere, die Capillarität und die Wärme auch durch Osmose verursacht werden. Es wird nach einer kurzen Darlegung der Theorie der osmotischen Erscheinungen gezeigt, daß sich lehmiger Untergrund wie eine halbdurchlässige Wand verhält. Eine Röhre, die unten mit Baumwolle und Drahtgaze abgeschlossen und darüber mit etwas Lehm-boden beschickt war, wurde mit einer Lsg. von Zucker oder K_2SO_4 gefüllt u. durch ein Manometer oben verschlossen. Nachdem diese osmotische Zelle in destilliertes W. gesetzt war, stieg der Druck im Innern der Zelle an. Je dicker die Boden-schicht, desto größer ist der beobachtete osmotische Druck. Das W. bewegt sich demnach im Boden gegen die konzentriertere Salzlsg. hin, u. zwar um so schneller, je höher die Temp. ist. (Journ. of Physical Chem. 16. 759—65. Dez. [Amer. Soc. of Agronomy, Lansing. 11/7.*] 1912. MACDONALD College. P. Q. Canada.) MEYER.

C. J. Lynde und F. W. Bates, *Osmose in Böden. Böden wirken wie halbdurchlässige Wände. II.* Die oben beschriebenen Verss. werden in erweitertem Maßstabe noch einmal durchgeführt und bestätigen die dort gezogenen Schlüsse über die Wrkg. des lehmigen Untergrundes als halbdurchlässige Wand. Die osmotische Wirksamkeit des Bodens ist seiner Dicke ungefähr proportional. Aus der Konzentration der in den Zellen benutzten KCl-Lsgg. berechnete sich in einigen Manometern ein Druck von 143,1, 143,1 und 120,2 cm, während nur 3,6, 2,0 und 1,25 cm beobachtet wurden. Es wird berechnet, daß die Dicke des Bodens mehrere Meter sein müßte, wenn dieser Boden eine vollkommene, halbdurchlässige Wand darstellen sollte.

Verss. mit anderen Böden ergaben, daß die osmotische Wirksamkeit von dem Lehmgehalt des Bodens abhängt.

Mit Hilfe dieser Beobachtungen werden einige altbekannte Erscheinungen beim Ackerbau zu erklären versucht. Die intensive Bodenbearbeitung begünstigt das Bakterienwachstum, durch welches wiederum wasserlös. Salze gewonnen werden. Durch die Salzlsgg. und den dadurch hervorgerufenen osmotischen Druck wandert dann das Grundwasser in die oberen Schichten u. befördert das Pflanzenwachstum. Auch die günstige Wrkg. der Drainage, des gewöhnlichen und des künstlichen Düngers wird in ähnlicher Weise zu erklären versucht. (Journ. of Physical Chem. 16. 766—81. Dez. [Amer. Soc. of Agronomy, Lansing. 11/7.*] 1912. MACDONALD College. P. Q. Canada.) MEYER.

Gabriel Bertrand, *Die katalytischen Düngemittel und die Kultur der Rübe*. (Vortrag auf dem Kongresse der Assoc. des Chim. de Sucr. et de Dist. zu Paris am 4. u. 5/4. 1911; vgl. auch Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 743; 29. 681; C. 1912. II. 379.) Vielleicht ist die Verwendung katalytischer Düngemittel bei der Kultur der Zuckerrübe ein Mittel für eine neue Zunahme des Zuckergehaltes derselben. Als solches kommt vielleicht Mn in Frage, das in der Rübe in Mengen von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ mg in 100 g Rüben vorkommt, und dessen biologische

Bedeutung mit der der Oxydasen und Atmungserscheinungen verbunden ist. Vf. bespricht eingehend die einschlägigen Verhältnisse und die daraus und aus Verss. mit Kulturen von *Aspergillus niger*, Hafer und Rüben gezogenen Schlüsse, nach denen Zugabe von Mn in löslicher Form zum Erdboden für die Entw. der Pflanze von Nutzen sein kann. Zwar ist Mn in allen kulturfähigen Böden vorhanden, kann darin aber in unl. Form, als Oxyd oder Silicat, vorkommen. (Vgl. auch BERTRAND u. JAVILLIER, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1337; C. 1911. II. 155; BERTRAND, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 361; C. 1911. I. 1884 nnd nachf. Ref.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 35—48. Januar.) RÜHLE.

P. de Sornay, *Die Löslichkeit des in Böden enthaltenen Mangans*. Zu den Ausführungen BERTRANDS (vgl. vorst. Ref.) verweist Vf. darauf, daß die Bodenarten auf Mauritius lösliches Mn enthalten, das den Böden durch W. u. verd. SS. entzogen werden kann (Digerieren von 100 g der Böden mit 500 cem W. oder 2%ig. S. [HCl, HNO₃] während 24 Stdn.) und von den Pflanzen assimiliert wird. Die Aschen einiger daraufhin untersuchter Pflanzen enthielten 0,090—0,553%, die natürliche Substanz der Pflanzen 0,003—0,015% Mn (vgl. Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 30. 96; C. 1912. II. 1747). (The International Sugar Journal for Planters 14. 64S; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 49—53. Januar. Mauritius.) RÜHLE.

O. Loew, *Über Salze mit katalytischer Düngewirkung*. Im Anschluß an die Beobachtung von BERTRAND und AGULION (Chem.-Ztg. 36. 1272) über die Erntemehrung durch kleine Mengen von *Aluminiumsulfat* weist der Vf. auf frühere ähnliche Beobachtungen von YAMANO (Bull. College of Agric. Tokyo 6. 429; C. 1905. I. 1474) mit *Ammoniakalaun* hin. Die Ggw. von kohlsaurem Kalk im Boden ist jedenfalls von Einfluß auf das Gedeihen der Wurzel, da ja die Tonerdesalze sauer reagieren. Es wurden noch viele andere Salze auf stimulierende Wrkg. untersucht. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Chem.-Ztg. 37. 61. 14/1. 1913. [4/11. 1912.] München.) JUNG.

Mineralogische und geologische Chemie.

Frank R. van Horn, *Ein neues Vorkommen von Silber, Kupfer und Kobaltmineralien in Mexiko*. In der Veta Rica-Mine, Sierra Mojada, Coahuila, finden sich die Erze im oder nahe dem Kontakt von cretaceischem Kalkstein mit „Porphyritbreccie“, welche zers. Rhyolith oder Rhyolithuff sein mag. Die Gangmasse zeichnet sich durch das Vorherrschen von Gips, das fast gleich häufige Auftreten von Baryt, das Fehlen von Quarz und die Seltenheit von Calcit aus. Von den im ganzen gefundenen 21 Mineralien sei folgendes hervorgehoben: Schwefel (namentlich in den oberen Partien), Silber und Kupfer (mit Cuprit überzogen und in eine Matrix von weißem, spaltbarem Gips eingebettet) treten gediegen auf. Der *Argentit* (Analyse 1) zeichnet sich durch einen Kupfergehalt aus, durch den er sich dem seltenen Jalpait, (Ag, Cu)₈S, nähert. Der glänzend rote *Proustite* hat Zus. 2, enthält also auch Kupfer. Für den *Pearcite* empfiehlt sich gegenüber der früher gegebenen (Amer. Journ. Science, SILLIMAN 31. 518; C. 1911. II. 638) die Formel (AgCu)₁₀As₂S₁₁, demnach muß für den isomorphen *Polybasit* die Formel (Ag, Cu)₁₀Sb₂S₁₁ vorgeschlagen werden. Am *Embolite* ließ sich das Spinellzwillingsgesetz konstatieren, im übrigen hat er nicht den Kalkstein verdrängt, sondern imprägniert die Breccie. Der *Erythrit* bildet stern- oder rosettenartige Aggregate und ist stets kristallisiert. (DUBOIS Analytiker.)

	Ag	Cu	S	As	Sb	Summe	D.
1.	86,18	0,70	13,18	—	—	100,06	7,40
2.	64,65	0,70	20,18	15,25	Sp.	100,78	5,60.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 23—30. Januar. Case School of applied Science, Cleveland.) ETZOLD.

P. von Weimarn, Über den Zustand des Goldes im Goldquarz. Goldhaltiger Quarz ist milchweiß und durchscheinend, das Gold muß also in einem überultramikroskopischen Zustande enthalten sein, welcher durch die große Schutzwirkg. der Kieselsäure hervorgerufen ist. Doch kann auch angenommen werden, daß dieses dem Vorhandensein von *kieselsaurem Gold* zuzuschreiben ist. Um die hier vorliegenden Verhältnisse aufzuklären, unternahm Vf. eine systematische experimentelle Unters. in dieser Richtung. Bezüglich der Schutzwirkg. der Kieselsäure gegenüber Goldsolen liegen nur sich widersprechende Angaben vor. Verss. mit konzentrierterem *Goldchlorid* u. *Natriumsilicat*sgg. haben gezeigt, daß, wenn auch kieselsaures Gold als eine stabile stöchiometrische Verb. existiert, so nur unter besonderen Bedingungen, denn bei Rkk. in den Äquivalenten nahen Mengen erhält man Gallerten, welche im Laufe der Zeit spontan metallisches Au von verschiedenem Dispersitätsgrade abscheiden. Beim Zusammengießen einer Goldsalz- u. Na_2SiO_3 -Lsg. verschwindet die gelbe Färbung der ersteren Lsg. im Laufe von einigen Min., und die Fl. erscheint wasserklar. Wird in 0,1%ig. Lsg. gearbeitet, so bleibt die Fl. einige Tage hindurch farblos nimmt allmählich eine rosa, eine lila Färbung an und geht schließlich in Blau über. Die Ausscheidung eines Nd. erfolgt ungefähr nach einem Jahr, die Koagulation verläuft dagegen sehr langsam u. die Lsg. bleibt noch länger gefärbt. Bei großen Konzentrationen tritt die Koagulation schneller ein, zur vollständigen Entfärbung sind jedoch bis $1\frac{1}{2}$ Jahre erforderlich. Diese Erscheinungen erklärt Vf. durch die Entstehung des instabilen Goldsilicats und dessen Selbstreduktion. Aller Wahrscheinlichkeit nach wirkt auf die Selbstreduktion das Licht beschleunigend ein, und das Goldsilicat ist nur dann stabil, wenn auf das Goldquantum ein großer Überschuß von Kieselsäure kommt. Die aus 0,1- u. 1%ig. Lsgg. entstandenen Goldndd. ergaben sich bei der mkr. Unters. als undeutlich krystallinisch. Wird das farblos erscheinende Filtrat vom Nd. des kolloidalen Goldes bis zur Trockne eingedampft, so bedeckt sich der Boden des Gefäßes mit einer stellenweise purpurrot gefärbten Kieselsäureschicht. Die ultramikroskopische Unters. zeigte, daß hier ein disperses System vorliegt, in dem das dispersoide Gold so innig mit den Kieselsäureteilchen vermischt ist, daß es nicht gelingt, dasselbe als getrennte Ultramikronen wahrzunehmen. Aus den experimentellen Daten läßt sich folgern, daß die Anwesenheit von Reduktionsmitteln nicht unbedingt erforderlich ist zur Entstehung von metallischem Au aus Lsgg., die Goldsalze u. Kieselsäure enthalten. Bei der Entstehung von goldhaltigen Quarzadern hat die gleichzeitige Ausscheidung von Quarzkrystallen und kieselsaurem Gold aus einem Kieselsäure enthaltenden Dispersionsmittel eine wesentliche Rolle gespielt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide II. 287—90. Dezember [9/12.] 1912. St. Petersburg. Berginst. Physikal.-chem. Lab.)

FISCHER.

A. Scheller und V. Gheorghiu, Spezifische Wärme rumänischer Erdöle und Erdölprodukte. In einer Tabelle sind die Destst. und einige physikalische Eigenschaften verschiedener *rumänischer Erdöle* u. raffinierter Prodd. zusammengestellt. Die Best. der *spezifischen Wärmen* geschah bei der Temp. zwischen 14 und 20° mittels der BERTHELOT-MAHLERSchen Bombe. (Petroleum 8. 533—34. 15/1. Zentralab. der „Steaua Romana“.)

JUNG.

J. W. Turrentine, *Zusammensetzung der Salzquellen der Vereinigten Staaten (mit Analysen von A. B. Merz und R. F. Gardner)*. I. Steinsalz, künstliche Solen und Mutterlaugen von künstlichen Solen. Die vorliegende Unters. wurde angeregt durch das Studium der Frage, welche Quellen für Kaliumsalze in den Vereinigten Staaten erschlossen werden könnten. Da Kalium und Natrium häufig gemeinsam vorkommen, so war der Gedanke, daß Kaliumsalze auch im Steinsalz und in anderen Salzquellen der Vereinigten Staaten vorkommen könnten, nicht von der Hand zu weisen; Vf. hat daher Muster von erbohrtem Steinsalz, künstliche Solen aus diesem und die schließlich davon verbleibenden Mutterlaugen untersucht. Es ergab sich, daß die künstlichen Solen auffallend reine, in ihrer Zus. nicht sehr verschiedene Lsgg. von Chlornatrium sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 828—33. Nov. [7/8.] 1912. Washington. Dept. of Agriculture, Bureau of Soils.)

HELLE.

J. Laub, *Über einige Beobachtungen der Luftpolektrizität und Radioaktivität auf dem Atlantischen und Großen Ozean*. I. Bestimmung des Emanationsgehaltes im Ozeanwasser. Beobachtet wurden das Potentialgefälle, die elektrische Leitfähigkeit, die Induktion der Luft und der Emanationsgehalt des Meerwassers. Gleichzeitig wurden die meteorologischen Elemente mit aufgenommen. Vf. erhält als mittleren Emanationsgehalt des W. für den Atlantischen Ozean 0,14 Macheeinheiten, für die Maghelaensstraße 0,09, für den Pacific 0,08. Als Mittel ergibt sich 0,10. Das W. enthält hiernach relativ sehr wenig Emanation. (Physikal. Ztschr. 14. 81—83. 15/1. 1913. [Anfang Sept. 1912.] La Plata [Argentinien]. Sección Geofísica de la Universidad Nacional.)

BYK.

E. Wiechert, *Die Untersuchungen über die atmosphärische Elektrizität*. Zusammenfassender Vortrag vor der Schweizer Naturforscherversammlung zu Altdorf. Es werden die Methoden und Resultate der Erforschung der Leitfähigkeit und der freien Ladung (Potentials) der Atmosphäre dargestellt. Als Gesamtbild der Erscheinungen erhält Vf. schließlich das folgende: Verschiedene radioaktive Bestandteile des Erdbodens diffundieren auf verschiedene Art in die Luft, je nach Beschaffenheit der Gesteinsschichten, des Feuchtigkeitsgehalts des Bodens und den Schwankungen des Luftdrucks. Sie werden durch Luftwirbel in die Höhe geführt, und ihre spontane Zers. bedingt die Ionisation der Luft. Daneben wirken auf die Leitfähigkeit die Sonnenstrahlen, die γ -Strahlen der Erde u. vielleicht auch solche des interplanetarischen Raumes. Ein Teil der Ionen bewahrt ihre Beweglichkeit, die anderen werden von Staubeilchen weggefangen, die dadurch elektrisiert werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 385—400. 15/11. [9/9.] 1912. Göttingen-Altdorf.)

BYK.

Analytische Chemie.

P. Lebeau und A. Damiens, *Über eine Methode zur Analyse der Gemische von Wasserstoff und gesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff, Methan, Äthan und Propan*. Vff. setzen das betreffende Gasgemisch der Einw. von fl. Luft, von fester CO_2 + Aceton oder von durch fl. Luft abgekühltem PAe. aus und unterwerfen es dann der fraktionierten Dest. Eine Trennung des H und Methans gelingt zwar nicht, doch hat eine solche Trennung kein großes Interesse, weil die eudiometrische Verbrennung die Zus. eines solchen Gemisches zu bestimmen erlaubt. Dagegen läßt sich ein zuvor in fl. Luft abgekühltes Gemisch von H und Äthan glatt in seine Bestandteile trennen. Gemische von H, Methan und Äthan, bezw.

von H, Methan und Propan lassen sich in analoger Weise in Äthan, bezw. Propan und ein Gemisch von H und Methan zerlegen. Auf die gleiche Weise kann ein Gemisch von H, Methan, Äthan und Propan in zwei Teile gespalten werden, in ein Gemisch von H und Methan einerseits und ein solches von Äthan und Propan andererseits. Die Zus. dieser beiden Gemische läßt sich dann leicht eudiometrisch ermitteln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 144—47. [13/1.*]) DÜSTERBEHN.

W. P. Kelley und Wm. Mc George, *Die Bestimmung von Humus in hawaiischen Böden*. Vergleichende Bestst. von Humus nach den bekannteren Methoden. Die besten Werte lieferte nachstehende Methode der Vf.: Der Boden wird zunächst zur Entfernung von CaO und MgO mit verd. HCl ausgezogen, der ungel. Rückstand wird mit 4%ig. NH₃ behandelt, wobei der Humus in Lsg. geht. 50 ccm dieser Lsg. (= 1 g Boden) werden durch ein näher beschriebenes Tonfilter gesaugt, das Ungelöste mit 200 ccm 4%ig. NH₃ nachgewaschen. Der Abdampfrückstand dieser Lsg. wird nach dem Trocknen und Glühen gewogen, Differenz = Humus. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 664—67. September [31/5.] 1913. Honolulu. Hawaii-vers.-Station.) GRIMME.

L. W. Winkler, *Über den Nachweis und die colorimetrische Bestimmung des Bleies, Kupfers und Zinks im Leitungswasser*. Die Rk. auf Blei im W. mittels H₂S ist in alkal. Lsg. empfindlicher, in essigsaurer Lsg. fast doppelt so stark, wenn in der Fl. gleichzeitig elektrolytisch dissoziierende Salze gelöst werden. Besonders geeignet erwies sich Ammoniumchlorid, da es die Ausscheidung von Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd auch dann verhindert, wenn Ammoniak binzugefügt wird. Die Rk. in alkal. Lsg. hat den Vorzug, daß in Ggw. von Kaliumcyanid Kupfer mit Sulfiden nicht reagiert. Der Vf. empfiehlt zum Nachweis von Blei folgende zwei Rkk. 1. 100 ccm Leitungswasser werden mit 2 ccm 10%ig. Essigsäure versetzt. Man löst in der Fl. 2 g reines Ammoniumchlorid u. tröpfelt 2—3 Tropfen Natriumsulfidlg. hinzu. 2. Eine zweite Probe von 100 ccm wird mit 2—3 Tropfen 10%ig. Kaliumcyanidlg. versetzt. Bei Ggw. merkbarer Eisenmengen färbt sich die Fl. vorübergehend blaß bräunlichgelb. Nachdem die Farbe verschwunden ist, löst man 2 g Ammoniumchlorid, fügt 5 ccm 10%ig. Ammoniak und 2—3 Tropfen Natriumsulfidlg. hinzu. Ist die Fl. in beiden Fällen bräunlich, so ist Blei sicher zugegen. In Ggw. von Cu ist die Farbe der Probe 1. kräftiger, ist kein Blei, sondern nur Cu vorhanden, so bleibt die Probe 2 farblos. Auf diese Weise läßt sich noch ein Bleigehalt von 0,2 mg im Liter nachweisen. Trübes Untersuchungswasser muß vorher filtriert werden, da etwa suspendiertes Ferrihydroxyd die Rk. stört. Dabei muß aber eine größere Menge W. filtriert und die ersten 500 ccm verworfen werden, weil das Filtrierpapier anfangs etwas Blei zurückhält. Es hat sich gezeigt, daß man keine calorimetrische Bleibest. ausführen kann, wenn man in die Vergleichsflüssigkeit nachträglich verd. Bleinitratlg. tröpfelt, bis die Farbe des untersuchten W. erreicht ist. Arbeitet man aber in essigsaurer oder ammoniakal. Lsg. bei Ggw. von Ammoniumchlorid, so erhält man trotz nachträglichen Eintröpfelns von Bleislg. ganz richtige Resultate. Die calorimetrische Bleibest. kann nur in frisch aus der Leitung entnommenem W. ausgeführt werden, da bei der Versendung bleihaltigen W. das im W. gel. Blei, wenn auch nur äußerst geringe Mengen Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat zur Abscheidung gelangen, größtenteils durch den Nd. abgeschieden wird. Diese Tatsache ist von hygienischem Interesse insofern, als man durch Ferrihydroxyd bleihaltiges W. vollständig entbleien kann, solches W. also für Genußzwecke geeignet machen kann. Das geschieht durch Zusatz von Eisenchloridlg. oder Alaunlg.

Die Rk. mit H₂S auf Kupfer in essigsaurer Lsg. ist in Ggw. eines Elektrolyten

ebenfalls etwa doppelt so kräftig. Ist neben Cu auch Blei zugegen, so kommt als untrüglich nur die Rk. mit Kaliumferrocyanid in Betracht. Die Rk. ist in neutraler Lsg. in Ggw. von Hydrocarbonaten schöner, beständiger und empfindlicher als in saurer Lsg. Wird die rötliche Kupferferrocyanid enthaltende Fl. mit etwas Kaliumcyanidlg. versetzt, so färbt sie sich grünlichgelb durch Kaliumferricyanid. Diese Farbe ist noch deutlicher als die durch Kupferferrocyanid verursachte rötliche Farbe. Diese grünlichgelbe Farbenrk. gestattet den Nachweis geringster Mengen Cu auch in Ggw. von Eisen, Zink und Blei. Verss. haben ergeben, daß auf Grundlage der durch Kupferferrocyanid bedingten rötlichen Färbung die colorimetrische Kupferbest., vorausgesetzt, daß Hydrocarbonate zugegen sind, sehr genaue Resultate liefert. Ist in der Lsg. Cu und Pb zusammen zugegen, so können beide nacheinander in derselben Fl. colorimetrisch bestimmt werden. Man bestimmt in Ggw. von Kaliumbicarbonat unter Anwendung von Kaliumferrocyanid (auf 100 ccm 2—3 Tropfen 1^o/₁₀ig. Lsg.) erst das Kupfer, dann mengt man zu den rötlichen Fl. etwas Kaliumcyanidlg. (auf 100 ccm 2—3 Tropfen 10^o/₁₀ig. Lsg.), wodurch die rötliche Färbung ins Grünlichgelbe umschlägt. Man mengt nun zu beiden Fl. ammoniakal. Ammoniumchloridlg. (auf 100 ccm Fl. 10 ccm) und endlich 2—3 Tropfen Natriumsulfidlg. Die nur Kupfer enthaltende Fl. wird rasch entfärbt, da das Natriumsulfid das Kaliumferricyanid reduziert, die bleihaltige Fl. dagegen bräunt sich. Zur farblosen Kontrollflüssigkeit wird nun durch Zuträufeln von Bleinitratlg. das Blei colorimetrisch bestimmt.

Um geringe Menge Cu oder Pb in Leitungswasser zu bestimmen, werden 50) ccm mit 1 g reinem Ammoniumchlorid, 2 Tropfen Natriumsulfidlg. und 0,1 g Alaun auf dem Dampfbade erwärmt. Hierbei wird Kupfer- und Bleisulfid von dem sich gleichzeitig bildenden Aluminiumhydroxyd zur vollständigen Abscheidung gebracht. Man läßt absitzen, filtriert über Watte. Man gibt jetzt in die Kochflasche etwa 20 ccm 10^o/₁₀ig., reine HCl, erwärmt, fügt etwas Bromwasser hinzu u. schüttet die w. S. auf den Wattebausch. Man wiederholt das Verf., bis der Nd. gel. ist. Die salzsaure Lsg. wird mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 0,5 g Weinsäure und 0,1 g kryst. Natriumacetat in 5 ccm h. W. gel. und die Lsg. in einem Kölbchen geschüttelt, die Schale mit 5 ccm W. und 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser nachgespült. Wäre weder Cu, noch Pb u. Fe zugezogen, so würde die Fl. farblos bleiben. Ist nur Fe zugegen, so scheidet sich Schwefelmilch ab. In Ggw. von Cu oder Pb färbt sich die Fl. bräunlich und erzeugt langsam eine Fällung, die nach einem Tag abfiltriert wird. Der Nd. wird mit Bromwasser befeuchtet, in h. verd. HNO₃ gel., 1—2 Tropfen HCl und 0,1 g Kaliumnitrat hinzugefügt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in wenig dest. W. gel., Kaliumbicarbonat zugesetzt und dann die Cu- und Pb-Best. in oben angegebener Weise ausgeführt. Das Verf. gestattet den Nachweis und die Best. der geringsten Mengen Cu und Pb, es ist aber bei Ggw. äußerst geringer Mengen darauf zu achten, daß selbst die reinsten käuflichen Reagenzien vor dem Gebrauch von den fast immer enthaltenen Cu- oder Pb-Spuren zu befreien sind, die SS. u. das Bromwasser durch Dest., die Alaun-, Weinsäure- und Ammoniumchloridlgg. dadurch, daß sie in verd. H₂S-Wasser bereitet und nach längerem Stehen filtriert werden.

Um in Leitungswasser Zink neben Blei, Kupfer, Eisen und Mangan nachzuweisen oder zu bestimmen, wird 1 l W. mit Ammoniumchlorid, einigen Tropfen Natriumsulfidlg. oder frischem Schwefelammonium, dann mit 0,2 g Alaun versetzt, erwärmt und auch hier bei sehr weichem oder dest. W. etwa 0,5 g reines Kaliumbicarbonat gel. Die Fl. wird filtriert, der Nd. mit Bromwasser und HCl gel., die Lsg. mit HNO₃ zur Trockne verdampft, der Rückstand wird in HCl gel. u. nochmals eingedampft, dann in 1 ccm n. HCl gel., in ein Kölbchen gegossen und die

Schale mit 10 ccm starkem Schwefelwasserstoffwasser nachgespült. Das Kochfläschchen läßt man über Nacht verkorkt stehen. Verss. haben nämlich gezeigt, daß aus geringen Mengen Zn, Fe, Mn, Cu und Pb enthaltende $\frac{1}{10}$ -n. HCl durch H_2S nur Cu u. Pb gefällt werden. Der Nd. wird filtriert und mit 10 ccm frischem H_2S -Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 2 ccm konz. Essigsäure angesäuert, 2—3 ccm Ammoniumacetatlsg. zugemischt, wobei sofort weißes Zinksulfid gefällt wird. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei etwa 0,1 mg. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 38—44. 17/1. 1913. [3/7. 1912.] Budapest.) JUNG.

V. Goldschmidt, *Über Indicatoren zur mechanischen Gesteinsanalyse und spezifischen Gewichtsbestimmung*. Vf. bemerkt zu dem von LINCK (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 508; C. 1912. II. 1173) beschriebenen Kästchen mit Indicatoren zur Best. der D. von Fl., daß er seit 1880 ein ähnliches Kästchen in Benutzung gegeben habe, welches auch wiederholt in der Literatur Beachtung gefunden habe. Der wesentliche Unterschied ist der, daß Vf. nicht durchweg gläserne Indicatoren, sondern wegen deren leichten Angreifbarkeit zum Teil natürliche verwendet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 39—44. 15/1. Heidelberg.) ETZOLD.

W. Heeger, *Über die mikrochemische Untersuchung fein verteilter Carbonate im Gesteinsschliff*. KRECH (Jahrb. d. Kgl. Preuß. geol. Landesanstalt 1909. I. 59—113) behandelte, um nachzuweisen, daß ein Dolomitmineral Fe-haltig ist, den Schliff mit frischer Ferricyankaliumlsg., der etwas verd. HCl (keine sichtbare CO_2 -Entw.!) zugesetzt wurde; dabei färbten sich Dolomitkörner deutlich blau, Calcit dagegen nicht. Von der Tatsache ausgehend, daß die meisten natürlichen Gesteinscarbonate einen FeO-Gehalt aufweisen, suchte Vf. die Methode zu einer brauchbaren Unterscheidungsart von Calcit u. Dolomit u. zum Sichtbarmachen auch kleinster carbonatischer Teilchen auszubilden. Zu diesem Zweck erwies es sich dienlich, den Säurezusatz nicht zu schwach zu nehmen, denn wenn das Carbonat genügend angegriffen ist, reicht die geringste Spur von Ferrocyankalium zur Blaufärbung aus. Als ziemlich allgemein brauchbar erwies sich eine Lsg., in der auf etwa 2—3 ccm ungefähr $\frac{1}{10}$ -n. HCl einige Tropfen Ferricyankaliumlsg. zugesetzt waren. Sind Calcit oder Dolomit nicht vollkommen Fe-frei, so färbt sich ersterer sofort, während sich noch CO_2 entwickelt, intensiv blau, während bei letzterem die Gasentw. fehlt, u. die Färbung ganz allmählich eintritt. Natürlich versagt die Methode, wenn Fe nicht vorhanden ist, ferner spielen die physikalischen Eigenschaften, Korngröße, feine Zerreibung, Raubigkeit der Oberfläche, Spaltungstracen usw. eine Rolle, so daß beim Vers. quantitativer Schätzungen größte Vorsicht geboten ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 44—51. 15/1. Jena.) ETZOLD.

A. Leclère, *Über die Bestimmung der Jodwasserstoffsäure in der Jodtinktur*. Bekanntlich bestimmt man zunächst das freie Jod durch Hyposulfit und darauf das als HJ vorhandene Jod, indem man KJO_3 zusetzt und das nach der Rk.: $HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O$ freigemachte Jod titriert. Hierbei werden in der Regel zwei Fehler begangen. Der erste Fehler beruht darauf, daß das KJO_3 gewöhnlich sauer reagiert, und dadurch eine zu große Menge Jod frei wird, wenn man die KJO_3 -Lsg. nicht vorher in Ggw. von etwas Phenolphthalein durch verd. NaOH neutralisiert. Der zweite Fehler liegt in der obigen Reaktionsgleichung, die durch die folgende: $KJO_3 + 6HJ = KJ + 3H_2O + 6J$ ersetzt werden muß. 1 Atom titriertes Jod entspricht also 1 Mol. HJ. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 68—69. 16/1.) DÜSTERBEHN.

W. Iwanow, *Eine neue Methode der qualitativen Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von salpetriger Säure*. Die Best. beruht auf der B. einer intensiv blau

gefärbten *Verb. des Iridiums bei der Einw. von HNO₃* schon bei Ggw. von 0,0001 g HNO₃. Die Rk. ist nicht so empfindlich wie z. B. diejenige mit Diphenylamin, besitzt aber den Vorzug, daß von den oxydierend wirkenden Stoffen nur dem Cl dieselbe Eigenschaft zukommt, während Eisenoxydsalze u. HNO₃ diese Färbung nicht geben. Als Reagens wendet Vf. eine Lsg. von IrO₂ oder (NH₄)₂IrCl₆ in konz. H₂SO₄ an, wozu 0,025 g Ir in Form dieser Verb. in 3—5 ccm W. gelöst und in 100 ccm 98—99%ig. H₂SO₄ unter Umrühren hineingegossen werden. Die Mischung wird bis zum Sieden erhitzt, wobei sie farblos wird; die Konzentration der Lsg. soll nach dem Bereiten 96—96,5%ig. H₂SO₄ entsprechen, weil die Ir-Lsgg. in mehr konz. oder verdünnten Lsgg. die blaue Farbe mit HNO₃ nicht aufweisen. Zu 5 ccm des auf Siedetemp. gebrachten Reagenses wird die auf HNO₃ zu prüfende Substanz (in fester Form) gegeben, wobei die Blaufärbung sofort eintritt. Bei größeren Mengen HNO₃ ist die Färbung grüngelb; sie tritt aber nicht auf, wenn in einem CO₂-Strome gearbeitet wird. Verschwindet die Blaufärbung nach kurzer Zeit, so sind 0,0001—0,0005 g HNO₃ zugegen; eine bleibende hellblaue Farbe deutet auf 0,0005—0,001 g HNO₃, und eine dunkelblaue auf größere Mengen. Wegen des hohen Preises des Ir werden zur Regeneration desselben die gebrauchten Lsgg. bis zur Trockne verdampft, mit NH₃ übersättigt und während einiger Stdn. durch Ameisensäure auf dem Wasserbade zu metallischem Ir reduziert. Dasselbe wird abfiltriert, getrocknet, mit NaCl vermischt und im Cl-Strome bei Dunkelrotglut erhitzt, wobei fast das ganze Ir in Na₂IrCl₆ übergeht, welches für die Bereitung einer neuen Lsg. dienen kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1772—75. 8/12. 1912; Chem.-Ztg. 37. 157. St. Petersburg. Zentrallab. der TENTELEWSCHEN Chem. Fabrik.)

FISCHER.

Robert Schwarz, *Eine schnelle mikroskopische Methode zur Bestimmung von Arsen als Auripigment in Schellack*. Auripigment (Operment), As₂S₃, wird in Indien allgemein dem Schellack zugesetzt, um ihn durchsichtiger und hell strohgelb gefärbt zu machen. Selbst in sog. „arsenfreiem“ Schellack sind kleinere oder größere Mengen Arsen meist in Form von Operment enthalten. Die Methode des Vfs. beruht darauf, daß 1. Auripigment in A. unl. ist und aus alkoh. Lsgg. des Schellacks durch Zentrifugalkraft abgeschieden wird, 2. daß u. Mk. Auripigment als charakteristische, durchsichtige körnige Massen und unvollständig ausgebildete Krystalle von charakteristischer gelbgrüner Farbe erscheint, und zwar sind in jedem mkr. Feld ein oder mehrere solche Krystalle zu sehen. Man löst 10 g der fein gepulverten Probe in 15 ccm Methylalkohol unter Erwärmen, zentrifugiert 5—6 Min. bei 1000—1500 Umdrehungen pro Minute in einem graduierten Rohr, dekantiert, schüttelt mit Methylalkohol u. zentrifugiert nochmals 1—2 Min. Dann dekantiert man den A. so vollständig als möglich ab und bringt einen kleinen Teil der Fällung unter das Mk. Noch bei einem Gehalt von 4 : 1000000, wenn die Gutzeit- und Marshprobe nur noch Spuren As anzeigen, gibt diese neue Methode einen qualitativen Nachweis. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 660—61. September [15/7.] 1912. Micr. Lab. Station for Art of Brewing New York City.)

BLOCH.

John A. Schaeffer, *Colorimetrische Bestimmung von Eisen in Blei und seinen Oxyden*. Folgende Methode wird empfohlen: 1 g Bleiglätte oder metallisches Blei werden in einem Becherglase mit 15 ccm W. und einer genügenden Menge HNO₃ in Pb(NO₃)₂ übergeführt u. in W. gel., bei Mennige werden 1 g zunächst mit 10 ccm W. und genügend HNO₃ behandelt, alsdann wird mit 10 ccm H₂O₂ (1 : 3,5) 1 Min. gekocht. Die so erhaltenen Pb-Lsgg. werden einige Zeit zur Oxydation des Fe gekocht, nach dem Erkalten mit NH₃ neutralisiert, mit HNO₃ eben wieder angesäuert, event. durch Zusatz von 5 Tropfen H₂O₂ geklärt, in einen NESZLERSCHEN Zylinder von 100 ccm Fassungsvermögen übergespült, mit 15 ccm Rhodanammoniumlg.

(1 : 20) versetzt u. zur Marke aufgefüllt. Die Färbung wird verglichen mit folgender Testlsg.: 0,7022 g Eisenalaun werden in W. gel., nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mit $KMnO_4$ in der Siedehitze oxydiert (Überschuß vermeiden!) und nach dem Erkalten auf 1 l aufgefüllt. In einen NESZLERSchen Zylinder gibt man 10 ccm H_2O_2 (1 : 3,5), dieselbe Menge HNO_3 , wie zur Lsg. der zu untersuchenden Probe nötig war, und 15 ccm Rhodanammoniumlsg. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm wird mit der Testlsg. auf gleiche Farbtiefe eingestellt. Bei Einwage von 1,0 g Substanz entspricht 1 ccm verbrauchte Lsg. = 0,01% Fe. Beträgt der Fe-Gehalt mehr wie 2—3%, muß wegen der Tiefe der Farbe weniger Substanz genommen werden. Empfindlichkeitsgrenze der Methode 0,001% Fe. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 659—60. September [20/6.] 1912. Joplin Mo. Lab. der Picher Lead Company.) GRIMME.

F. H. Campbell, *Die Trennung von Eisen und Mangan*. Das Verf. beruht darauf, daß das Eisen aus einer Ferrisalzlsg. auf Zusatz von KJ u. KJO_3 sofort vollständig ausfällt, während Mn in der Kälte unberührt bleibt. Zur Ausführung einer Best. neutralisiert man die kalte Lsg. der Fe- u. Mn-Salze, am besten der Sulfate, fast mit NH_3 , fügt ein Gemisch gleicher Raumteile einer 25%ig. KJ-Lsg. und einer gesättigten KJO_3 -Lsg. hinzu, läßt den Nd. absitzen, entfernt erst dann das Jod durch Zusatz von 20%ig. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. und läßt wieder absitzen. Dann dekantiert man durch ein Filter ab u. wäscht den Nd. auf dem Filter mit W. von allmählich zunehmender Temp., schließlich mit sd. W. aus. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer säuert man mit HCl an, setzt etwa 5 ccm gesättigte NH_4 -Phosphatlsg. u. 20 g festes NH_4Cl zu und macht durch allmählichen Zusatz von NH_3 schwach alkalisch. Der Niederschlag wird beim Digerieren bei 80° allmählich krystallinisch; er wird im Goochtiiegel gesammelt und als $Mn_2P_2O_7$ gewogen. (Vgl. GOOCH und AUSTIN, Ztschr. f. anorg. Ch. 18. 339; C. 99. I. 378.) Bei Gegenwart von Ca u. Mg muß die Abscheidung des Mn im Filtrate als Sulfid erfolgen, das in S. gel. u. dann wie oben angegeben wieder gefällt wird. Ni, Co und Zn stören nicht wegen der Löslichkeit ihrer Phosphate in NH_3 . Die für das Mn hiernach gefundenen Werte entsprechen genau den auf titrimetrischem Wege mit Oxalsäure gefundenen, die für das Fe gefundenen sind etwas zu hoch, wohl infolge Ggw. basischer Salze. Dies kann den Wert dieses Trennungsverf. nicht beeinträchtigen, da man durch Lösen des Fe-Nd. u. Titration einwandfreie Werte erhält. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 3—4. 15/1. 1913. [31/10.* 1912.] Melbourne. Univ.) RÜHLE.

K. Voigt, *Nochmals meine „Schnellmethode für Zinkbestimmung“*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 205; C. 1912. I. 853.) Verss. haben ergeben, daß die mit der Schnellmethode erhaltenen Resultate sich mit den Ergebnissen der ausführlichen Analyse decken, also kein Zinkverlust durch Rückbildung von Zinksilicat eingetreten war. Im Anschluß wurden die Bedingungen studiert, unter denen bei direkter Übersättigung eines sauren Zinkerzauflusses, bezw. einer Zinksilicatlsg. mit Ammoniak Zink dennoch mitgefällt werden kann. Es ergab sich, daß nicht der Ammoniaküberschuß, sondern auch die Menge der vorhandenen Ammoniumsalze eine wesentliche Rolle spielt. Bei Übergießen von fein zerkleinertem Kieselzinkerz, $Zn_2SiO_4 + 1aq.$, mit Ammoniak geht Zn in nicht unbedeutender Menge in Lsg., und zwar scheint das Silicat sich zu lösen. Mit Ammoniumchloridlsg. (1 : 3) hinterläßt das Zinksilicat beim Erwärmen reine Kieselsäure als Nd. Mit ammoniakalischer Ammoniumchloridlsg. tritt schon in der Kälte eine klare Lsg. ein, die sich sehr schnell trübt und einen flockigen Nd. abscheidet. Man muß bei der Schnellmethode dafür sorgen, daß immer genügende Mengen NH_4Cl vorhanden sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 47—48. 17/1. 1913. [15/10. 1912.] Hannover.) JUNG.

James M. Bell und Charles F. Cowell, *Methoden für die Herstellung von neutralen Lösungen von Ammoniumcitrat*. Vff. haben zwei Methoden zur Best. des Endpunktes bei der Titration schwacher SS. mit schwachen Basen, wo die gebräuchlichen Indicatoren versagen, ausgearbeitet. Die Methoden eignen sich besonders zur Nachprüfung, ob *Ammoniumcitratlösungen* völlig neutral sind. Nach der ersten Methode wird mit Chlf. extrahiert, der Überschuß an NH_3 wird mit Chlf. herausgelöst und mit verd. S. titriert. Es läßt sich auf diesem Wege das genaue Verhältnis der nötigen Mengen an NH_3 und Citronensäure, die zur B. des Ammoniumcitrats nötig sind, ermitteln.

Trägt man die Anzahl cem Ammoniak, die Verwendung finden, als Abszissen und die Anzahl cem Säure, die zur Neutralisation von 50 cem des Chloroform-extraktes nötig sind, als Ordinaten auf, so resultiert die Menge des anzuwendenden Ammoniaks leicht. Die zweite Methode beruht auf dem Messen der Neutralisationswärme bei der Titration. Der Endpunkt wird durch einen Knickpunkt der Temperaturkurve angezeigt: Die letztere Methode wurde durch die Best. der bei der Neutralisation von H_2SO_4 (verd.) mit NH_4OH (verd.) sich entwickelnden Temp. nachgeprüft. Mit diesen beiden Methoden läßt sich eine völlig neutrale Ammoniumcitratlg. herstellen; die dem Original beigegebenen Kurven verdeutlichen die Genauigkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 49—54. Januar 1913. [20/11. 1912.] Chapel Hill, N. C. Univ. of North Carolina, Dep. of Chemistry.) STEINHORST.

F. H. Rhodes, *Nachweis und Bestimmung von Cyan und Cyanwasserstoff*. Nach einer Besprechung der bekannteren Methoden zur Best. von Cyan und HCN beschreibt Vf. seine eigenen Verss. Es wurde zunächst der Nachweis geführt, daß schwach salpetersaure AgNO_3 -Lsg. Cyan im Gegensatz zur HCN nicht absorbiert. Folgende Methode zur quantitativen Best. hat sich als brauchbar erwiesen: Zwei Absorptionsgefäße werden hintereinander geschaltet, das erste wird beschickt mit 10 cem einer 10%ig. AgNO_3 -Lsg. + 1 Tropfen $\frac{1}{6}$ -n. HNO_3 , das zweite mit 10 cem $\frac{1}{2}$ -n. KOH. Das entwickelte Gas wird durch das System geschickt und 10 Min. ein gelinder Luftstrom durchgesaugt. HCN wird sich quantitativ in der ersten Flasche, $(\text{CN})_2$ in der zweiten finden. Zum Nachweis des letzteren gibt mit zur Lsg. 5 cem FeSO_4 -Lsg. und 1 Tropfen FeCl_3 -Lsg. und löst nach 15 Min. den ausgeschiedenen Fe-Nd. durch Zusatz von verd. H_2SO_4 . Ein blauer Nd. oder eine grüne Färbung der Fl. zeigt Cyan an. Es lassen sich so noch sicher 0,2 cem Cyan in dem untersuchten Gasgemisch nachweisen. Vf. faßt seine Verss. in nachstehenden Schlußfolgerungen zusammen: HCN wird schnell und quantitativ von schwach saurer AgNO_3 -Lsg. unter B. von AgCN absorbiert, Cyan dagegen nicht. Der Nachweis von Cyan neben HCN in Gasgemischen gelingt noch bei Anwesenheit von 0,3 cem Cyan. HCN u. Cyan lassen sich leicht nebeneinander bestimmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 652—55. September [6/6.] 1912. Ithaca. N.-Y. CORNELL-UNIV.) GRIMME.

L. V. Redman und E. O. Rhodes, *Schnelle und genaue Methode zur Bestimmung von Phenol*. Vergleichende Phenolbestst. nach der Hypobromit- und der Bromid-Bromatmethode. 1. Hypobromitmethode. Erforderliche Lsgg.: $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. (hergestellt durch Lösen von 125,0 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 5 l W.), $\frac{1}{10}$ -n. Hypobromitlg. (hergestellt durch Lösen von 40 g Br in 5 l $\frac{1}{4}$ -n. KOH), HCl (D. 1,2) u. 20%ig. KJ-Lsg. Als Testflüssigkeit diene eine Lsg. von 1,46 g Phenol (Kp. 181—182°) zu 1 l W. Zur Ausführung der Best. werden in eine $\frac{1}{2}$ l-Flasche der Reihe nach gegeben: 61 cem W., 5 cem HCl, 15 cem Phenollsg., 19 cem Hypobromitlg. Die Flasche wird verschlossen und eine Zeitlang mit der Maschine geschüttelt. Darauf werden 5 cem KJ-Lsg. zugegeben und abermals 3 Min. lang

geschüttelt. Schließlich wird der Bromüberschuß zurücktitriert. Aus der beigegebenen Tabelle ist ersichtlich, daß die erhaltenen Werte so gut wie quantitativ sind, und daß die Dauer des ersten Schüttelns ohne Einfluß auf das Resultat ist. Weitere Verss. beschäftigen sich mit der mindest erforderlichen Menge von Hypobromitlsg. und der Konzentration der Phenollsg. Von ersterem ist kein großer Überschuß nötig, bei letzterer empfiehlt sich eine Verdünnung auf etwa $\frac{1}{100}$ -n. Die Hypobromitlsg. ist nur in ganz gefüllten braunen Flaschen längere Zeit unzersetzt haltbar, anderenfalls geht sie unter Ausscheidung von Br bald stark zurück. Von großer Wichtigkeit ist der HCl-Zusatz vor dem Zusatz des Hypobromits, da sonst event. infolge von Ringsprengung und B. von CBr_4 und höheren Homologen viel zu hohe Werte gefunden werden. — 2. Bromid-Bromatmethode. Erforderliche Lsg.: 3,5 g KBrO_3 + 55 g KBr zu 1 l W. Ausführung wie bei der Hypobromitmethode, Mischen in der gleichen Reihenfolge. Die Dauer der ersten Schüttelung ist ohne Einfluß (1 Min. genügt), großer Bromüberschuß unnötig, Resultat so gut wie quantitativ. — Die Vff. kommen zu dem Resultate, daß beide Methoden in der von ihnen angegebenen Arbeitsweise einwandfreie Resultate liefern. Wegen der größeren Haltbarkeit der Lsg. verdient die Bromid-Bromatmethode den Vorzug. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Br-Lsg. = 0,00156 g Phenol. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 655—59. September [3/7.] 1912. Lawrence. Abteil. für industrielle Unterss. der Kansas-Univ.)

GRIMME.

W. S. Hubbard, *Schwierigkeiten in der colorimetrischen Bestimmung von Vanillin*. 2 ccm Vanilleextrakt werden in einem Reagensglase mit ca. 5 ccm einer $\text{Pb}(\text{OH})_2$ -Anschlammung geschüttelt, filtriert und das Filtrat in ein graduiertes NESZLERSches Colorimeterglas gespült. Nach Zusatz von 3—4 Tropfen Bromwasser und genügender Menge frischer 10%ig. FeSO_4 -Lsg. zur Erzeugung der größten Farbtiefe wird mit W. zur Marke aufgefüllt und die Tiefe der grünen bis blaugrünen Färbung verglichen mit der Färbung von in gleicher Weise behandelten Typlösungen. Zur Herst. von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ werden 200 g Pb -Acetat in 850 ccm W. gel., das Filtrat mit überschüssigem KOH gefällt, der Nd. öfters durch Dekantieren mit W. gewaschen und schließlich mit W. zu 500 ccm angeschlämmt. Die Anschwemmung hält sich jahrelang unverändert. Nach Verss. des Vfs. erhält man viel tiefere Färbungen, wenn man nach dem Zusatz von FeSO_4 abermals 2 Tropfen Bromwasser zugibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 669—70. September [19/7.] 1912. Ann. Arbor. Abteil. für Nahrungsmittel- und Drogenunters. der Pharmazieschule der Michigan-Univ.)

GRIMME.

Otto Folin und W. Denis, *Eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung von Vanillin in wohlriechenden Extrakten*. Zu der Methode der Vff. sind folgende Lsgg. nötig: 1. Eine wss. Standardvanillinlsg. (10 ccm = 0,001 g Vanillin). — 2. Phosphorwolfram-Phosphormolybdänreagens. 100 g Natriumwolframat und 20 g nitrat- u. ammoniumfreie Phosphormolybdänsäure werden mit 100 g 85%ig. H_3PO_4 und 700 ccm W. $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. über freier Flamme gekocht. Abkühlen, filtrieren und auf 1 l auffüllen. — 3. Kalt gesättigte Sodalsg. — 4. Eine Lsg. enthaltend je 5% basisches und neutrales Bleiacetat. — Die Analyse gestaltet sich wie folgt: 5 ccm Vanilleextrakt werden in einem 100 ccm-Meßkolben mit 75 ccm W. und 4 ccm Bleilsg. kräftig durchgeschüttelt u. zur Marke aufgefüllt. 5 ccm des klaren Filtrats gibt man in einen 50 ccm-Kolben, in einen anderen 5 ccm der Standardvanillinlsg., versetzt mit je 5 ccm des Phosphorwolframmolybdänreagens, läßt nach dem Umschütteln 5 Min. lang stehen, füllt mit Sodalsg. auf, filtriert nach 10 Min. und vergleicht die blauen Lsgg. miteinander im Colorimeter von DUBOSC (20 mm Schichtdicke der Standardlsg.). Die Berechnung ist sehr einfach. Ist R die Schichtdicke

der untersuchten Lsg., so sind $\frac{0,5 \cdot 20}{R} = \text{mg Vanillin in } 50 \text{ ccm.}$ Bei Anwendung von 5 ccm des ursprünglichen Extraktes erhält man durch Multiplikation mit 20 den %-Gehalt. — Bei der Unters. von festen Extrakten oder Gemischen extrahiert man das Vanillin mit Ä., verjagt das Lösungsmittel, löst den getrockneten und gewogenen Rückstand in möglichst wenig 25%ig. A. und verd. mit W., daß 10 ccm = 1 mg Rückstand sind. 5 ccm der erhaltenen klaren Lsg. werden wie oben behandelt. — Zahlreiche vergleichende Analysen nach der neuen und der offiziellen, ziemlich umständlichen Methode nach HESS-PRESCOT ergaben sehr gute Übereinstimmung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 670—72. September [1/7.] 1912. Boston. Biochem. Lab. der HARVARD Medical School.) GRIMME.

F. Strohmer, *Bestimmung des Zuckers in der Rübe.* (Vortrag in der VII. Sitzung der Internat. Kommission f. einheitl. Methoden d. Zuckerunters. in New York am 10/9. 1912.) (Vgl. Vf., Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 1349; C. 1912. I. 949.) Von den dreierlei Gruppen von Verff.: Preßsaftverf., Extraktionsverf. und Digestionsverf., ist das erste zurzeit fast allgemein verlassen, von den Verff. der 2. Gruppe gilt die SCHEIBLERSche alkoh. Extraktion als die exakteste, und von den Verff. der 3. Gruppe werden nur die wss. Digestionsverf. allgemein angewandt, und von diesen schlägt Vf. das im „Institut der deutschen Zuckerindustrie“ ausgearbeitete Verf. (vgl. HERZFELD, Ztsch. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 627; C. 1909. II. 657) der Kommission zur Annahme als bindendes Verf. vor. Die Wahl der Apparatur kann dem einzelnen Analytiker überlassen bleiben, da sie die Grundlagen des vorgeschlagenen Verf. nicht beeinflusst. Vf. empfiehlt die nach HERZFELD austarierten Metallschiffchen zum Abwägen des Rübenbreies, die mit diesem unmittelbar in die Digestionsgefäße gebracht werden (vgl. auch STANĚK und J. URBAN, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 625; C. 1910. II. 915). Vf. schlägt eine Vorschrift zur Ausführung des Verf., sowie eine solche für eine einheitliche Probenahme von Brei für die Unters. der Rüben der Kommission zur Annahme vor. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 1—6. Januar.) RÜHLE.

Emile Saillard, *Analyse der Rübe.* (Vortrag in der VII. Sitzung der Internat. Kommission für einheitl. Verff. der Zuckerunters. in New York am 10/9. 1912.) Die 2 Hauptverf. für die h. wss. Digestion sind das Verf. mit Meßkolben und das SACHS-LE DOCTESche oder Berliner Institutverf. Vf. beschreibt ersteres (vgl. Vf., Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 64; C. 1912. I. 1253). Das Verf. der h. wss. Digestion gibt wegen bestimmter aktiver Stoffe, die nicht durch basisches Pb-Acetat ausfällbar sind (Raffinose, N-Verbb., Invertzucker usw.), etwas zu große Werte für den Zuckergehalt; der Fehler ist verschieden mit den Rüben u. kann von 0,05 bis auf 0,3% steigen. Das Verf. mit Meßkolben verursacht etwas mehr Arbeit als das zweite der beiden Verff., gibt aber mehr Gewähr für Genauigkeit. Die aktiven N-Verbb., die nicht durch CaO fällbar sind, und der Invertzucker verursachen unbestimmbare Polarisationsverluste beim Erwärmen in alkal. Lsg., also während der Scheidung, Saturation, Verdampfung und Verkochung. (Vgl. vorst. u. nachfolg. Ref.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 6—10. Januar.) RÜHLE.

Fr. Sachs, *Bestimmung des Zuckers in der Rübe.* (Vortrag in der VII. Sitzung der Internat. Kommission f. einheitl. Verff. der Zuckerunters. in New York am 10/9. 1912.) Es kann nur die Wasserdigestion in Betracht kommen, und zwar die kalte nach SACHS-LE DOCTE für Betriebsanalysen, da sie einfacher und schneller auszuführen ist als die heiße, die dagegen für alle genaueren Rübenanalysen angewendet werden müßte. Vf. schlägt der Kommission letzteres Verf. in folgender

Form zur Annahme vor: 26 g Rübenbrei (für den deutschen Polarimeter) werden in einen Metallbecher gebracht (direkt oder mittels Blechschiffchens) und 5 cem Bleiessig und 172 cem W. hinzugesetzt. Der verschlossene Metallbecher wird in einem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. lang bei 80—85° erwärmt, abgekühlt, geschüttelt, filtriert und polarisiert. Für den französischen Polarimeter nimmt man 32,58 g Rübenbrei und 171,2 cem W. und Bleiessig; für Polarimeter, deren Normalgewicht 20 g ist, setzt man 182,3 cem W. und Bleiessig zu. (Vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 11—14. Januar. Brüssel.) RÜHLE.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Zuckerbestimmung in dem Rohmaterial der Rohrzuckerindustrie*. (Vortrag in der VII. Sitzung der Internat. Kommission f. einheitl. Verff. der Zuckerunters. in New York am 10/9. 1912.) Vf. bespricht zusammenfassend eingehend die hierzu gebräuchlichen Verff. und zieht folgende Schlüsse: Wenn nur kleine Mengen Rohr zu analysieren sind, deren Probenahme keine große Schwierigkeiten bietet, soll die direkte Zuckerbest. geschehen, und es ist dann das Verf. nach ZAMARON zu empfehlen (vgl. PELLET, S. 745). Da die Probenahme des Rohres in der Praxis zu große Schwierigkeiten bietet infolge des stark schwankenden Gehaltes des Rohres, selbst an verschiedenen Stellen einzelner Stengel, an Zucker, können in der Praxis direkte Verff. keine Anwendung finden, und es müssen indirekte Verff. benutzt werden. Bei der Bagasseanalyse ist die wss. Digestion nach NORRIS (Agricultural and Chemical Series of the Experiment Station of the Hawaiian Planters Assoc. 1910. Bull. 32, und PELLET, l. c.). Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 15—31. Januar. Amsterdam.) RÜHLE.

A. Hugh Bryan, *Gebrauch der Strahlenfilter beim Polarisieren hochgradiger Zucker*. (Vortrag auf der VII. Sitzung der Internat. Kommission f. einheitl. Verff. der Zuckerunters. in New-York am 10/9. 1912.) Nach Erörterung der einschlägigen Fragen wird der Kommission zur Annahme als Beschluß vorgeschlagen: Wo weißes Licht beim Polarisieren angewandt wird, soll es durch eine Lsg. neutralen doppelchromsauren Kaliums geführt werden, die so stark ist, daß das Prod. aus %-Gehalt und Länge der Säule in cem gleich 9 ist. Der Beschluß wurde angenommen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 31—34. Januar.) RÜHLE.

F. C. Broeman, *Methode zur Bestimmung von Fett in gezuckerter Trockenmilch*. 10 g Trockenmilch werden mit 100 cem h. W. u. 5 cem CuSO_4 -Lsg. tüchtig durchgerührt, der Nd. abfiltriert und mit h. W. ausgewaschen. Erhitzen desselben in einem 150 cem-Becherglase mit 10 cem konz. HCl bis zur schokoladebraunen Färbung, versetzen mit dem 2—3-fachen Volumen A. u. 4-mal mit PAe. ausschütteln. Rückstand der PAe.-Lsg. = Fett. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 672. September [8/6.] 1912. Cincinnati. Ohio. Lab. von F. C. BROEMAN & Co.) GRIMME.

Donselt, *Die Fettbestimmung in Käsen nach der acidbutyrometrischen Methode von Dr. Hammerschmidt*. (Vgl. S. 467.) Das Verf. zeigte sich bei Vergleichsverss. nach dem Verf. von BONDZINSKI-RATZLEFF bei einer Fehlergrenze von 0,5% für die Praxis ganz gut verwendbar. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 33—34. 15/1. Milchw. Anst. d. Landw.-Kammer f. d. Provinz Pommern. [Direktor: EICHLÖFF.]) RÜHLE.

F. König, *Über die verschiedenen Methoden der Bestimmung des Wassergehaltes im Butterfett*. Vergleichende Bestst. von W. in Butter im Trockenschrank mit Überleiten von Luft, im Weintrockenschrank ohne Luftzirkulation, nach dem sog.

Aluminiumbecherverf. und nach der Differenzmethode. Vf. gibt der Differenzmethode den Vorzug. (Apoth.-Ztg. 28. 63. 22/1. Aschendorf a. d. Ems.) GRIMME.

Hans Kreis und Emil Roth, *Beiträge zur Kenntnis der gehärteten Öle und zum Nachweise der Arachinsäure*. Die Angaben von BÖMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 24. 104; C. 1912. II. 945), bzgl. der BAUDOUINSchen und HALPHENSchen Rk. bei ihrer Anwendung auf gehärtete Öle konnten bestätigt werden; auch ist die Abscheidung des *Sesamins* aus gehärtetem Sesamöle nach BÖMERS Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 2. 705; C. 99. II. 729) gelungen. Die BELLIERsche Rk. trat bei gehärtetem Sesam-, Arachis- u. Cottonöl ein. Über die sonstigen Farbenrkk. *gehärteten Sesamöles* ist zu bemerken: Mit HCl (D. 1,19) geschüttelt (BISHOPSche Rk.) trat keine Grünfärbung ein; mit HNO₃ (D. 1,4) färbte sich das Öl tief orange, die S. stark gelb; mit H₂SO₄ (75 Gew.-%) entstand eine grauschwarze Färbung, auf Zusatz von 2 Tropfen Formalin (BELLIER) oder 2 Tropfen H₂O₂ (KREIS) zur H₂SO₄ entstanden die bekannten Blau-, bzgl. Olivengrünfärbungen. Die SOLTSENSche Rk. trat in normaler Weise ein. Mit Diazonaphthionsäure gab das Fett keine Sesazoreaktion (KREIS, Chem.-Ztg. 28. 956; C. 1904. II. 1522), wohl aber nach kurzem Schütteln mit HCl (D. 1,19).

Nachweis der Arachinsäure. Das BELLIERsche Verf. (vgl. EVERS, S. 332) versagt bei gehärteten Ölen, das Verf. von KREIS (Chem.-Ztg. 19. 451; C. 95. I. 856) dagegen bleibt auch bei diesen anwendbar; es kann aber vereinfacht werden, wie folgt: 20 g werden mit 10 ccm 40%ig. NaOH u. 50 ccm A. verseift; die Seifenlösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit W. und HCl erhitzt und die Fettsäuren bei gewöhnlichen Ölen mit 100 ccm, bei gehärteten mit 200 ccm A. gel. und in der Siedehitze mit 1,5 g Bleiacetat, gel. in 50, bzgl. 100 ccm A., versetzt. Nach dem Stehen über Nacht (bei gehärteten Ölen nach 3 Stdn.) werden die Pb-Salze mit 5%ig. HCl zers. — ihre Menge beträgt etwa 2 g —, in 50 ccm A. (90%ig.) gel. und während 30 Min. in W. von 15° gestellt; etwa gebildete Kristalle werden abgesaugt und noch einmal aus 25, dann aus 12,5 ccm A. (90%ig.) umkristallisiert. Bei Ggw. von mindestens 5% Arachisöl wird F. der 3. Kristallisation über 70° liegen. Es kann auch unmittelbar die erhaltene Seifenlg. nach Zusatz von 60 ccm A. mit 50%ig. Essigsäure, etwa 15 ccm, angesäuert, darauf mit Pb-Acetat gefällt und im übrigen wie angegeben verfahren werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 25. 81–85. 15/1. 1913. [30/11. 1912.] Basel. Städt. Lab. d. Kantonschemikers.) RÜHLE.

Hugo Mastbaum, *Über Wachsuntersuchung*. Nach einigen wirtschaftlichen und statistischen Angaben über die Wachsindustrie in Portugal und seinen Kolonien bespricht Vf. eine angebliche Verfälschung einer Partie Benguellawachs durch gelben Teerfarbstoff. Da aber ein solcher Zusatz gar keinen Vorteil bietet, meint Vf., daß es sich um einen natürlichen Farbstoff handelt, der mit dem Nektar oder Pollen eingetragen und so in das Wachs gelangt ist. Zur Ermittlung von Fälschungen empfiehlt Vf., beim Probeziehen zwar recht viele Blöcke auseinanderzuschlagen zu lassen, aber die Muster hauptsächlich von denen zu entnehmen, die sich durch Aussehen, Farbe, Konsistenz, Geruch oder die Kauprobe verdächtig machen. Wenn diese verdächtigen Stücke sich als reines Bienenwachs herausstellen, ist sicher auch an der ganzen Partie nichts auszusetzen. Bei der Unters. einer Partie Wachs konnte Vf. Verfälschung durch Stearinsäure, bei einer anderen Zusätze von Ceresin und Harz nachweisen. Bei den Wachsunterss. hat sich bisher die v. HÜBLsche Methode, ergänzt durch die Best. der D. bei 100°, des F. und E., in allen Fällen als ausreichend erwiesen. Bei Wachsproben, die unnormale Zahlen geben, bestimmt Vf. noch die Buchnerzahl, die man als die Anzahl mg

KOH definieren kann, die zur Sättigung des in 80 vol.-%ig. Anteiles von 1 g Wachs nötig sind. 1912 zeigten sich übrigen Säurezahlen und Buchnerzahlen portugiesischer Landwaxse, besonders derjenigen aus Nordportugal, etwas höher als sonst.

Zur Best. der D. bediente sich Vf. des früher (Ztschr. f. angew. Ch. 15. 929; C. 1902. II. 1021) beschriebenen Pyknometers, wobei das Kochen, statt im Becherglase, in einem Weißblechtöpfchen geschieht. Der angewärmte Stopfen des Pyknometers wird gleich nach dem Füllen des Fläschchens eingesetzt, das aufgeschliffene Schutzrohr übergestülpt und das ganze System, an einer Drahtschlinge hängend, 10—15 Minuten im lebhaft sd. W. erhitzt. Dann zieht man die Vorrichtung so weit heraus, daß der Stopfen des Pyknometers aus dem W. guckt, wischt nach Abnahme des Schutzrohres den überstehenden Teil des fl. Wachses weg, hebt dann das Fläschchen vollständig aus dem W. und reinigt es sogleich mit einem Tuch. Zur Best. der Buchnerzahl werden 5 g Wachs mit 100 ccm A. von 80 Vol.-% in einem Kölbchen mit aufgesetztem, langem Kühlrohr während 5 Minuten ausgekocht. Man läßt unter zeitweiligem Schütteln erkalten, filtriert nach 2—3 Stdn. durch ein Faltenfilter und titriert mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Phenolphthalein als Indicator. Die abgelesene Zahl $\times 2,24$ gibt die Buchnerzahl. Schwer verseifbare Wachsproben sind Vf. nicht begegnet. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 232—34. Oktober u. 260—61. November 1912. Lissabon.)

ROTH-Cöthen.

Otto Folin und A. B. Macallum jun., *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Harnsäure im Harn.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 11. 265; 12. 239; C. 1912. I. 1928; II. 1239.) Man versetzt 2—5 ccm Harn mit 1 Tropfen gesättigter Oxalsäurelg., dampft zur Trockne, versetzt mit 10—15 ccm eines Gemisches aus 2 Tln. Ä. und 1 Tl. CH_3OH , läßt 5 Min. stehen, dekantiert, extrahiert den Rückstand nochmals mit 10 ccm des CH_3OH -Äthergemisches, löst den Rückstand in 5—10 ccm W. und 1 Tropfen gesättigter Sodalsg., vermischt die Lsg. mit 2 ccm des Harnsäurereagenses (FOLIN u. DENIS, l. c.) und 20 ccm gesättigter Sodalsg., bringt die resultierende blaue Lsg. in eine 100 ccm-Meßflasche, verd. bis zur Marke und vergleicht die Farbe mit der einer aus 0,001 g Harnsäure, Li-Carbonat, 2 ccm des Harnsäurereagenses und 20 ccm Sodalsg. bereiteten Standardlg. (Journ. of Biol. Chem. 13. 363—69. Dezember 1912. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.)

HENLE.

Samuel Levinson, *Praktische Methode zur Wertbestimmung und Identifizierung von Farbstoffen für Druckereizwecke und ähnliche Farben.* Winke zur äußerst vereinfachten Best. der Identität und des Wertes von Farbstoffen. Als Verdünnungsmittel bei der Best. des Farbtones wird für trockene Farben ZnO empfohlen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 661—63. September [27/5.] 1912. Brooklyn. New York.)

GRIMME.

Jos. Halberkann, *Nachweis und Unterscheidung giftiger und entgifteter Saponine durch Hämolyse und daraus sich ergebende Folgerungen.* Es wird eingangs die Frage erörtert, ob Saponin als Zusatz bei der Brauselimonadenherstellung gestattet werden darf. Diese Frage wird bejaht unter gewissen Bedingungen, als deren wichtigste zu gelten hat, daß nur entgiftete Saponine zu gestattet sind. Das Entgiften kann vorgenommen werden mittels Cholesterin, durch Behandeln mit h. Barytlaug und durch Verseifung der Acetylverb. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder Ätzalkalien. Die Giftigkeit der Saponine kann mittels Hämolyse festgestellt werden, mittels deren giftige Saponine von den entgifteten unterschieden werden können. Das Wesen der Hämolyse an sich, sowie die hämolytische Wirksamkeit der einzelnen Saponine wird eingehend besprochen und die Ausführung der Verss. angegeben.

Zum Nachweis 1. der Giftigkeit oder Ungiftigkeit der Saponine und 2. zur Unterscheidung der einzelnen Saponine voneinander ist die chemische Untersuchung außerstande, während die Prüfung der hämolytischen Wirksamkeit für die Frage zu 1. entscheidend ist und für die Frage zu 2. Anhaltspunkte liefern kann.

Von den Verf. zur Isolierung der Saponine ist allein das von RÜHLE (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 16. 165; C. 1908 II. 935) ausgearbeitete BRUNNERSCHE Verf. brauchbar. Eine Konzentrierung der Limonaden ohne Neutralisierung („Schweizerisches Lebensmittelbuch“ u. Codex alimentarius Austriacus) ist falsch, da dabei eine Spaltung durch die Einw. der S. wahrscheinlich ist. Das dabei entstehende Sapogenin wird zwar vom Phenol aufgenommen, geht aber später nicht in W. sondern in Ä. über, und entgeht somit dem Nachweis. Vf. empfiehlt daher, bei Limonaden eine Erhitzung der Untersuchungsflüssigkeit ganz zu vermeiden. Eine Konzentrierung nach BRUNNER und RÜHLE (l. c.) bei dextrinhaltigen Flüssigkeiten mag berechtigt sein, doch muß die Fl. beim Abdampfen neutral sein. Das Ausschütteln mit Phenol nimmt Vf. 2 mal vor (mit 10 u. 5 cem). Die vereinigten Phenolauzüge können nicht sofort weiter mit W. u. Ä. behandelt werden, da sie stets noch einige Tropfen der wss. Fl. enthalten, wie auch RÜHLE (l. c.) erwähnt. Um diese zu beseitigen kann 1. der Phenolauzug mit dem gleichen Raumteil absol. A. — wodurch kein Saponin abgeschieden wird — gemischt und mit frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet werden. Dann wird in einem mit W. und Ä. beschickten Scheidetrichter filtriert und mit einem Gemisch von Phenol und absol. A. (1:1) nachgewaschen. Es kann auch 2. eine Abscheidung des W. durch Zentrifugieren erreicht werden. Das Eindunsten der schließlich erhaltenen wss. Fl. hat bei 60° zu geschehen, das Trocknen des Rückstandes im evakuierten Exsiccator, nicht bei 100° , da die H_2SO_4 etwa vorhandenen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zersetzend wirken könnte. Ein Nachteil ist, daß in das Phenol auch die wasserlöslichen Teerfarbstoffe eingehen, von denen namentlich die roten die hämolytische Prüfung sehr erschweren oder ganz unmöglich machen können. Tierkohle ist zur Abscheidung der Teerfarbstoffe nicht verwertbar, da sie auch Saponine niederschlägt.

Weitere mit verschiedenen Saponinen angestellte Verss. ergeben, daß giftige und entgiftete Saponine, nach dem BRUNNERSCHEN Verf. aus Limonaden isoliert, sich bei der hämolytischen Prüfung im wesentlichen genau so verhalten wie nicht isolierte, so daß die während des BRUNNERSCHEN Verf. mit dem Untersuchungsmateriale vorzunehmenden Manipulationen das vorhandene Saponin nicht irgendwie beeinträchtigen. Es geben ferner die aus saponinfreien u. aus entgiftetes Saponin enthaltenden Lsgg. gewonnenen Rückstände keine Spur Hämolyse. Glycyrrhizin wirkt nicht hämolytisch, kann also mit giftigen Saponinen nicht verwechselt werden. Auf die Einzelheiten der zahlreichen mitgeteilten Verss. muß verwiesen werden. Vgl. RUSCONI, Arch. d. Farmacol. sperim. 13. 1; C. 1912. I. 1508; BEHRE, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 22. 498; C. 1912. I. 96; SORMANI, sowie RÜHLE, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 23. 561 u. 566; C. 1912. II. 386 u. 387 und Vf., Biochem. Ztschr. 19. 310; C. 1909. II. 835.) (Deutsche Mineralwasserfabrikanten-Zeitung 1912. Nr. 25—30. 22/1. 1913. 35 S. Sep. v. Vf.) RÜHLE.

Hans Wolff, Beiträge zur Analyse von Sprillacken. I. Mitteilung. Untersuchung des Lösungsmittels. Vf. empfiehlt nachstehende Arbeitsmethode: Der Lack wird mit der 10-fachen Menge W. verd. und unter Rückfluß auf dem Wasserbade so lange gekocht, bis das Harz sich vollkommen zusammengeballt hat. Nach dem Erkalten wird die Fl. abgossen u. der Harzkuchen noch zweimal mit wenig W. ausgekocht. Von den vereinigten Fil. destilliert man aus einem Kolben A soviel ab, wie das Volumen des ursprünglichen Lackes betrug. Das Destillat (I) mit der fünffachen Menge konz. NaCl-Lsg. kräftig durchschütteln. Bleibt hierbei die Fl.

homogen, so kommen nur A., Methylalkohol u. Aceton als Lösungsmittel in Betracht. Bei Ggw. von Ä., Bzn., Bzl., Amylalkohol, Äthyl- und Amylacetat und Terpentinöl finden sich diese in einer zweiten oberen Schicht (Fl.). Man destilliert nun aus A. noch die Hälfte des Volumens des Lackes über, vereingt mit dem NaCl-haltigen Anteil von I u. destilliert bis zu 100° u. füllt das Destillat auf das Volumen des Lackes auf. Qualitativ auf Aceton prüft man mit der Nitroprussidnatriumrk. Zur quantitativen Best. versetzt man 1 ccm des Destillats mit 10 ccm 10%ig. NaOH u. 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. Nach 3 Min. mit verd. H_2SO_4 ansäuern u. Jod zurücktitrieren. 1 ccm Jodlsg. = 0,967 mg Aceton. — Best. des Methylalkohols. Eintropfen von 1–5 ccm des Alkohols in ein gekühltes Gemisch von 20 ccm 10%ig. $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. u. 10 ccm konz. H_2SO_4 , 1–2 Stdn. unter Verschluss u. Kühlung stehen lassen, so viel abdestillieren, als Alkohol zugesetzt war, Zugabe von 1 g Dimethylanilin und 1 ccm H_2SO_4 (1 : 5) und $\frac{1}{2}$ Stde. im zugeschm. Glase im Wasserbade erhitzen. Nach dem Abkühlen mit NaOH alkalisieren, nach Zusatz von W. bis zum Verschwinden des Geruches nach Dimethylanilin erhitzen, Lsg. mit PbO_2 schütteln, mit Essigsäure ansäuern, filtrieren u. nach 5 Minuten Farbtiefe feststellen. Methylalkohol gibt Blaufärbung. Vergleichende Bestst. mit Testmischungen aus A. + Methylalkohol.

Zur Unters. der auf der NaCl-Lsg. schwimmenden Schicht (Fl.) dient folgende Methode: a) 1 ccm mit 25 ccm $\frac{1}{4}$ -n. alkoh. KOH 24 Stdn. stehen lassen u. zurücktitrieren. Wird mehr wie 0,2–0,4 ccm KOH verbraucht, so entspricht 1 ccm ca. 5 Vol.-% Essigester, resp. 7,5% Amylacetat. — b) Die Anwesenheit einigermaßen beträchtlicher Mengen Amylacetat oder Amylalkohol gibt sich schon durch den charakteristischen Geruch zu erkennen. — c) Ein aliquoter Teil der Fl. wird unter Kühlung in das doppelte Vol. H_2SO_4 (D. 1,80) langsam eingetragen. Scheidet sich nichts aus, so sind weder Bzn., noch Bzl., noch größere Mengen Terpentinöl vorhanden (bei Anwesenheit von letzterem färbt sich die S. dunkelbraun); scheidet sich die Fl. vollständig wieder ab, so besteht sie nur aus Bzn. oder Bzl., bezw. dessen Homologen. — d) Prüfung auf Ester: Ein aliquoter Teil der Fl. wird durch Stehenlassen mit konz. alkoh. KOH verseift, mit W. auf das Fünffache verd. und die Hälfte abdestilliert. Destillat mit NaCl aussalzen und obere Schicht in H_2SO_4 (D. 1,80) eintragen. Das Resultat berechtigt zu folgenden Schlüssen: Scheidet sich aus dem mit NaCl gesättigten Destillat nichts aus, so kann die ursprüngliche Fl. nur aus Essigester bestehen. Wird eine Abscheidung erhalten, die sich größtenteils in W. löst, so deutet dies auf Ä. oder Amylalkohol hin, Lsg. in H_2SO_4 deutet auf Amylalkohol, Ä. oder Terpentinöl u. auf Bzn. u. Bzl. Geht nichts in Lsg., so sind nur Bzn. oder Bzl., geht alles in Lsg., nur Amylalkohol (ursprünglich vorhanden oder aus verseiftem Amylacetat entstanden) in Betracht zu ziehen.

Vf. erläutert sein Verf. an einem Beispiel und gibt Winke zwecks Auffindung von chlorhaltigen Lösungsmitteln. (Farbenzeitung 18 856–58. 18/1. 910–12. 25/1. 950–52. 1/2. Berlin. Öffentl. chem. Lab. vorm. Dr. HERZFELD.) GRIMME.

Technische Chemie.

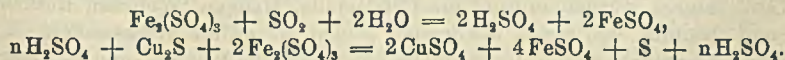
J. L. Sammis, *Einfache Methode zur Trinkwasserreinigung*. Das zu pasteurisierende W. fließt durch einen im Original abgebildeten App., der auf 79–82° geheizt ist. Da das W. unter Druck steht, können CO_2 und andere Gase nicht entweichen, wodurch Kalk und Magnesia in Lsg. gehalten werden, so daß ein frischer Geschmack gewährleistet ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 681 bis 682. Sept. [10/7.] 1912. Madison. Wisconsin-Univ.) GRIMME.

Leonard Clement, *Die Abscheidung suspendierter Stoffe aus filtrierten Abwässern*. Sie geschieht fast allgemein durch Absitzenlassen in Klärbecken (sedimentation tanks), deren Wirksamkeit an der Abnahme der Schwebestoffe, die auf dem Wege zwischen Einlaß u. Auslaß des Beckens eintritt, gemessen wird. Erforderlich für eine gute Wirksamkeit der Klärbecken ist, daß die Schwebestoffe während des Durchganges des Abwassers durch die Filterkörper (percolating filters) möglichst ihren kolloidalen Zustand verlieren u. eine leicht sich absetzende Form annehmen; es ist deshalb ausgeschlossen, daß eine übermäßige Größe der Klärbecken eine unsachgemäße Herst. u. Betriebsführung der Filterkörper ersetzen kann. Ferner hängt die Wirksamkeit der kontinuierlich betriebenen Klärbecken ab von ihrer regelmäßigen u. häufigen Reinigung u. von der Art, wie die Abflüsse durch die Becken geführt werden. Gegen zu große Abmessungen der Klärbecken und damit verbundenes zu langes Verweilen der Abflüsse in diesen spricht auch der Umstand, daß eine dadurch etwa erreichte weitgehende Klärung nur durch eine bedeutende Steigerung des Gehaltes an Bakterien erreicht werden kann. Eine solche Steigerung wird außerdem begünstigt durch eine Zunahme der Temp. der Abflüsse auf ihrem Wege im Klärbecken vom Einlaß zum Auslaß, die wenigstens während des Sommers stattfindet u. merkbare Beträge (bis 3,2° bei im Juli angestellten Verss.) annehmen kann. Um den Schwierigkeiten im Betriebe der Klärbecken zu entgehen, empfiehlt Vf. deren Abmessungen kleiner zu wählen und die Abflüsse der Klärbecken noch durch Filterkörper (strainers) zu schicken, die mit feinem Materiale (Klinker) gefüllt sind u. kontinuierlich arbeiten.

Vf. beschreibt die Einrichtung verschiedener solcher, längere Zeit im Betriebe befindlicher Filterkörper u. die damit erhaltenen Betriebsergebnisse. Diese letzteren berechnen zu folgenden Schlüssen: Es ist möglich aus Klärbeckenabflüssen sämtliche Schwebestoffe zu entfernen, selbst wenn sie nur 1 Tl. in 100000 Tln. betragen. Die chemische Reinigung, die fast völlig von der Zurückhaltung der Schwebestoffe abhängt, entspricht derjenigen, die durch Filtrieren der Abflüsse durch Filtrierpapier erreicht werden kann. Die bakteriologische Reinigung ist stets bemerkenswert (16—53%). Ein mit feinerem Material beschickter Filterkörper wirkt besser als ein mit größerem Materiale beschickter, u. es hat sich ein 1/4-zölliges Material als am geeignetsten erwiesen. Ein mit solchem Materiale beschickter Filterkörper besitzt eine fast unbeschränkt lange Betriebsdauer (vgl. Vf., Chem. News 106. 62; C. 1912. II. 876). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 4—9. 15/1. 1913. [6/12.* 1912].)

RÜHLE.

George C. Westby, *Hüttenrauchkonservierung*. Es werden Verf. angeführt, durch welche die sauren Gase des Schmelz- und Hüttenrauches unschädlich und sogar nutzbar gemacht werden können. Das hauptsächlich vorgeschlagene Verf. beruht auf der Neutralisation durch abgeschreckte u. feingemahlene Schlacke, durch welche auch der Flugstaub vollständig entfernt wird. Die Giftigkeit der Dämpfe und Gase kann kontrolliert werden durch Umwandlung derselben in Bestandteile harmloser Verbb. u. Möglichkeit der Absetzung derselben in unl. Form auf Brachland. Es ist hierbei möglich und erwünscht, Kupfer, Blei und andere wertvolle, in der Schlacke sowohl, als im Rauch enthaltene Materialien wiederzugewinnen. Die Verarbeitung auf Nebenprodd., wie grüner Vitriol, Kali- und Natriumsalze u. Kieselsäure ist bei günstigen Marktverhältnissen möglich, ebenso die indirekte Verwertung des Apparatschlammes zu agrikulturchemischen Zwecken. — Der vorgeschlagene Prozeß läßt sich durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:



(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 725—28. Oktober [21/8.] 1912. Ely, Nevada.)

BLOCH.

James B. Withrow, *Über die Wirkung der Kalkschwefelspritzmittel auf das Augenlicht*. Vereinzelt aufgetretene Fälle vorübergehender Schädigung des Augenlichtes beim Kochen des Gemisches von Schwefel, Kalk u. W. werden auf das Vorhandensein von *Wasserstoffpersulfiden* zurückgeführt, welche nach BLOCH u. HÖHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1961; C. 1908. II. 218) die Schleimhäute angreifen. Das V. von Wasserstoffpersulfid, welches der Wrkg. auf die Augen nach nur bei der Eindampfung vor der Filtration und nicht während des gewöhnlichen Kochens zu bemerken ist, könnte die Lösung des noch nicht geklärten Problems über die Vorgänge bei B. der Kalkschwefelpräparate beeinflussen. Von Schwefelwasserstoff dürften die Störungen keinesfalls hergerührt haben. — Es wird auf die Notwendigkeit einer ausreichenden Ventilation hingewiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 735—37. Okt. 1912. Abt. f. Chem. Ohio State Coll. Columbus.) BLOCH.

Philip S. Clarkson, *Über die Entwicklung der Chemie der Hydrosulfite in ihrer Beziehung zur modernen Farbstoffchemie*. Zusammenfassende Abhandlung mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung der Säure, ihrer Salze u. Formaldehydverb. in der Färbe- und Textilindustrie. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 733 bis 735. Oktober 1912. New-York.) BLOCH.

G. W. Patterson und L. B. Cheney, *Kontaktschwefelsäure aus Schwefelsteinen (Brimstone)*. Beschreibung einer solchen Anlage. Kontaktmasse ist wasserfreies Magnesiumsulfat, welches metallisches Platin in feiner Verteilung enthält. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 723—35. Oktober 1912. U.S. Naval Proving Ground Indian Head Md.) BLOCH.

H. C. Moore, *Berechnung der Schwefelsäurestärke durch annähernde oder genaue Methoden*. Über eine Rechenschiebervorrichtung zu diesem besonderen Zweck. Der Vf. gibt 2 hauptsächlich zur Kontrolle für die Schwefelsäurefabrikation bestimmte Methoden an, welche rasch korrekte Werte liefern, um die Stärke einer Schwefelsäure von bestimmter Konzentration und Temp. auf eine andere Konzentration, bezw. Temp. umzurechnen, z. B. ein Kubikfuß Säure von 51° Bé. bei 60° F. auf 52° Bé. oder 50°. Um eine lange dauernde Berechnung unnötig zu machen, hat er einen für diesen speziellen Zweck benutzbaren Rechenschieber konstruiert, dessen Beschreibung und Abbildung im Original angegeben sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 677—79. Sept. [25/5.] 1912. Armour Fertilizer Works, Atlanta, Ga.) BLOCH.

F. Haber und R. Le Rossignol, *Über die technische Darstellung von Ammoniak aus den Elementen*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 16. 244; C. 1910. I. 1559, sowie BERNTHSEN, S. 337.) Die vorliegende Veröffentlichung gibt den Bericht wieder, den die Vff. vor 3½ Jahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik eingereicht haben. Die bereits früher referierten Ergebnisse sind inzwischen im Großbetrieb bestätigt worden, so daß die Synthese des NH₃ aus den Elementen heute als fertiges großindustrielles Fabrikationsverf. betrachtet werden kann. Die Abhandlung bringt die ausführliche Beschreibung der bei den Laboratoriumsvers. benutzten Apparate, besonders der Öfen und der zur Aufrechterhaltung des hohen Druckes erforderlichen Dichtungen. Die ersten Vers. wurden mit unter Druck strömenden Gasen, die späteren mit geschlossenem Druckkreislauf vorgenommen. Als Katalysatoren wurden erprobt die Cer-Metalle, Mangan, Wolfram, Ruthenium, Uran und Osmium, von denen die letzten beiden die größte Wirksamkeit zeigten. Besondere Beachtung wurde der Aufgabe gewidmet, die Wärme- und Kältereeneration des Heizapparates und des zur Kondensation des gebildeten NH₃ dienenden Kühlbades möglichst sparsam zu gestalten. Alle wesentlichen Teile der Apparatur

werden durch zahlreiche Abbildungen erläutert. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 53 bis 72. 15/1. 1913. [13/11. 1912.]) SACKUR.

W. D. Treadwell, *Studie über die Porosität keramischer Massen*. Theoretische Überlegungen ergeben, daß die Porosität eines Körpers, der aus (mehr oder minder) kugelförmigen, sich berührenden Teilchen besteht, 26,0—47,6% des gesamten Volumens betragen kann. Am häufigsten wird ein Wert von etwa 39% vorkommen. Die mittlere Anzahl Berührungspunkte eines Körnchens im Innern des Körpers ist umgekehrt proportional zu der Porosität. Die Anzahl Berührungstellen in der Volumeinheit ist $155 \cdot o / (r^3 P^2)$, wenn P die Porosität in % und r der mittlere Radius der Körnchen. (Arch. Physikal. Chem. d. Glases u. d. Keram. Massen 1. 41—42. November 1912.) GROSCHUFF.

P. H. Bates, A. J. Phillips, Rudolph J. Wig, *Die Wirkung von Salzen in alkalischem Wasser und Seewasser auf Zement*. Auszug aus dem Technologic Paper Nr. 12, U. S. Bureau of Standards. Die aus einer Reihe von Verss. zu ziehenden Schlüsse über die Widerstandsfähigkeit von Zement gegen Salzlgg. werden angegeben; sie sind dahin zusammenzufassen, daß Zement oder Beton durch in den Poren stattfindende Krystallisation von Salzen je nach den Umständen schneller oder langsamer zerstört werden kann, daß diese Wrkg. sehr verzögert, wenn nicht völlig aufgehalten wird, wenn der Zement oder Beton völlig u. ständig von W. bedeckt ist, oder wenn durch Hinzutritt von Luft B. von CaCO_3 vor sich gehen kann. (Journ. Franklin Inst. 175. 65—67. Januar.) RÜHLE.

Edwin Ward Tillotson, *Über die Oberflächenspannung von Silicat- und Borosilicatgläsern*. In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 246; C. 1912. II. 461) berichtet Vf. über seine Unterss. mit Natriumsilicat-, Natriumbariumsilicat-, Natriumkalksilicat- u. Natriumbariumborosilicatgläsern. Es ergab sich, daß die Oberflächenspannung gut meßbar ist und fast quantitativ der linearen Funktion der einzelnen Komponenten entspricht. Sie läßt sich berechnen unter Einsetzung folgender Werte: $\text{SiO}_2 = 129$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 45$, $\text{BaO} = 195$, $\text{CaO} = 323$, $\text{Na}_2\text{O} = 160$. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 651—52. September. [1/7.] 1912. Lawrence. Abteil. für industrielle Unterss. der Kansas-Univ.) GRIMME.

E. Klein, *Über die Zusammensetzung altägyptischer Keramiken*. Ein ägyptischer dunkelkobaltblauer u. ein türkisblauer, poröser, keramischer Körper bestanden aus griesigem Sand, dessen Körner durch ein Bindemittel fest zusammengekittet waren. Die Masse zeigte eine starke, schwammartige Porosität und die Zus.: SiO_2 92,0%, Al_2O_3 2,3%, Alkalien 4,2%, MgO 0,4%, CaO 0,8%, Fe_2O_3 Spur und CoO 5,3%. Der so präparierte Körper kann als ein Glasurbestandteil angesehen werden, welcher die Rolle eines Farbkörpers spielte. Es wäre ungefähr dieselbe Glasur, wie sie PUKALL (S. 570) verwendet. — Auch über *babylonische Backsteine* aus dem bekannten Löwenfries berichtet der Vf. (Sprechsaal 46. 35—36. 16/1.) BLOCH.

W. Pukall, *Wasserglassandstein*. Nur eben mit Wasserglas befeuchteter Schlamm-sand, mit oder ohne Tonzusatz (5%), eignet sich vorzüglich zur Verarbeitung auf der hydraulischen Fliesenpresse. Die Fliesen zeigen eine große Porosität, sowohl für W., als auch für Petroleum. Eine Analyse des im Porzellanofen gebrannten Sandsteins ergab SiO_2 93,90%, Al_2O_3 4,12%, Fe_2O_3 0,34% und Na_2O 1,55%. In Wasserglas unter Zusatz von etwas W. aufgelöste Soda, mit der erforderlichen Menge Sand vermengt, ergibt ebenfalls eine für Fliesen brauchbare Masse. Die früher (S. 570) zum Glasieren von natürlichem Sandstein angegebenen

Glasuren eignen sich ohne weiteres auch für den künstlichen Wasserglassandstein. (Sprechsaal 46. 1—2. 2/1.) BLOCH.

Fritz Wunder, Über Ultramarinverbindungen. II. Mitteilung. (I. vgl. S. 71). Erhitzt man *Ultramarinrot* an der Luft, so gibt es eine graue oder weißliche Asche; bei vollständigem Luftabschluß bildet sich jedoch ein schönes Blau; es tritt in diesem Falle W. aus, wobei eine innere Umlagerung mit Wanderung eines Teiles des Schwefels an das Natrium stattfindet. Das neue Blau wird von k. verd. SS. nicht mehr (wie *Ultramarinrot*), unter Entw. von SO_2 , sondern unter B. von H_2S und unter Schwefelmilchabscheidung zers. Von den fabrikmäßig als *Ultramarinblau* dargestellten Verbb. unterscheidet sich das neue Blau auch, und zwar dadurch, daß es beim Erhitzen im Cl-baltigen HCl-Strom zwischen 170 und 250° nicht in *Violett* übergeht, sondern unverändert bleibt. Es wird daher als *Blau zweiter Ordnung* von den bisher bekannten Blaus erster Ordnung unterschieden. Mit P und CCl_4 erhitzt, liefert es selbst bei 190° nur eine vorübergehend schmutzigblaue Färbung, welche sich beim Glühen der Substanz auf Kohle vor dem Lötrohr wieder in reines Blau verwandelt. Durch Kochen mit *Mercuronitratslg.* tauscht es einen Teil des Na unter Graublau färbung gegen einwertiges Hg aus; das mit Hg substituierte Blau geht beim Glühen unter Hg-Verlust in einen gegen SS. und in der Hitze beständigen blauen Körper über. — Die Beständigkeit der blauen Ultramarine gegen verd. SS., Alaunlg. und neutralen Alaun scheint dem Kieselsäuregehalt proportional zu sein.

Die früher ausgesprochene Vermutung, daß der Na-, bezw. Alkaligehalt für die blaue Farbe wesentlich ist, wird nun durch die Beobachtung gestützt, daß ein zeisiggelbes Substitutionsprod. entsteht, wenn durch Erhitzen mit *Mercuronitratlg.* auf nahezu 180° das gesamte Na des Blaus zweiter Ordnung durch einwertiges Hg ersetzt wird. Beim Glühen wird dieser Körper grau (nicht blau).

Ultramarinviolett läßt sich bei 160° durch *Bleiacetatslg.* in eine graue, durch AgNO_3 in eine lehmgelbe Substanz verwandeln. Das lehmgelbe Silberderivat läßt sich mit KJ rücksostituieren zu AgJ und einem düsteren Kaliumblau, beim Schmelzen mit LiCl zu einem ebenso gefärbten Lithiumblau. Aus dem lehmgelben Silberprod. entsteht beim Kochen mit konz. LiCl-Lsg. ein düster violettes Prod. Danach ist das *Violett* zweifellos als selbständiger Körper zu betrachten. — Auch die früher hergestellten Cadmium-, Blei- und Ferroultramarine ergaben mit KJ, bezw. LiCl den Umschlag in Blau. Auch *Ultramarinrot* läßt sich durch Behandlung mit konz. Lsgg. von HgNO_3 , AgNO_3 und *Bleiacetat* bei 130–180° in die entsprechenden Schwermetallsilicate verwandeln. Das *Mercurossilicat* ist gelb; wenn nur ein Teil des Na durch Hg ersetzt ist, rötlichgrau; dieses rötlichgraue Prod. liefert beim Glühen oder beim Erhitzen im H_2S -Strom unter Luftabschluß eine Leukoverb., welche beim Glühen an der Luft blau wird. — Das *Silberderivat* ist graubraun, enthält kein Na mehr und liefert ein dunkelblaues Kalium- und Lithium-, sowie ein blaues Natriumultramarin zweiter Ordnung. — Das *Bleiderivat des Ultramarinrots* ist bläulichgrau.

Die Eigenschaft der *blauen Farbe der Ultramarine* ist an drei wesentliche Bedingungen geknüpft: 1. das Vorhandensein von Alkalimetall, 2. muß ein Teil des Schwefels direkt an Metall gebunden sein, 3. muß ein Teil des Schwefels in niederer Oxydstufe vorhanden sein. Die Annahme kolloidalen Schwefels nach HOFFMANN (Chem.-Ztg. 34. 821; C. 1910. II. 1508) ist mit dem chemischen Verhalten der blauen Aluminiumultramarine nicht vereinbar. (Ztschr. f. anorg. Chem. 79. 343–49. 16/1. 1913. [29/11. 1912.] Privatlab. Sendelbach bei Lohr a. Main.)

BLOCH.

R. Loebe, *Metallurgie einschließlich Elektrometallurgie.* Bericht über die Fort-

schritte vom Juli 1911 bis Juli 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 6. 229—40. 1/12. 1912. 295—308. 1/1. 1913.)
BLOCH.

Bertram Hopkinson und G. Trevor Williams, *Die elastische Hysteresis von Stahl*. Mit Hilfe einer besonders konstruierten Maschine konnte ein Metallstab abwechselnden Zug- und Druckkräften ausgesetzt werden. Es wurden dabei an einem Stahlstabe von 7 mm Durchmesser und 95,3 mm Länge, der innerhalb der Elastizitätsgrenze abwechselnden Drucken u. Zugkräften von je 14,5 Tonnen unterworfen wurde, mittels angelegter Thermolemente die dabei auftretenden Temperaturänderungen gemessen und daraus die elastische Hysteresiskurve des untersuchten Stabes konstruiert. (Proc. Royal Soc. London Serie A 87. 502—11. 13/12. [16/10. bis 21/11.*] 1912.)
MEYER.

Frd. Freise, *Die Verwertung kupferarmer, kieselsäurereicher, Kalk und Magnesia enthaltender Kupfererze*. Der Vf. hat *kupferarme, kieselsäurereiche, Kalk und Magnesia enthaltende Kupfererze* von Senze do Itombe in Angola u. von Rio Grande do Sul untersucht und durch Laboratoriums- und Betriebsverss. ihre Verwertung studiert. Zur Feststellung der Korngröße hat der Vf. sich des Gefrier- und Auftauverf. bedient. Zur Entfernung des größten Teiles des Quarzes ist der Reibungsprozeß von WITT anwendbar. Der Aufschluß des durch den Reibeprozeß gewonnenen Materials wurde bei Erzen vorwiegend carbonatischer Natur mit Schwefelsäure u. mit Ammoniak versucht. Bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 bleiben Quarz u. Kaolin indifferent; die Carbonate von Ba und Ca gehen in unl. Sulfate über; Eisenoxyd wird wenig angegriffen; Cu und Mg verwandeln sich in l. Sulfate; Halbschwefelkupfer bleibt unverändert. Aus der Lsg. wird das Cu gefällt. Das Verf. ist nur zu empfehlen, wenn die freiwerdende CO_2 gewonnen wird und Absatz findet. Erhebliche Vorteile bietet dagegen die Extraktion mit Ammoniak. Bei Erzen mit wenig tonigem Bindemittel empfiehlt es sich, NH_3 durch die mäßig feuchte M. von unten zu leiten und das Gelöste nachher auszulaugen. Bei Erzen, in welchen die Carbonate vor den Sulfiden zurücktreten, wird das Kupfercarbonat mit H_2SO_4 gel., das Cu aus der Lsg. mit Fe gefällt; der Rückstand wird mit KCN ausgelaugt. Das Schwefelkupfer muß in feiner Verteilung vorliegen; es muß alle Schlemme entfernt sein. Bei Erzen mit Eisenoxyden verteuert sich das Verf. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 15—19. 11/1. u. 33—36. 18/1.)
JUNG.

M. C. Boswell und J. L. Gooderham, *Fuselöl aus Rübenmelasse*. Während über die Fuselöle aus Kartoffel- und Getreidedestillaten zahlreiche Analysen vorliegen, ist in der Literatur über die Zus. von Fuselöl aus Rübenmelasse nichts bekannt. Die Vereinigten Staaten verlangen, daß rohes Fuselöl beim Schütteln mit dem gleichen Volumen W. nicht mehr wie 10% Waschverlust geben soll. Diese Forderung ist durch geeignete Waschung leicht zu erfüllen. Vf. haben ein Fuselöl aus Rübenmelasse der fraktionierten Dest. unterworfen und die einzelnen Fraktionen analysiert. Es bildete eine bernsteinfarbige Fl. D.¹⁵ 0,8370. Durch Behandeln mit Alkali konnte der Farbstoff zerstört werden. Nachstehend die ermittelte %-ige Zus. im Vergleich mit der mittleren Zus. von Getreidefuselöl (in Klammern). Äthylalkohol 1,0%, Isopropylalkohol 4,0% (3,69%), Isobutylalkohol 6,0% (15,76%), n-Butylalkohol 6,0%, Amylalkohole 76,0% (75,85%), Fettsäuren 0,5% (0,16%), Fettsäureester 2,46% (0,30%), Pyridin und andere Basen, Furfurol und Hexylalkohol: nachweisbar (0,1%), W. 4,0% (4,01%). Es besteht also kein erheblicher Unterschied in der Zus. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 667—69. September. [15/5.] 1912. Toronto, Canada.)
GRIMME.

Rüdiger und A. Karpinski, *Die Widerstandsfähigkeit von Aluminium gegen Alkohol*. Die Beobachtungen der Vf. zeigen, daß Aluminium für den Bau von Maischedestillierapparaten ein durchaus geeignetes Material ist, für Behälter aber, die zur Aufbewahrung von Sprit bestimmt sind, nicht verwendet werden kann, da hier durch Angriff von Metall rasch eine Trübung und Qualitätsverminderung des Sprits eintritt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 660—61. 19/12. 1912. Brennerei-technisches Inst. Akademie Weihenstephan.) KEMPE.

C. Bleisch und W. Wenzel, *Über das Verhalten von Kalk, Magnesia, Schwefel- und Phosphorsäure während des Sud- und Gärprozesses unter Berücksichtigung verschieden harter Wässer* stellten Vf. Verss. mit einem Malz an, das 0,093% CaO, 0,203% MgO und 0,132% SO₃ in der lufttrockenen Substanz enthielt. Das Malz wurde einmal mit dest. W., dann mit einem ausgesprochenen Sulfatwasser und schließlich mit einem ausgesprochenen Carbonatwasser gemischt u. die erhaltenen Würzen vergoren. Nach diesen Unterss. dürfte der Magnesiagehalt der Würzen und Biere unter normalen Verhältnissen nicht aus dem angewandten W., sondern aus dem Malze stammen. Während des Sudprozesses findet eine bedeutende Abnahme des Kalkes und der Magnesia gegenüber dem Gehalt der Maische an diesen Körpern statt. Eine Abnahme der Schwefelsäure findet beim Sudprozeß nicht statt. Während der Gärung konnte eine bedeutende außerhalb der Fehlergrenze liegende Abnahme von Kalk, Magnesia u. Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden. — Während des Sudprozesses findet eine bedeutende Abnahme der Gesamtposphorsäure in der Würze statt, besonders bei sulfathaltigem W., weniger bei destilliertem. Bei Ausschließung aller enzymatischen Vorgänge ist die Wasserlöslichkeit der Gesamtposphorsäure des Malzes im carbonathaltigen W. am größten, am geringsten beim sulfathaltigen. Während des Sudprozesses findet eine sehr bedeutsame Löslichmachung der Phosphate statt. Während der Gärung nimmt die Gesamtposphorsäure nicht unbedeutend ab, besonders bei den Bieren aus sulfathaltigem W. Diese letztere Erscheinung dürfte auf eine erhöhte Hefetätigkeit zurückzuführen sein, verbunden mit einer starken Hefevermehrung. Die Phosphorsäureabnahme während der Gärung ist hauptsächlich durch die anorganischen Phosphate bedingt; doch zeigte sich bei dem Bier aus sulfathaltigem W. auch eine starke Abnahme der organischen Phosphorsäure. Es beeinflußt also die Art der Härte des W. den Phosphorsäuregehalt der Würze u. der daraus erzeugten Biere. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 445—50. 28/9. 459—63. 5/10. 1912.) KEMPE.

Ed. Mofang, *Ein Beitrag zur Verfärbung der Biere durch Hefe*. Vf. beobachtete, daß Biere beim Fassen in steril entnommenen Proben nach längerer Zeit eine deutliche Violettfärbung annahmen. Wahrscheinlich ist diese Verfärbung auf Zersetzungsprodukte toter Hefezellen zurückzuführen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 549—50. 30/11. 1912. Kirn a. Nahe.) KEMPE.

Georg Fries, *Beobachtungen im praktischen Betriebe über die Keimung mit Kohlensäurerast* zeigen, daß dieses Verf., bei dem der Enzyymbildungs- und Auflösungsprozeß bei der Mälzung mit möglichst frühzeitiger Unterbrechung bzw. Hemmung der Atmung durchgeführt wird, erhebliche Vorteile bringt, wenn man nur die Malzschwandverringering berücksichtigt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 565—69. 14/12. 577—82. 21/12. 1912; Wehschr. f. Brauerei 30. 81—84. 8/2. 100—103. 15/2. 1913. München. Wissenschaftliche Station für Brauerei.) KEMPE.

Georg Fries, *Gersten der Ernte 1912*. Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse verschiedener Gersten, aus der hervorgeht, daß die Gersten von 1912

durch hohen Eiweißgehalt und niedrige Stärke- u. Extraktwerte sich auszeichnen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 548—49. 30/11. 1912. München. Wissenschaftliche Station für Brauerei.) KEMPE.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsorten für das Jahr 1911.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 105—8. Mai. 131—33. Juni. 156—59. Juli. 181—84. August. 206—10. September. 235—38. Oktober. 261—64. November. 288—91. Dezember 1912. Chemnitz.) ROTH-Cöthen.

Charles Baskerville und H. S. Riederer, *Die Chloride des Kohlenstoffs als Lösungsmittel. I. Kohlenstofftetrachlorid.* Angaben über das Lösungsvermögen von CCl_4 für die wichtigsten technischen Rohstoffe, wie Harze, Kopale, Bitumen, Erdwachs, Paraffin, äther. u. fette Öle, Wachse etc. Betreffe Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Erwähnt sei, daß trockene Öle bei längerem Erhitzen mit CCl_4 nicht unerheblich an Gewicht zunehmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 645—51. September. [22/6.] 1912. New York. Abteil. für Chemie des College of the City.) GRIMME.

Johann Gärth, *Die hydrierten Fette und ihre Verwendung in der Seifenfabrikation.* Vf. bespricht die verschiedenen Hydrierungsverf. und die Anwendung der hydrierten Fette in der Seifenindustrie, besonders bei Kernseifen. *Gehärtetes Ricinusöl* weist nach Vf. folgende Konstanten auf:

SZ.	3,5	VZ. der Fettsäuren	187,9
VZ.	183,5	F. des Fettes	68°
Jodzahl	4,8	F. der Fettsäuren	70°
Acetylzahl	153,5	F. der acetylierten Fettsäuren	47°
SZ. der Fettsäuren	184,5		

Es gleicht also dem Ausgangsmaterial vielfach in chemischer Hinsicht. (Seifensieder-Ztg. 39. 1277—79. 27/11. u. 1309—20. 4/12. [29/10.] 1912. Berlin.) ROTH-Cöthen.

Anukul Chandra Sircar und Edwin Roy Watson, *Azosalicylsäure- und Azoxynaphthoesäurefarbstoffe.* Die mit Benzolazosalicylsäure auf Chrombeize erhaltenen Färbungen zeigen in jeder Hinsicht vorzügliche Echtheitseigenschaften (vgl. WATSON, SIRCAR, DUTTA, Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 6; C. 1911. I. 1163); es sollte nun versucht werden, durch Substitution etc. Farbvertiefung zu Rot, Violett, Blau oder Schwarz unter Beibehaltung der guten Echtheit zu erzielen. In dieser Richtung wurden indes nur geringe Erfolge erreicht; es gelang lediglich die Darst. von auf Chrombeize mit braunen bis weinroten Nuancen ziehenden Farbstoffen, die jedoch schon gegenüber der Benzolazosalicylsäure verminderte Echtheit zeigten. Anscheinend bewirkt in dieser Farbstoffgruppe Vergrößerung des Molekulargewichts in einer oder beiden Komponenten, ferner der Zahl der Chromophore u. Auxochrome lediglich Vertiefung der Farbe zu Braun, Rotbraun etc., anstatt zu Violett oder Blau.

Experimentelles. *m-Xylolazosalicylsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$, aus Salicylsäure in alkal. Lsg. mit diazotiertem *m*-Xylidin; die Kuppelung verläuft sehr langsam. Orange gelbe Nadelchen (aus verd. A.), F. 201°, ll. in Ä., A., Bzl., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Lg., unl. in k., swl. in sd. W.; orange gelb l. in Alkalien, blutrot in konz. H_2SO_4 . Färbt Wolle gelb, auf Chrombeize braun. Na-Salz, gelbe Nadelchen. — *m-Xylolazo- α -oxynaphthoesäure*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$, aus diazotiertem *m*-Xylidin mit α -Oxynaphthoesäure in alkal. Lsg.; gelblichbraune Nadeln (aus verd. A.), F. 180°, ll. in Ä., A.,

Bzl., Lg., Aceton, Chlf., Eg., unl. in k. und sd. W.; rot l. in Ätzalkalien, dunkelviolett in konz. H_2SO_4 . Färbt Wolle orange-gelb, auf Chrombeize braun. Na-Salz, bräunlichgelbe Nadeln (aus sd. W.). — *p*-Äthoxybenzolo- α -oxynaphthoesäure, $C_{19}H_{10}O_4N_2 = C_9H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$, aus diazotiertem *p*-Phenetidin u. α -Oxynaphthasäure in alkal. Lsg.; gelblichbraune Nadeln (aus A.), F. 198,5°, ll. in sd. A., Ä., Aceton u. Eg., wl. in Bzl. u. Chlf., unl. in Chlf. u. W.; rot l. in Ätzalkalien, dunkelviolett in konz. H_2SO_4 . Färbt Wolle bräunlichgelb, auf Chrombeize voll braun.

Benzolazobenzolazosalicylsäure, $C_{19}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$, aus diazotiertem *p*-Aminoazobenzol u. Salicylsäure in alkal. Lsg.; gelblichbraunes Pulver (aus A.), F. 248—250°, mäßig l. in A., Aceton, Bzl., Toluol, Xylol, Eg., Chlf., unl. in k. u. sd. W.; weinrot l. in Alkalien, dunkelviolett in konz. H_2SO_4 . Färbt Wolle gelb, auf Chrombeize braun. — *Benzolazobenzolazo- α -oxynaphthoesäure*, $C_{23}H_{10}O_3N_4 = C_9H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$, aus diazotiertem *p*-Aminoazobenzol mit α -Oxynaphthasäure in alkal. Lsg.; dunkelbraunes Pulver (aus A.), F. 200—205°, mäßig l. in A., Aceton, Chlf., Bzl., Eg., unl. in W.; kastanienbraun l. in Alkalien, grün in konz. H_2SO_4 . Färbt Wolle rötlichbraun, auf Chrombeize bräunlichweinrot. — Zur Darst. von *Benzolazobenzoldiazochlorid*, $C_{13}H_9N_4Cl = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$, leitet man in eine absol. alkoh. Lsg. von *p*-Aminoazobenzol trockenen HCl, wobei das HCl-Salz in dunkelbraunen Nadeln ausfällt, und leitet dann nitroses Gas im Überschuß ein. Orangefarbige Prismen, wl. in A., ll. in W. mit tieferer Farbe; explodiert bei Berührung mit heißen Körpern. In trockener Atmosphäre haltbar, zers. sich an der Luft allmählich unter Verfarbung. — Bei einem Vers. zur Darst. von Naphthalin- α -azonaphthalin- α -azosalicylsäure aus Naphthalin- α -azonaphthalin- α -diazosulfat und Salicylsäure konnte keine Kuppelung beobachtet werden, wahrscheinlich wegen der völligen Unlöslichkeit des Diazosulfats in W. — Auch bei Verss., Benzolazonaphthalin- α -diazosulfat mit Salicylsäure zu Benzolazonaphthalin- α -azosalicylsäure zu kuppeln, konnte kein Prod. mit Farbstoffeigenschaften erhalten werden.

Zur Darst. von *Disulfonaphthalin- β -azonaphthalin- α -azosalicylsäure*, $C_{27}H_{11}O_9N_4 S_2 = (SO_3H)_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$, diazotiert man Disulfonaphthalin- β -azo- α -naphthylamin (aus diazotierter β -Naphthylamindisulfosäure G mit α -Naphthylamin) und kuppelt mit Salicylsäure in alkal. Lsg. Braunes, sehr hygroskopisches Pulver, sl. in W., swl. in A. und Aceton, unl. in Ä.; rot l. in Alkalien, blauschwarz in konz. H_2SO_4 . Färbt Wolle rötlichbraun, auf Chrombeize braun. — Analog erhält man mit alkal. α -Oxynaphthasäure die *Disulfonaphthalin- β -azonaphthalin- α -azooxynaphthasäure*, $(SO_3H)_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$; rötlichbraunes, hygroskopisches Pulver, sl. in W., swl. in A. und Aceton, unl. in Ä.; dunkelkastanienbraun l. in Alkalien, intensiv blauschwarz in konz. H_2SO_4 . Färbt Wolle kastanienbraun, auf Chrombeize dunkelbraun. — *Benzidinbisazo- α -oxynaphthasäure*, $C_{25}H_{22}O_6N_4 = CO_2H(OH) \cdot C_{10}H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$, aus diazotiertem Benzidin mit alkal. α -Oxynaphthasäure; bräunlichschwarzes Pulver, schmilzt nicht bis 275°; ll. in A., Aceton, Nitroblz., Eg., wl. in Bzl., unl. in W. u. Lg.; intensiv rotviolett l. in Ätzalkalien, dunkelblau in konz. H_2SO_4 . Zieht wegen seiner Unlöslichkeit nur in frisch gefälltem Zustande (aus A. durch W.) auf Wolle oder Baumwolle und färbt purpurbraun, auf Chrombeize dunkelbraun. (Journ. Soc. Chem Ind. 31. 968—71. 31/10. [25/3.*] 1912. Dacca College, Bengal.)

HÖHN.

Rohland, *Die Adsorptionsfähigkeit der Tone* (vgl. S. 473). Wie Vf. bereits mehrfach gezeigt, absorbiert Ton zahlreiche Stoffe. Kaolin ist bezüglich der Adsorption von Gasen und Gerüchen das empfindlichste bekannte Material. Der in

den *Abwässern der Sulfitcellulosefabriken enthaltene (eisenhaltige pflanzliche) Farbstoff* gehört nicht zu den Farbstoffen, welche durch Tone absorbiert werden. Nach Oxydation durch den Luftsauerstoff gibt dieser Farbstoff mit Ferrocyankalium Berlinerblau; er läßt sich daher, wenn auch auf einem Umwege, durch Ton aus den Ablaugen entfernen. (Arch. Physikal. Chem. d. Glases u. d. Keram. Massen 1. 42—43. November 1912.)
GROSCHUFF.

Henry A. Gardner, *Bemerkungen über die Bildung und Hintanhaltung von Moderflecken auf Farben*. In einem Falle konnte die B. von Schimmel auf Ggw. von Schimmelpilzen zurückgeführt werden, u. zwar hatten die angelegten Kulturen deutliche Ähnlichkeit mit *peniculum crustaceum*. Vf. meint, daß Sporen für die B. von Moderflecken auf Farbanstrichen Veranlassung sind, und daß sich solche Sporen in fast allen Proben rohen Leinöls finden werden, in die sie als Verunreinigungen von dem Äußern der zerquetschten Samen gelangen (vgl. Vf., Journ. Franklin Inst. 174. 415; C. 1912. II. 1950.) (Journ. Franklin Inst. 175. 59—64. Januar. Washington, D. C. Institute of Industrial Research.)
RÜHLE.

Max Bottler, *Über neuere Sikkative*. Eine Besprechung der neuerdings in den Handel gekommenen Sikkative. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 265—67. November. 292—96. 296—99. Dezember 1912. Würzburg.)
ROTH-Cöthen.

Hans Strecker, *Stigmatypie contra Spitzertypie*. Erneute Zurückweisung der Angriffe EDERS (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 943; C. 1912. II. 157). Es werden einige Kornproben der beiden Verff. reproduziert, die den Unterschied deutlich machen sollen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 72—75. 15/1. 1913. [14/11. 1912.])
SACKUR.

Henri Leroux, *Der synthetische Kautschuk*. Vf. berichtet nach einer kurzen historischen Einleitung über die Ausgangsprod. zur Darst. des künstlichen Kautschuks, über verschiedene Möglichkeiten der Synthese und über die wirtschaftliche Bedeutung der Fabrikation von künstlichem Kautschuk. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 70—78. 16/1.)
DÜSTERBEHN.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1911*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 133—37. Juni. 162—66. Juli. 184—90. August. 212—17. September. 239—45. Oktober. 267 bis 272. November u. 292—96. Dezember 1912.)
ROTH-Cöthen.

Ferd. Schulz, *Über die Oxydation der Mineralöle zu Aldehyden*. Bei der Verbrennung, bezw. beim Überhitzen von reinem Paraffin tritt bekanntlich acroleinartiger Geruch auf. Vf. erhitzte Paraffin in einer tubulierten Glasretorte bis auf 300°, d. h. bis zur beginnenden Dest. unter Durchleiten eines ziemlich starken Luftstromes in der dem Wege der Paraffindämpfe entgegengesetzten Richtung und unter Vorschaltung von 3—5 Waschflaschen. Dabei zeigte es sich, daß sich Paraffindämpfe bereits bei 180—200° unter Umständen bis zur Selbstentzündung oxydieren können, eine Beobachtung, die manche Erfahrungen der Praxis erklärt. Bei der Oxydation von Paraffin erhielt Vf. W., fl. Öl, wasserl. Aldehyde, Gase u. Asphalt. Die B. von W. bei der Oxydation der Mineralöle durch Luft kann man leicht beobachten, wenn man ein schweres Mineralöl nach der ENGLERSchen Methode destilliert. Das fl. Öl zeigte D.²⁰ 0,856, Viscosität 1,2° E. bei 25°, Stockpunkt +19,5°, Siedebeginn 152°, bis 300° 52%. Es reduziert sd. FEHLINGSche Lsg., k. alkal. Silberlsg. und gab mit fuchsinschwefiger S. eine ganz schwache Rk. Definierte Oxydationsprod. zu erhalten, gelang Vf. bisher nicht, doch dürfte man auch aus

den billigsten Mineralölen leichtsd. Aldehyde erhalten, die vielleicht auch ohne weitere Aufarbeitung zu Desinfektionszwecken, zu Kondensationen usw. sich eignen könnten. Für die Analyse der Mineralöle ist besonders die Best. der Jodzahl nach HANUS (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 4. 913; C. 1901. II. 1217) zu empfehlen. (Vortrag auf dem 8. Internationalen Kongreß f. angewandte Chemie zu New York; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 300—1. Dezember 1912 u. 20. 3—5. Jan. 1913.)
ROTH-Cöthen.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 256561 vom 2/2. 1911. [13/2. 1913].

Otto Friedberger, Hampstead, London, *Verfahren zur Herstellung von Gärungs-milchsäure aus Dextrose* (Traubenzucker, Kartoffelzucker o. dgl.), dadurch gekennzeichnet, daß *Bacillus Delbrücki* zunächst in einer Maltoselsg. zur kräftigen Entw. gebracht u. dann durch allmählichen Zusatz von Dextroselsg. an letztere gewöhnt wird, worauf schließlich zwecks vollkommener Vergärung der Dextroselsg. Kulturen des *Bacillus acidi lactici* und des *Bacillus bulgaricus* zu der gärenden M. hinzugefügt werden.

Kl. 12k. Nr. 256400 vom 17/2. 1912. [10/2. 1913].

Paul Fritzsche, Recklinghausen, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumsulfat* unter Benutzung von schwefliger S. als Ausgangsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man diese auf Tonerde einwirken läßt, das gebildete basische oder saure *Aluminiumsulfid* zu *Aluminiumsulfat* oxydiert, dieses mit Ammoniak oder solches enthaltenden Gasen oder Dämpfen behandelt. Die Neigung der Verbb. der Tonerde, mit schwefliger S. sich zu oxydieren, wird noch vermehrt bei Anwesenheit von Salzen, die mit dem entstehenden *Aluminiumsulfat* zu komplexen Verbb. zusammentreten können, z. B. *Kaliumsulfat*, *Ammoniumsulfat*. Besonders das letztere Salz hat sich in dieser Beziehung wirksam erwiesen. Behandelt man Aufschwemmungen von basischem oder Lsgg. von saurem *Aluminiumsulfid* bei Ggw. von schwefelsaurem Ammonium einige Zeit mit erhitzter Luft, so wird eine der vorhandenen schwefligen S. entsprechende Menge *Aluminiumsulfat* gebildet, und beim Erkalten kristallisiert *Ammoniumalaun* aus.

Kl. 12o. Nr. 256460 vom 22/8. 1911. [14/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165807; früheres Zus.-Pat. 224863; C. 1910. II. 698.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure*. Es wurde gefunden, daß die Überführung von Alkaliformaldehydisulfiten u. -hydrosulfiten in *Alkaliformaldehydsulfoxylate* bei Verwendung von Zinkstaub ohne S. als Reduktionsmittel besonders vorteilhaft verläuft, wenn man in Ggw. von Zinkoxyd, Zinkhydroxyd oder Zinkcarbonat arbeitet.

Kl. 12o. Nr. 256500 vom 27/1. 1911. [13/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236488; C. 1911. II. 317.)

Naamlooze Vennootschap „Ant. Jurgens Vereenigde Fabrieken“, Oss, Holland, *Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden* aus den entsprechenden ungesättigten Verbb., dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Palladium und Palladiumhydroxydul als Wasserstoffüberträger *Platin* oder dessen Hydroxydul oder andere Platinmetalle oder deren Gemische, und zwar

in Form eines Nd. auf indifferenten Stoffen, anwendet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Hydrierung von *Ricinusöl* und von *Ölsäure*.

Kl. 12o. Nr. 256524 vom 25/12. 1910. [11/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254474; C. 1913. I. 347.)

Heinrich Immendorff und Hubert Kappen, Jena, *Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Cyanamid unter Verwendung eines Katalysators*, gekennzeichnet durch Verwendung von *Zinnsäure* (Zinndioxyd) oder *Chromhydroxyd* als Katalysatoren.

Kl. 12o. Nr. 256525 vom 22/9. 1910. [12/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254474; früheres Zus.-Pat.: 256524; s. vorst. Ref.)

Heinrich Immendorff und Hubert Kappen, Jena, *Verfahren zur Herstellung von Harnstoff aus Cyanamid unter Verwendung eines Katalysators*. Es hat sich gezeigt, daß auch das *Mangansuperoxyd* eine ähnliche Wirksamkeit wie seine Hydrate aufweist.

Kl. 12o. Nr. 256621 vom 22/7. 1911. [14/2. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von o-Substitutionsprodukten des Acetessiganilids und seiner Homologen*. Man erhält beim Erhitzen von *Acetessigester* mit o-Halogen-, o-Alkoxy-, o-Aralkyloxy- oder o-Aryloxy-substitutionsprodd. des Anilins und seiner Homologen in indifferenten Lösungsmitteln die entsprechenden substituierten *Acetessiganilide* in vorzüglicher Ausbeute. *Acetessig-o-chloranilid* bildet derbe farblose Nadeln, F. 105°; ll. in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ä. und Lg. — *Acetessig-3-chlor-2-toluidid* kristallisiert in zarten weißen Nadelchen, F. 120°; ll. in Eg., A., Bzl., Chlf.; swl. in Lg., swl. in Ä. — *Acetessig-o-anisidid* ist ein weißes Krystallpulver, F. 84°; ll. in Bzl., Solventnaphtha, Eg., A., Chlf.; wl. in Lg., Ä. oder Tetrachlorkohlenstoff. — Das aus *3-Amino-4-kresol-äthyläther* ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{OCH}_3 = 1 : 3 : 4$) erhaltliche Prod. schm. bei 80°, das aus *o-Aminophenolphenyäther* erhaltliche bei 61°.

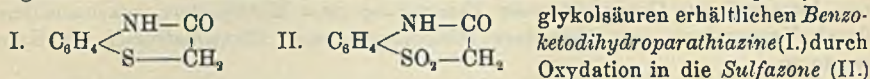
Kl. 12o. Nr. 256622 vom 22/12. 1911. [14/2. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von cyclischen Ketonen*. Es wurde gefunden, daß man mit guter Ausbeute zu cyclischen Ketonen dadurch gelangen kann, daß man die *Adipinsäure* oder ihre Homologen, bezw. ihre Substitutionsprodd. erhitzt. Das Verf. kann zweckmäßig in Ggw. von inerten Gasen, bei vermindertem Druck oder auch in Ggw. von die Rk. beschleunigenden Mitteln ausgeführt werden. Als die Rk. beschleunigende oder befördernde Mittel haben sich folgende Körper als brauchbar erwiesen: Oxyde, Carbonate, Bicarbonate und andere Salze der Alkalimetalle, Oxyde und Carbonate der Erdalkalimetalle und des Magnesiums, ferner die Schwermetalle, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Uran, ihre Oxyde, Carbonate u. Salze. Ferner sind brauchbar: Natriumsulfat, Natriumammoniumphosphat, Borsäure, Phosphorsäure, vanadinsaures Ammonium usw. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Cyclopentanon*, Kp.₃₁ 49–50°, aus *Adipinsäure*, von *β-Methylcyclopentanon*, Kp.₁₁ 38°, Kp.₂₉ 57–59°, aus *β-Methyladipinsäure* und von *Suberon*, Kp.₇₆₀ 179°, aus *Korksäure*.

Kl. 12p. Nr. 256342 vom 19/4. 1912. [10/2. 1913].

Max Claaß, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zur Herstellung von Sulfazonen*, darin bestehend, daß man o-Nitroarylthioglykolsäuren oder deren Kernsubstitutionsprodd. bezw. die aus ihnen durch Behandeln mit sauren Reduktionsmitteln erhaltlichen Benzoketodihydroparathiazine bei gewöhnlicher Temp. mit Kaliumpermanganat

oxydiert und soweit hierbei o-Nitroarylsulfoessigsäuren erhalten werden, in diesen nachträglich den Ringschluß zu den entsprechenden Sulfazonen durch Behandeln mit sauren Reduktionsmitteln bewirkt. o-Nitrophenylthioglykolsäure oder deren Kernsubstitutionsprodd. gehen in neutraler oder schwach alkal. Suspension beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in der Kälte quantitativ in o-Nitrophenylsulfoessigsäuren über. Ebenso werden die durch Reduktion von o-Nitrophenylthio-



übergeführt. Aus o-Nitrophenylthioglykolsäure erhält man auf diese Weise o-Nitrophenylsulfoessigsäure, die durch Ringschluß in das Sulfazon übergeht. 1,3-Dinitrophenylthioglykolsäure gibt 1,3-Dinitrophenylsulfoessigsäure, die mit Zinn u. Salzsäure das 6-Aminosulfazon liefert.

Kl. 12 q. Nr. 256345 vom 24/3. 1912. [10/2. 1913].

Saccharin-Fabrik Aktiengesellschaft vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen, Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2,3-dioxybenzol (Isomobrenzcatechin), dadurch gekennzeichnet, daß man Salze der 3-Chlor-2-oxy-1-methylbenzol-5-sulfosäure mit Ätzalkalien bei Temp. von 160—180° verschmilzt und aus der so erhaltenen 1-Methyl-2,3-dioxybenzol-5-sulfosäure die Sulfogruppe abspaltet. Die durch Chlorieren von o-Kresol-p-sulfosäure erhältliche 3-Chlor-2-oxy-1-methyl-5-sulfosäure bildet ein Kaliumsalz, feine krystallwasserfreie Nadeln, das beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure bei 130° 3-Chlor-2-oxy-1-methylbenzol, Kp. 185° (unkorr.), bildet. Beim Erhitzen mit Ätzalkali auf 160—180° liefert das Kaliumsalz 1-Methyl-2,3-dioxybenzol-5-sulfosäure, die beim Erhitzen mit verd. Säuren 1-Methyl-2,3-dioxybenzol bildet. Nach der Reinigung durch Destillation bildet es farblose glänzende Blättchen, F. 68°, Kp. 241° (unkorr.) Kp., 112°. Die Verbindung soll zu therapeutischen Zwecken verwendet werden.

Kl. 12 q. Nr. 256461 vom 20/6. 1911. [11/2. 1913].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Darstellung von Kernnitrosoderivaten der Phenylglycin-o-carbonsäure und ihrer sauren und neutralen Ester, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Verbb. in Ggw. von rauchender Salzsäure mit salpetriger S. oder Nitrit behandelt. Aus Phenylglycin-o-carbonsäure erhält man durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure das Chlorhydrat der p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure, fast unl. in A., Ä., Eg. und rauchender Salzsäure, l. mit roter Farbe in verd. Salzsäure, zersetzt sich über 100°. Die freie p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure, erhalten aus dem Chlorhydrat mittels Natriumacetat- oder carbonatlösung, ist ein grünes Pulver, unl. in Ä., l. in A. u. Methylalkohol, zers. sich beim Erhitzen. Bei der Kondensation der Nitrososäure mit p-Nitrobenzylcyanid erhält man ein Azomethin, das aus Eg. in roten Nüdelchen krystallisiert, F. 256—258°. Mit Benzylcyanid entsteht ein gelbes Azomethin, l. in h. A., Methylalkohol u. Eg. p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäuredimethylester, F. 164—165°, l. in A. und Methylalkohol, p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylether, F. 131°, p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäuresomethylezoäthylester, grüne Krystalle, F. 125°. p-Nitrosophenylglycin-o-carbonsäuremonoexoäthylester, F. 115—116°. Die Nitrosoverbindungen sollen als Ausgangsstoffe für die Herst. von Phenazin- und Phenoxazinfarbstoffen, sowie Indigoabkömmlingen verwendet werden.

Kl. 12 q. Nr. 256515 vom 5/7. 1911. [14/2. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von α-Amino-, α-Alkylamino-, α-Arylamino- und β-Aminoanthrachinonen oder deren Derivaten aus Anthrachinonsulfosäuren, dadurch gezeichnet, daß man

den Ersatz der Sulfogruppen durch die betreffenden Aminogruppen bei Ggw. eines Oxydationsmittels ausführt. Erhitzt man Anthrachinonsulfosäuren mit Aminen so erhält man die Aminoanthrachinone nur in sehr schlechter Ausbeute. Es wurde nun gefunden, daß man fast quantitative Ausbeuten erhält, wenn man dem Reaktionsgemisch ein Oxydationsmittel, wie Braunstein, Kupferoxyd, Bichromat usw. zusetzt. Aus dem Natriumsalz der 2,6-Anthrachinondisulfosäure erhält man durch Erhitzen mit Ammoniak in Ggw. von Kupfersulfat 2,6-Diaminoanthrachinon, aus 2,7-Anthrachinondisulfosäure erhält man das 2,7-Diaminoanthrachinon. 2-Anthrachinonsulfosäure liefert das 2-Aminoanthrachinon, F. etwa 300°. Die Patentschrift enthält noch Beispiele für die Herst. von 1-Aminoanthrachinon, 1-Methylaminoanthrachinon und 1-Phenylaminoanthrachinon.

Kl. 21g. Nr. 256534 vom 11/10. 1911. [14/2. 1913].

Julius Edgar Lilienfeld, Leipzig, *Verfahren zur Erzeugung von Röntgenstrahlen beliebig einstellbaren Härtegrades unabhängig vom Vakuum*, dadurch gekennzeichnet, daß das Potentialgefälle an der für die Erzeugung der Strahlen bestimmten Kathode mittels beliebig weit getriebener Gasverdünnung ebenso groß oder beliebig größer gemacht wird, als den härtesten zu erzeugenden Strahlen entspricht, und daß die zur Erniedrigung dieses Potentialgefälles erforderliche Leitfähigkeit im Raume — in einer den Ionisationsvorgängen in höherer Gasdichte ähnlichen Weise — durch einen von dem die Röntgenstrahlen erzeugenden Vorgange unabhängigen primären Vorgang in beliebigem Maße hergestellt wird.

Kl. 28a. Nr. 256407 vom 12/10. 1911. [10/2. 1913].

Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Anergesellschaft), Berlin, *Lederersatz und Verfahren zu seiner Herstellung*. Der Lederersatz besteht aus gegerbten Häuten, die aus Mikroorganismen (Bakterien oder Schimmelpilze z. B.) aufgebaut sind, und besitzt eine Beschaffenheit, die der von tierischen Häuten sehr ähnlich ist. Häute, die durch das Wachstum von Mikroorganismen in beliebiger Ausdehnung je nach der Größe der Kulturgefäße erhalten werden können, werden nach entsprechender Vorbehandlung, die ihre Geschmeidigkeit bedingt, wie natürliches Leder gegerbt.

Kl. 28a. Nr. 256408 vom 2/2. 1912. [10/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256407; s. vorst. Ref.)

Deutsche Gasglühlicht Aktiengesellschaft (Anergesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Lederersatz*. Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, daß die aus Mikroorganismen bestehenden hautartigen Gebilde nach dem Abpressen von überschüssigem W. mit einer schwachen Eiweißkörperlsg. (Leimlsg.) zusammengebracht und nach Aufnahme von Eiweißkörpern einem beliebigen bekannten Gerbprozeß unterworfen werden.

Kl. 29b. Nr. 256351 vom 24/10. 1911. [6/2. 1913].

Carl Anton Müller und David Wolf, Teplitz-Turn, *Verfahren zur Herstellung von Kunstseide*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herst. der Spinnlsg. die aus der Hopfenranke stammende Faser verwendet wird.

Kl. 39b. Nr. 256216 vom 3/2. 1912. [3/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237789; C. 1911. II. 922.)

Wilhelm Pahl, Dortmund, *Verfahren zum Koagulieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen*, darin bestehend, daß man an Stelle von Kohlensäure ein Gemisch von Kohlensäure mit einer anderen Säure (Salzsäure, Essigsäure) zur Koagulation des Kautschukmilchsaftes benutzt. Der Vers. läßt sich z. B. in der Weise ausführen, daß man bei einer Temp. von etwa 30° während einer längeren

Zeit, bis zu einer Stunde, Kohlensäure in den Latex eingibt, welche Dämpfe wss. Salzsäure enthält.

Kl. 40b. Nr. 256361 vom 20/8. 1912. [6/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255919; C. 1913. I. 577.)

Wilhelm Borchers und Rolf Borchers, Aachen, *Nickellegierung, welche hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbindet*. Man kann das Nickel teilweise durch eine gleiche Gewichtsmenge Kobalt, das Silber ganz oder teilweise durch eine etwas größere, aber höchstens die doppelte Gewichtsmenge Kupfer ersetzen. Die auf diese Weise erhaltenen Legierungen besitzen bei noch guter mechanischer Bearbeitbarkeit eine chemische Widerstandsfähigkeit, welche derjenigen der Nickel-Chrom-Silber-Legierungen des Hauptpat. mindestens gleich ist.

Kl. 42i. Nr. 256218 vom 27/9. 1911. [3/2. 1913].

Philipp Eyer, Kötitz b. Dresden, *Gasanalytischer Apparat*, bestehend aus einem U-förmigen Rohr, dessen beide Mündungen durch Absperrorgane verschließbar, und in dessen einem mit Meßskala versehenen vertikalen Schenkel ein Hahn angeordnet ist, welcher eine Verbindung zwischen dem oberen und unteren Teil des genannten Schenkels, sowie eine Verb. dieser beiden Teile mit der Außenluft gestattet, während der horizontale Schenkel des U-Rohres ebenfalls mit einem Hahn versehen ist, der eine Verb. zwischen den beiden Schenkeln gestattet.

Kl. 57b. Nr. 256186 vom 14/6. 1912. [5/2. 1913].

Alexander Just, Budapest, *Verfahren zum Sensibilisieren photographisch verwendbarer Farbstoffe mit Thiosinaminderivaten*. Als Sensibilisatoren werden solche Di-, Tri- oder Tetra-substitutionsprodd. des Thioharnstoffs, bei denen eine oder mehrere Allylgruppen neben aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen oder aromatisch-heterocyclischen Radikalen als Substituenten vorhanden sind, entweder allein oder im Gemenge miteinander oder mit anderen Sensibilisatoren verwendet.

Kl. 85b. Nr. 256234 vom 5/1. 1911. [3/2. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 6/1. 1910 ist anerkannt.)

Léonce Savary-Carlier, Bapaume, Frankr., *Verfahren zur Abscheidung von kalkhaltigen oder anderen kesselsteinbildenden Verunreinigungen aus dem Wasser mittels Dampfes*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser in einer senkrechten Röhre von einem als Treibmittel dienenden Dampfstrom emporreißen und dann in eine absteigende Leitung eintreten läßt.

Kl. 85b. Nr. 256387 vom 16/1. 1912. [6/2. 1913].

Th. Goldschmidt, Akt.-Ges., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Wasserreinigung mittels Chlorkalkes, Hypochlorite oder ähnlich wirkender chlorkhaltiger Stoffe*. Es wird das Wasser nach der Behandlung mit diesen Stoffen mit metallischem Zinn oder zinnhaltigen Stoffen, am besten in feiner Verteilung, in Berührung gebracht.

Kl. 89c. Nr. 256332 vom 2/3. 1909. [6/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235700; C. 1911. II. 328.)

Otto Emmrich, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zum Anwärmen und Einmischen der frischen Rübenschnitzel im kontinuierlichen Betriebe*. Die Auslaugeflüssigkeit wird mittels in verschiedener Höhenlage angeordneter Ein-, bezw. Abführungsgestützen derart in die einzelnen aufeinanderfolgenden Felder ein-, bezw. aus diesen abgeführt, daß sie sich im Gleichstrom mit den Schnitzeln durch diese hindurchbewegt.