

# Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 12.

19. März.

## Apparate.

Fritz Friedrichs, *Einige neue Formen von Laboratoriumsapparaten*. Es werden nochmals beschrieben eine Gaswäschflasche mit Mischdüse, eine Phosphorpipette mit gelbem Glas, ein modifizierter SOXHLET-Extraktionsapparat mit Destillationsvorrichtung, und ein Teleskopbrenner, über welche alle bereits früher (C. 1912. II. 781. 1889 und 2002) referiert worden ist. Neues wird gebracht über ein modifiziertes *Schiffesches Nitrometer*, welches eine bequemere Form des von FERRY (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 367; C. 1912. I. 1745) beschriebenen Apparats zur Stickstoffbest. vorstellt. Es wird im Laboratorium hauptsächlich zur Kontrolle des Luftgehaltes von Ammoniakgas verwendet, wobei das Absorptionsgefäß mit verd.  $H_2SO_4$  gefüllt wird. — Die Apparate sind von GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach i/Thüringen, zu beziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1509—14. Novbr. [30/11.] 1912; Ztschr. f. angew. Ch. 26. 143. 7/3. CORNELL Univ. Ithaca, N. Y.)

BLOCH.

E. A. Wülfing, *Eine einfache Vorrichtung für konstante Wasserbäder*. Die Vorrichtung besteht in einem an der Rückwand des Abzuges befestigten Verteilungsrohr, an das die einzelnen Wasserbäder entweder in dauernder, in Metallrohr ausgeführter oder mittels Hähnen und Schläuchen bewerkstelligter Verb. stehen. Die Niveauregulierung geschieht durch eine außerhalb des Abzuges an das Verteilungsrohr angebrachte Röhre mit Fülltrichter und Überfallrohr. Die Füllung geschieht von der Wasserleitung aus durch ein Röhrchen mit ausgezogener Spitze, um den Zufluß besser regulieren zu können; als Hahn darf kein Ventilhahn dienen, dessen Gummi- oder Ledereinslage den Wasserstrahl infolge Aufquellens bald zum Versiegen bringt; vielmehr sind, um die Konstanz des Zuflusses zu gewährleisten, sog. Küken-, Reiber- oder Faßhähne vorzuziehen, wie sie z. B. bei Gasleitungen benutzt werden. Die Anlage hat sich dem Vf. seit Jahren bewährt und wird an Hand von Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Herst. von C. DESAGA, Heidelberg. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 87—88. 7/2. 1913. [28/11. 1912.] Heidelberg.)

RÜHLE.

Franz Michel, *Ein neuer Rückfluß- und Destillationskühler*. Bei dem App., der an Hand einer Abbildung erläutert wird, tritt der Dampf seitlich ein, muß also den am stärksten gekühlten Teil treffen und kann bei heftiger Dampftentw. nicht zum Teil ungekühlt nach oben entweichen. Zu beziehen von der Firma Dr. HODES & GOEBEL, Laboratoriumsbedarf, Ilmenau i. Th. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 88. 7/2. 1913. [23/12. 1912.] Luxemburg.)

RÜHLE.

Erich Koellner, *Die Jenaer Veloxpumpe*. Der Konstruktion und Wirkungsweise liegt das Prinzip des Wasserstrudels zugrunde; indem das in den App. tretende w. eine aus 2 Röhren gebildete ringförmige Strahldüse passieren muß, wird in den entstehenden Strudel die Luft aus dem Rezipienten hineingesaugt. Ein Sicherheitsventil verhindert den Übertritt des W. in das Vakuum. Der App., der

an Hand einer Abbildung kurz erläutert wird, wirkt unter gleichen Bedingungen energischer als eine WETZELsche Pumpe. Der App. ist gesetzlich geschützt und wird hergestellt von der „Glastechnischen Anstalt ERICH KOELLNER“ in Jena unter der Bezeichnung „Jenaer Veloxpumpe“. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. SS. 7/2. 1913. [28/11. 1912.]; 144. 7/3. Jena.) RÜHLE.

Otto Vogel, *Chinesische Ölpreſse*. (Vgl. SCHELENZ, Chem.-Ztg. 36. 397; C. 1912. I. 1802.) Hinweis auf eine von CARL GUSTAV EKEBERG in den Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften von 1767 beschriebene eigenartige Ölpreſse. (Chem.-Ztg. 37. 183. 11/2. Düsseldorf.) BLOCH.

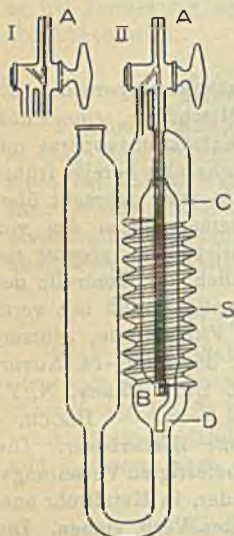


Fig. 13.

L. M. Dennis, *Eine neue Form des Orsatapparats*. Vf. empfiehlt nebenstehende Form von Absorptionsgefäßen. Das Gas tritt aus der Meßpipette durch A (Hahnstellung I, vergl. Fig. 13) durch die Capillare nach B, streicht über die Spirale S, gelangt von dort durch den Zylinder C nach D, streicht abermals durch die Fl. und wird so nach doppelter Absorption bei Hahnstellung II wieder in die Pipette zurückgedrückt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 898—901. Dezember [14/10.] 1912. Ithaca. N. J. CORNELL-Univ.) GRIMME.

P. L. V. Héroult, *Neuerungen am Elektrostahlofen*. Eine Übersicht über die Fortschritte in der Herstellung von Elektrostahl, praktische Winke betreffs Einrichtung und Fassungsvermögen der Öfen. (Journ. of Ind. and Engin. 5. 47—49. Januar 1913. [Sept. 1912\*.] New York. City.) GRIMME.

L. Kentnowski, *Moderne Glühöfen in der Metallindustrie*. Vf. beschreibt verschiedene nach dem System von HERMANSEN gebaute Rekuperatoröfen. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 208—13. S/1.) GROSCHUFF.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Marcel Brillouin, *Allgemeiner Charakter der Wirkungen zwischen Molekülen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 240—42; C. 1911. II. 1002.) Molekulartheoretische Betrachtungen, die sich einer kurzen Wiedergabe entziehen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 48—77. Januar.) MEYER.

G. Hirschfeldt Hansen, *Über einen Zusammenhang zwischen den Atomvolumina der Elemente und ihrer Fähigkeit, Komplexverbindungen zu bilden*. Unter Komplexverb. versteht Vf. Verb., die Atome oder Atomgruppen enthalten, welche als Ionen aufzutreten vermögen, es aber nicht in der Lsg. des betreffenden Stoffes tun. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Beständigkeit einer Komplexverb. u. der Natur ihres Zentralatoms besteht insofern, als Elemente, welche große Neigung zur B. beständiger Komplexe zeigen, fast immer auch ein kleines Atomvolumen zeigen und umgekehrt. Dementsprechend finden sich in den „Wellentälern“ der Atomvolumkurven die Elemente, welche die zahlreichsten beständigen Komplexverb. bilden, während die Gipfel der Kurve von Elementen gebildet werden,

welche ausgeprägte Neigung haben, als freie Ionen aufzutreten. — Kohlenstoff, der unter allen Elementen das kleinste Atomvolumen besitzt, hat auch die ausgeprägteste Fähigkeit zur B. umdissoziierter Verbb. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 322—26. 16/1. 1913. [16/11. 1912.] Kopenhagen.) HÖHN.

**A. Norman Shaw**, *Über die geladenen Oberflächenschichten bei Kontaktpotentialerscheinungen zwischen Metallen.* Der Vf. beschreibt Ionisationsmethoden zur Messung von Kontaktpotentialen zwischen Metallplatten. Mit Hilfe dieser Methoden konnte ein direkter Beweis für die Existenz geladener *Oberflächenschichten* erbracht werden. Die Zeit, die zur Bldg. u. Veränderung dieser Schichten erforderlich ist, ließ sich experimentell bestimmen. Ferner konnten auf die Kapazität der Schichten zurückzuführende Erscheinungen beobachtet werden. Das Verhalten der Schichten steht in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Kontaktpotentialerscheinungen ihre Erklärung in den verschiedenen Arbeitsbeträgen finden, die von den Elektronen beim Austreten aus verschiedenen Metallen geleistet werden. Die Schichten, die durch Kontaktpotential entstehen, verhalten sich im allgemeinen ebenso wie die Ladungen, welche durch äußere Mittel erteilt werden. Eine Unters. des Einflusses, den die Trockenheit des Gasmediums u. die Natur des Gases ausüben, ergab, daß chemische Wrkgg., wenn sie auch beträchtliche Kontakteffekte verursachen können, doch nur für einen kleinen Teil der Erscheinungen in Betracht kommen. (Philos. Magazine [6] 25. 241—56. Febr. 1913. [1/11. 1912.] Cavendish Lab.) BUGGE.

**A. Schidlof und J. Murzynowska**, *Über die Anwendung des Stokesschen Gesetzes auf den Fall sehr kleiner Tropfen und auf die Bestimmung der Ladung des Elektrons.* Die Vf. untersuchten den Fall sehr kleiner Öltröpfchen (Durchmesser 0,8—2,1  $\mu$ ) in Luft bei Atmosphärendruck. Die numerischen Ergebnisse der Unters. weisen darauf hin, daß die von CUNNINGHAM gegebene Modifizierung des STOKESschen Gesetzes für den Fall sehr kleiner Öltröpfchen Geltung hat. Der Stoß zwischen den Luftmolekülen und den Öltröpfchen hat nahezu den Charakter eines weichen Stoßes. Unter Berücksichtigung der CUNNINGHAMschen Korrektion ergibt sich für die Ladung des Elektrons der mittlere Wert  $4,738 \times 10^{-10}$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 304—7. [27/1.\*].) BUGGE.

**C. G. Darwin**, *Über Elektronenbahnen.* Nach RUTHERFORD besteht ein Atom aus Elektronen u. einem Kern positiver Elektrizität, der sich im Innern des Atoms befindet. Vf. untersucht die Bahn eines  $\beta$ -Teilchens, das in einen derartigen Kern eintritt, ein Vorgang, wie er sich wahrscheinlich bei der Absorption von  $\beta$ -Strahlen durch Materie abspielt. Wegen seiner großen Geschwindigkeit besitzt das  $\beta$ -Teilchen eine scheinbare M., die merklich größer ist als die eines langsameren Elektrons, und die durch das Anziehungsvermögen des Kernes noch weiter vergrößert wird. Durch die Änderung der M. des Elektrons wird seine Bahn ebenfalls verändert, in dem Sinne, daß unter Umständen eine nach dem Mittelpunkt des Atoms gehende Spiralform resultiert. Vf. erörtert die Bedingungen, unter denen das Elektron das Atom wieder verläßt, und unter denen es im Atom bleibt. Im letzteren Fall ermöglicht die Theorie die Berechnung des Absorptionskoeffizienten; der so erhaltene Wert stimmt überraschend gut mit dem experimentell gefundenen überein. Eine auszugsweise Wiedergabe der Arbeit verbietet sich infolge ihres mathematischen Charakters. (Philos. Magazine [6] 25. 201—10. Febr. 1913. [Dez. 1912.] Manchester. Victoria Univ.) BUGGE.

**William Duane**, *Die Wirkung eines Magnetfeldes auf Ionisationsströme.* (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 121—32. Febr. — C. 1913. I. 209.) BUGGE.

**E. Jacot**, *Über eine Beziehung zwischen der Ionisation durch Kathodenstrahlen und gewissen chemischen Effekten*. Eine Unters. der Einw. von Kathodenstrahlen auf weißen Phosphor ergab, daß diese Einw. zweifacher Natur ist. Erstens findet infolge der Wärmewrkg. der Strahlen eine Umwandlung des P in die rote Modifikation statt; zweitens wirken die Korpuskeln auf den in der Röhre befindlichen Stickstoff ein, und die hierbei entstehende Modifikation des Stickstoff reagiert chemisch mit dem P. Der letztere Effekt ist proportional der Ionisation des Stickstoffs. Die gesamte Zahl der aktiven Atome oder Moleküle in dem Gas ist von einer höheren Größenordnung als die Zahl der in dem Gas im Augenblick der Rk. anwesenden Ionen. Wahrscheinlich wird die Aktivität des Gases nicht direkt durch die Ionisation bewirkt, sondern ist auf eine Umwandlung des gewöhnlichen Stickstoffs in die einatomige Form zurückzuführen. Die Ionisation des Stickstoffs durch Kathodenstrahlen variiert für Strahlen mit Geschwindigkeiten von  $2,92$  bis  $4,76 \times 10^9$  cm/Sek. umgekehrt mit der kinetischen Energie der Strahlen. Sie ändert sich ferner für ein Druckbereich von  $0,083$  bis  $0,025$  mm Hg linear mit dem Druck. (Philos. Magazine [6] 25. 215—34. Febr. 1913. [Dez. 1912.] Cambridge.) BUGGE.

**D. L. Webster**, *Die Theorie der Streuung der Röntgenstrahlung*. Nach einer von CROWTHER entwickelten Formel (vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 86. 478; C. 1912. II. 226) ist die Intensität der von Aluminium etc. bis zu einem Winkel  $\theta$  gestreuten X-Strahlen proportional  $(1 + \cos^2 \theta)$ . Für Winkel  $> 60^\circ$  stimmt die Formel mit der Beobachtung überein; bei kleinen Winkeln ist die beobachtete Strahlung viel größer als die berechnete. Die CROWTHERsche Formel basiert auf der Annahme, daß jedes Elektron im Strahler den gleichen Energiebetrag zerstreut, den es zerstreuen würde, wenn es allein wäre. Der Vf. sieht von dieser Annahme ab und zeigt, wie die Verstärkung der Strahlung aus einem Elektron durch die aus einem andern die von CROWTHER beobachtete „Überschußstrahlung“ bewirken kann. Da eine auszugsweise Wiedergabe der mathematischen Deduktionen nicht möglich ist, muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 25. 234—41. Febr. 1913. [2/11. 1912.] HARVARD UNIV. JEFFERSON Phys. Lab.) BUGGE.

**C. G. Barkla und G. H. Martyn**, *Der photographische Effekt der X-Strahlen und X-Strahlenspektren*. (Vgl. BARKLA, COLLIER, Philos. Magazine [6] 23. 987; C. 1912. II. 315.) Die Vf. untersuchten den Zusammenhang zwischen photographischer Wirksamkeit und Absorbierbarkeit homogener X-Strahlen. Trägt man die für die charakteristischen X-Strahlen der K-Serie berechneten „Wellenlängen“ als Abszissen, die entsprechenden photographischen Effekte (für gleiche Luftionisationen) als Ordinaten ein, so erhält man eine Kurve, die im allgemeinen die Form einer Absorptionskurve für Silberbromid hat. Beginnt man mit den langen Wellenlängen (den absorbierbaren Strahlungen), so ist zunächst der photographische Effekt konstant, bis die Wellenlänge kürzer wird als die der Brom-X-Strahlung. Dann nimmt die photographische Wirksamkeit zu, erreicht einen konstanten Wert und steigt von neuem, wenn die Wellenlänge kürzer wird als die der für Silber charakteristischen X-Strahlung. (Philos. Magazine [6] 25. 296—300. Febr. London. Kings Coll.) BUGGE.

**Francis C. Frary, Ralph W. Mitchell und Russell E. Baker**, *Die direkte Hervorbringung von Positiven in der Camera mittels Thioharnstoff und seinen Verbindungen*. (Vgl. PERLEY, Journ. of Physical Chem. 13. 649; C. 1910. I. 891.) Es wurden die Bedingungen studiert zur erfolgreichen Durchführung des WATERHOUSE-Prozesses zur Herst. von Positiven. Die Bedingungen werden im Einzelnen an-

gegeben; als wichtigste hat die Temp. des Entwicklers zu gelten. Die von Thioharnstoff mit Ammoniumbromid und -chlorid gebildeten Doppelsalze wirken besser als Thioharnstoff selbst. Die Anzahl der Verzögerer wechselt mit dem verwendeten Salz. Der Charakter des entwickelnden Mittels und die Menge Alkali im Entwickler spielen eine wichtige Rolle im Prozeß; es empfiehlt sich ein stark alkal. Hydrochinonentwickler; die Thioharnstofflag. sollte mit diesem in der für den speziellen Zweck notwendigen Art gemischt werden. Der Prozeß liefert Positive von ausgezeichnetem Detail mit etwa der Gradation und Dichte eines erstklassigen Negativs. Die Exposition dauert verhältnismäßig kurz, etwa doppelt so lang wie die zur B. eines normalen Negativs notwendige Zeit. (Journ. of Physical Chem. 17. 33—40. Januar. Univ. of Minnesota, Minneapolis.)

BLOCH.

A. Righi, *Neue Versuche über ionomagnetische Drehungen.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 737—39. — C. 1913. I. 498.)

BYK.

Luigi Rolla, *Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik.* Vortrag vor der Società italiana per il progresso delle Science über das NERNSTsche Wärmethorem. Es wird besonders die Beziehung zur Quantentheorie betont und der dritte Hauptsatz schließlich in der von NERNST gegebenen Form ausgesprochen, daß es unmöglich ist, durch irgend einen endlichen Prozeß einen festen Körper bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen. (Gazz. chim. ital. 42. II. 639—52. Genua. Oktober 1912.)

BYK.

W. T. David, *Wärmestrahlung aus heißen Gasen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 85. 537; C. 1912. I. 57.) Vf. gibt eine kritische Übersicht über die bisherigen Ergebnisse der Unterss. über die *Wärmestrahlung aus heißen Gasen.* Insbesondere wird die Frage erörtert, ob ein heißes Gas allein infolge seiner Temperaturerhöhung Strahlungen emittieren kann. Es erscheint dem Vf. wahrscheinlich, daß die Schwingungen niederer Frequenz von CO<sub>2</sub> und Wasserdampf, die zur Emission infraroter Strahlen führen, durch Molekülkollisionen erregt werden. Schließlich werden Wege angegeben, auf denen man die Frage nach dem Ursprung der Strahlungen definitiv entscheiden könnte. (Philos. Magazine [6] 25. 256—70. Febr. Cambridge. Trinity Coll.)

BUGGE.

## Anorganische Chemie.

Herbert Brereton Baker und Muriel Baker, *Die Änderung der Siedepunkte des Stickstofftrioxyds und -tetroxyds beim Trocknen.* Drei Jahre mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eingeschmolzenes Stickstofftrioxyd zeigte bei Ausschluß von Feuchtigkeit Kp.<sub>757</sub> 42,5—43°, während der gewöhnliche Kp. bei —2° liegt. Die durch eine kleine Menge Stickstoff, der durch ein langes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Rohr gegangen war, eingeführte geringe Feuchtigkeitsmenge ruft eine stürmische Dissoziation des Trioxyds hervor. Ebenso zeigte länger als 1 Jahr getrocknetes Stickstofftetroxyd bei 69° und 757 mm noch kein sichtbares Sd., das sonst bei 22° erfolgt. Diese abnormen Kpp. sind wohl durch die Existenz komplexerer Molekeln (Journ. Chem. Soc. London 91. 1862; C. 1908. I. 210) bedingt; bei dem völligen Fehlen von W. scheint die komplexe Fl. selbst zu sieden. Beim N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spricht der Farbenwechsel von Olivgrün nach Hellblau bei —2° für die B. komplexer Molekeln; eine 5 Jahre lang mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknete Probe von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> behält die hellblaue Farbe auch bei gewöhnlicher Temp. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2339—41. Dez. 1912. London. Imperial College of Science and Technology.)

FRANZ.

U. Sborgi, *Über Borate. Das System  $B_2O_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot H_2O$  bei  $30^\circ$* . In der Literatur ist eine große Anzahl Ammoniumborate beschrieben, deren Existenz aber nicht sicher ist. Wegen des industriellen Interesses für Borate gerade in Italien, das in den Soffionen von Lardarello die größte Borquelle der Welt besitzt, untersucht Vf. das genannte System genau vom Standpunkte der Phasenregel. In einen verschlossenen Glaskolben von 30 ccm wird reine Borsäure eingewogen und mit  $CO_2$ -freier  $NH_3$ -Lsg. 24 Stdn. lang bei  $30^\circ$  im Thermostaten geschüttelt. Bei der Anordnung des Vfs. beschreibt der Kolben abwechselnd einen Kreisbogen im entgegengesetzten Sinne, was eine gute Durchrüttlung des Kolbeninhaltes verbürgt. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird in der abpipettierten Lsg. das  $NH_3$  und die Borsäure titriert. Die Resultate sollen in einer späteren Mitteilung folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 855—59. 15/12. 1912. Pisa. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Wilhelm Bachmann, *Über einige Bestimmungen des Hohlraumvolumens im Gel der Kieselsäure*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 125; C. 1912. I. 628; ZSIGMONDY, BACHMANN u. STEVENSON, Ztschr. f. anorg. Ch. 75. 189; C. 1912. II. 320; ZSIGMONDY, Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 356; C. 1911. II. 1416.) Vf. tränkte einige sorgfältig gewaschene Kieselsäuregele (zur Vermeidung der Zertrümmerung wurde die Tränkung in der Regel nur im Dampfraum vorgenommen; die maximale Wasseraufnahme ist im Dampfraum die gleiche wie in der Fl.) mit verschiedenen Fl. (W., Chlf., Äthyljodid, Bzl., Acetylentetrabromid) und fand, daß die aufgenommenen Flüssigkeitsmengen im Verhältnis der D.D. der betreffenden Fl. stehen. Das Hohlraumvolumen ist bei den verschiedenen Gelproben verschieden; gefunden 0,29 bis 0,63 ccm in 1 g; die Flüssigkeitsaufnahme schwankt zwischen 0,32 und 2,119 Mol. auf 1 Mol.  $SiO_2$  oder 31 und 183%, je nach dem verwendeten Gel und der verwendeten Fl. Die Fl. durchtränken das  $SiO_2$ -Gel rein capillar, ohne daß Reaktionsprodd. mit der Substanz des Gelgerüsts zustande kommen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 202—8. 24/12. [29/10.] 1912. Göttingen. Inst. für anorg. Chemie der Univ.)

GROSCHOFF.

K. Endell und B. Rieke, *Über die Umwandlungen des Kieselsäureanhydrids bei höheren Temperaturen*. Vff. untersuchten Quarz vom St. Gotthard, verzwillingte Quarze aus Pegmatitgängen in Saetersdalen (Norwegen), stark verzwillingten pseudomorphen Quarz aus Gängen im Taunus, Chalcedon und Quarzin aus Minas Geraes (Brasilien), künstlichen Cristobalit (durch Entglasen von Quarzglas hergestellt), sowie verschiedene Sorten Quarzglas auf ihr Verhalten bei  $900$ — $1700^\circ$  optisch, sowie durch Best. der D. vor u. nach verschiedenen langem Erhitzen. Zur Identifizierung des Cristobalits wurde die mittels Quecksilberdilatometer sicher nachweisbare Umwandlung desselben bei ca.  $230^\circ$  benutzt.

Einfache, verzwillingte u. faserige Quarze, sowie Kieselsäurehydrat u. Quarzglas werden bei höheren Temp. u. Abwesenheit von Mineralisatoren in Cristobalit umgewandelt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Überschreitung der (unterhalb  $1000^\circ$  gelegenen) Umwandlungstemp. zu. Zwischen  $1200$  und  $1600^\circ$  scheint die B. des  $\beta$ -Cristobalits aus Quarzglas eine lineare Funktion der Erhitzungsdauer zu sein. Der gebildete  $\beta$ -Cristobalit besitzt praktisch die gleiche körperliche und optische D. wie Quarzglas. Die krystallinische Umwandlung desselben gibt sich daher erst durch die Umwandlung des  $\beta$ -Cristobalits in  $\alpha$ -Cristobalit bei  $230^\circ$  unter Entglasung zu erkennen. Die Lebensdauer von Quarzglasgegenständen bei höherer Temp. läßt sich trotz der B. von Cristobalit ganz erheblich verlängern, wenn man sie niemals unter  $300$ — $400^\circ$  abkühlen läßt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der einfachen, verzwillingten u. faserigen Quarze in Cristobalit bei ca.  $1450^\circ$  ist von der Größe der Oberfläche abhängig und daher

bei der faserigen Form am größten. Bei genügend schneller Erhitzung scheint sich der F. des  $\beta$ -Quarzes realisieren zu lassen; da Quarz bei Temp. oberhalb  $1000^\circ$  gegenüber Cristobalit instabil ist, so dürfte sein F. unterhalb des F. von  $\beta$ -Cristobalit (also unterhalb  $1685^\circ$ ) liegen.

Zuletzt diskutieren Vf. die Anwendung der Allotropietheorie von SMITS und der Polymorphieklassifikation von TAMMANN auf das  $\text{SiO}_2$ -System. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 239—59. 24/12. [9/11.] 1912. Berlin-Charlottenburg. Chem.-techn. Versuchsanstalt bei d. Kgl. Porzellanmanufaktur.) GROSCHUFF.

Walter Wahl, *Optische Untersuchung erstarrter Gase. II. — Die krystallographischen Eigenschaften des Wasserstoffs und des Sauerstoffs.* In ähnlicher Weise, wie früher (Proc. Royal Soc. London 87. A. 371; C. 1912. II. 1801) Stickstoff und Argon im festen Zustande untersucht worden sind, wurden auch Wasserstoff und Sauerstoff zum Erstarren gebracht und krystallographisch untersucht. *Wasserstoff krystallisiert regulär.* Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist überraschend groß, obwohl man sich dabei nur  $20^\circ$  über dem absoluten Nullpunkte befindet. Die beobachteten isotropen Krystallformen scheinen Trisoktaeder oder Hexoktaeder zu sein.

Fl. Sauerstoff krystallisiert nur langsam und zeigt zwischen gekreuzten Nikols Auslöschung, bezw. Doppelbrechung. Die *Sauerstoffkrystalle treten in zwei polymorphen Formen* auf, von denen die eine hexagonal ist, und die beide durch einen Umwandlungspunkt voneinander getrennt sind. Der von ESTREICHER angegebene Schmelzpunkt des festen  $\text{O}_2$ ,  $-227^\circ$  scheint diesem Umwandlungsprodukte zu entsprechen, während der wahre Schmelzpunkt bei  $-219^\circ$  oder  $-218,4^\circ$  liegt. Die  $\text{O}_2$ -Tension in diesem Umwandlungspunkte beträgt 1,12 mm.

Es ist bemerkenswert, daß sich der  $\text{O}_2$  den übrigen Elementen der S-Gruppe auch in bezug auf die Polymorphie anschließt. (Proc. Royal Soc. London 88. A. 61—69. 29/1. 1913. [19/9.—21/11. 1912.]\* DAVY-FARADAY-Lab. Royal Institution. London.) MEYER.

G. Calcagni, *Anhydrische Sulfate II.* (Gazz. chim. ital. 42. II. 652. — C. 1912. II. 87.) BYK.

G. Calcagni, *Anhydrische Sulfate III.* (Gazz. chim. ital. 42. II. 660—68. — C. 1912. II. 1184.) BYK.

G. Calcagni und D. Marotta, *Anhydrische Sulfate IV.* (Gazz. chim. ital. 42. II. 668—74. — C. 1912. II. 1184.) BYK.

G. Calcagni und D. Marotta, *Anhydrische Sulfate V.* (Gazz. chim. ital. 42. II. 674—86. — C. 1912. II. 1261. 1607.) BYK.

Kallanner, *Die thermische Dissoziation des amorphen Magnesits.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach zwei verschiedenen Methoden wurde die thermische Dissoziation des amorphen Magnesits untersucht. Er beginnt nachweisbar bei etwa  $500^\circ$  die Kohlensäure zu verlieren. Der Punkt, an welchem diese fast momentan aus Magnesit entweicht, liegt erst bei etwa  $620$ — $625^\circ$ . (Chem.-Ztg. 37. 182. 11/2. Anstalt f. Glas-, Keramikindustrie u. Baumaterialienprüfung. Böhm. Techn. Hochschule Prag.) BLOCH.

F. Wirth, *Über die Krystallisation reiner Aluminiumsalze aus eisenhaltigen Lösungen, sowie über die künstliche Darstellung des Halotrichits.* Der Vf. ließ die schwefelsaure Tonerde, um sie eisenfrei zu erhalten, aus Lsgg., welche das Eisen

als Oxydulsalz enthalten, krystallisieren, u. bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse des Aluminiumsulfats bei steigendem Gehalt von Ferrosulfat und umgekehrt. Bezüglich der Darst. des *Halotrichits*,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , wurde folgendes beobachtet: Schüttelt man gleiche Mengen der gesättigten Sulfatlsgg. mit festem Sulfat, so geht dieses reichlich in Lsg.; die übersättigte Lsg. bleibt je nach der Temp. längere Zeit klar und erst nach 2–3 Tagen ist die Ausfällung beendet; bei Ggw. von freier Schwefelsäure ist die Krystallisationsgeschwindigkeit viel größer. Festes Aluminiumsulfat wurde mit ausgekochtem W. geschüttelt und frisch mit A. gefälltes Ferrosulfat in die Lsg. eingetragen. In 1000 g Fl. sind bei 25° gel. 0,8124 Mol.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  + 1,503 Mol.  $\text{FeSO}_4$ , 0,785 Mol.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  + 0,0989 Mol.  $\text{FeSO}_4$ . Als Mittelwert für den Punkt, welcher die Löslichkeit des Doppelsalzes bei Ggw. von festem Aluminiumsulfat darstellt, ergibt sich 0,723 Mol.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  u. 0,38 Mol.  $\text{FeSO}_4$ ; als Mittelwert für den Punkt, welcher die Löslichkeit des Doppelsalzes bei Ggw. der anderen Komponente  $\text{FeSO}_4$  repräsentiert, ergibt sich 0,7045 Mol.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und 0,6827 Mol.  $\text{FeSO}_4$  in 1000 g Fl. bei 25°. Aus dem Diagramm läßt sich ersehen, daß aus der Mischung der beiden gesättigten Lsgg. der einzelnen Komponente kein Doppelsalz ausfallen kann, da die Lsg. dann nicht mehr gesättigt ist.

Zur präparativen Darstellung des *Halotrichits* schüttelt man die gesättigten Lsgg. der beiden Komponenten mit den beiden festen Sulfaten; es bilden sich dabei stark übersättigte Lsgg., erst nach einigen Stunden erstarrt die Mischung nahezu vollständig. Das Präparat ist rein weiß und zeigt grüne Fluoreszenz; es schm. bei gelindem Erwärmen im Krystallwasser u. geht vor dem Gebläse in das Oxyd über; u. Mk. sieht man feine, doppeltbrechende Nadeln; daher ist der *Halotrichit* nicht als Alaun anzusprechen.

Bezüglich der Krystallisation des Aluminiumsulfats aus eisenhaltigen Laugen wird folgendes vorläufig mitgeteilt: Aluminium-Ferri-sulfatlsgg. sind je nach dem Eisengehalt gelb bis dunkelrot gefärbt. Die Löslichkeit des Aluminiumsulfats wird durch *Ferri-sulfat* ebenfalls herabgesetzt, bei höheren Eisensulfatkonzentrationen tritt ein Doppelsalz auf. Die Bodenkörper enthielten durchweg Ferri-sulfat, bei stärkerem Eisengehalt hatte der Bodenkörper eine gelblichweiße Farbe. — Aluminiumsulfat hat die Fähigkeit, gefälltes *Ferrihydroxyd* aufzunehmen.

Für die präparative Darst. des Aluminiumsulfats aus sauren Bauxitlaugen ergibt sich aus diesen Verss. die Tatsache, daß man durch eine Krystallisation niemals das Eisen vom Aluminium vollständig trennen kann, wenn es als Oxydsalz vorliegt. Es ist daher zweckmäßig, die Krystallisation des Aluminiumsulfats aus einer Lsg. vorzunehmen, welche das Eisen nur in der Ferroform enthält. Man reduziert das Eisen mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  usw. u. nimmt die Krystallisation am besten in einer reduzierenden Atmosphäre vor. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 81–83. 7/2. 1913. [17/12. 1912.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Charlottenburg.) BLOCH.

Angelo Coppadoro, *Die Gleichgewichte im System: Bariumchlorid, Natriumnitrat, Bariumnitrat, Natriumchlorid und Wasser*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 42. I. 233; C. 1912. I. 1752.) Die ternären Teilsysteme werden meist nach fremden Unterss., bzgl. Zus. und Bodenkörpern, charakterisiert. Für die graphische und numerische Darst. des quaternären Systemes wird die Methode von SCHREINEMAKERS (Ztschr. f. physik. Ch. 69. 557; C. 1910. I. 88) benutzt. Jede einzelne Lsg. wird durch den Schnittpunkt zweier Isothermen des ternären Systemes dargestellt. Experimentell wird festgestellt, daß von den drei Salzen nur zwei gesättigte Lsgg. existieren, die eine mit den Bodenkörpern  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  u.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , die andere mit  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Existenz von Doppelsalzen oder Komplexsalzen wird mit Hilfe der Restmethode auch für das quaternäre



System ausgeschlossen. In der graphischen Darst. existieren die 4 Sättigungsflächen entsprechend den Salzen:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , die fünf Sättigungskurven den Salzpaaren:  $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , die 3 Sättigungspunkte der Salztripel:  $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Bei  $30^\circ$  ist das Salzpaar  $\text{NaCl} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  im Gegensatz zu seinem reziproken Paar  $\text{NaNO}_3 + \text{BaCl}_2$  beständig. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 842—50. 15/12. [26/10.] 1912. Techn. Inst. Asti.) BYK.

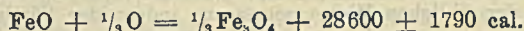
H. Stanley Allen, *Das photoelektrische Verhalten des Eisens im aktiven und passiven Zustande*. Der photoelektrische Effekt des aktiven und des passivierten Eisens wurde in der üblichen Weise gemessen, indem der Sättigungsstrom eines Luftkondensators gemessen wurde, dessen eine Platte aus dem zu untersuchenden Eisen bestand und durch eine Quarz-Quecksilberlampe bestrahlt wurde, während ein paralleles Eisendrahtnetz auf 100 Volt aufgeladen war. Es zeigte sich, daß der photoelektrische Effekt des aktiven Eisens erheblich größer als der des passiven war. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Annahme, daß die Passivität auf das Vorhandensein einer Gasschicht zurückzuführen ist. (Proc. Royal Soc. London 88. A. 70—74. 29/1. 1913. [17/10.—5/12. 1912.\*] King's College. London.) MEYER.

G. Charpy und S. Bonnerot, *Über die Reaktionen, welche die Osmose des Wasserstoffs durch das Eisen begleiten*. Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. über die Osmose des H durch das Fe (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 592; C. 1912. I. 1287) haben Vff. festzustellen versucht, ob das Metall durch den Durchgang des Gases verändert wird. Es ergab sich zunächst, daß das Fe, wenn es längere Zeit von H durchströmt wird, keine wesentlichen Mengen dieses Gases absorbiert. Die Eigenschaften des Metalls werden durch die Osmose des H nicht merklich beeinflußt. Wird aber das Durchströmen des Metalls mit H sehr lange fortgesetzt, so verliert das Fe nach u. nach an Härte, indem der H auf gewisse Bestandteile des Fe, wie P, S, C, reduzierend wirkt und sie zum Teil in Gasform aus dem Fe entfernt. Diese letzteren Erscheinungen werden sich offenbar auch beim abwechselnden Erhitzen und Abkühlen des technischen Eisens vollziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 394—96. [3/2.\*]) DÜSTERBEHN.

Otto Ruff und Ewald Gersten, *Über das Triferrocarbid (Zementit)  $\text{Fe}_3\text{C}$* . Fast gleichzeitig mit der früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 63; C. 1912. I. 553) erschien im Journ. d. Russ. Metallurg. Ges. 1911. 357 eine Abhandlung von JERMILOW über die Bildungswärme des Eisencarbids, deren Vf. zu der Gleichung gelangte:  $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 274660 \text{ cal}$ . Bei der Verbrennung des Triferrocarbids ergab sich, daß die Verbrennungswärme in allen Fällen um einen geringen Betrag kleiner war, als die Summe der Bildungswärmen der Verbrennungsprodd., u. zwar um 12,6 cal. auf 1 g Carbid, bzw. 2,27 Cal. auf 1 Mol.-Gew.  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Der Bildungswärme von 274660 cal. für 1 Mol.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entspricht eine Verbrennungswärme von 1640,7 cal. pro 1 g Fe, ein Wert der bedeutend größer als der von den Vff. ermittelte ist. Vff. haben nunmehr auch noch den von LE CHATELIER übernommenen Wert für die Oxydationswärme  $3\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  nachgeprüft. — Reines *Eisenoxydul* ist bisher überhaupt noch nicht dargestellt worden. Man gewann das für die Best. erforderliche  $\text{FeO}$ , indem man einen Strom aus gleichen Teilen  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , über ein Gemisch gleicher Teile Eisencarbonat und *Ferrooxalat* bei hellster Rotglut leitete.

Zur Analyse wurde die erhaltene schwarze Substanz unter Luftabschluß in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, filtriert u. der  $\text{FeO}$ -Gehalt mit  $\text{KMnO}_4$  titrimetrisch bestimmt. Hier-

auf reduzierte man die Lsg. mit Zn und tritrierte den Gehalt an Gesamteisen. In einer besonderen Probe wurde der Gehalt an Eisencarbonat ermittelt. Auf diese Weise fand man z. B. in 0,3602 g Eisenoxydul: 0,2090 g FeO, 0,0009 g Kohle, 0,1450 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und 0,0053 g CO<sub>2</sub>. — Zur Best. der Verbrennungswärme mischte man das Eisenoxydul mit Zuckerkohle und verbrannte im Quarztiegel in O<sub>2</sub> unter 25 Atm. Druck (calorimetrische Bombe). Unter Berücksichtigung der Verbrennungswärme der Zuckerkohle, des geringen C-Gehalts des FeO, sowie des FeCO<sub>3</sub>-Gehaltes ergab sich (Mittel von 4 Bestst.) für die Verbrennung von 1 g FeO zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 398,7 ± 25 cal. Die Analyse der Verbrennungsprodd. bestätigte die tatsächliche Verbrennung des FeO zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Es ist also die Übergangswärme von FeO in  $\frac{1}{3}$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 398,7 · 71,8 = nahe an 28,6 Cal.; entsprechend der Gleichung:



Für den gleichen Wert hatte LE CHATELIER 25,7 ± 0,5 Cal. gefunden; die frühere Benutzung dieses Wertes trug also den tatsächlichen Verhältnissen ausreichend Rechnung. Durch Umrechnung der früher mitgeteilten Daten auf den jetzt gefundenen Wert bekommt man als Verbrennungswärme für 1 g Fe<sub>3</sub>C zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u. CO<sub>2</sub> 2101,3 ± 0,4 cal. und für 1 Mol. Fe<sub>3</sub>C 377,2 ± 0,1 Cal., als Verbrennungswärme reinen Eisens für 1 g Fe zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1596 ± 1,3 cal., bzw. als molekulare Bildungswärme von *Eisenoxyduloxyd*, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 267,1 ± 0,2 cal. Hieraus ergibt sich die molekulare Bildungswärme des Eisenoxyduls, FeO, zu 60,4 ± 1,8 Cal. Die molekulare Bildungswärme des Triferrocarbids aus α-Eisen u. Graphit berechnet sich mit diesen Werten zu -15,3 ± 0,2 Cal., während früher -15,1 Cal. gefunden wurde. — JERMILOW dagegen fand als Bildungswärme des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 274,66 Cal. (BERTHELOT: 267,4, Vf.: 267,1 Cal.). In der Benutzung dieses Wertes liegt die Hauptursache für die Abweichung der übrigen Zahlen. Bei Benutzung der Werte der Vf. berechnet sich auch aus den von JERMILOW gefundenen Verbrennungswärmen des Fe<sub>3</sub>C eine negative Bildungswärme (z. B. statt + 4,88 cal. -37,8 cal. für 1 g Fe<sub>3</sub>C.). Die von den Vf. gefundene Bildungswärme des Fe<sub>3</sub>C aus α-Eisen und Graphit (-15,3 Cal.) dürfte so weitgehend als möglich sicher gestellt sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 394-400. 22/2. [25/1.] Danzig. Anorg. u. elektroch. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

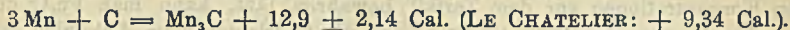
Otto Ruff und Ewald Gersten, *Über die Carbide des Mangans und Nickels. Trimanganocarbide*, Mn<sub>3</sub>C, aus aluminothermisch hergestelltem Mangan, indem man dieses ca. 20 Min. im Kohletiegel bei etwa 1600° im elektrischen Vakuumofen bei 20 mm Druck mit C sättigt. Eine an C gesättigte Mn-Schmelze hat den Kp.<sub>10</sub> 1585°. — Das verwendete Mangan hatte die Zus. 98,68% Mn, 0,42% Fe, 0,55% Al, 0,25% unl. Rückstand, 0,02% C. Mehrfache F.-Bestst. ergaben 1242°, 1247°, 1239°. — Der aus diesem Metall gewonnene Carbidgegulus zeigte im Inneren Nester von dünnen, hochglänzenden Fasern und Krystallnadeln (reines Carbide). Die Hauptmasse der Schmelze wurde fein gepulvert durch Abschlämmen mit Acetylentetrambromid von Graphit und überschüssigem C befreit mit A. und Ä. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Carbide enthielt 6,80% C (ber. 6,78%) und 93,25% Mn (ber. 93,22%). Die Krystallnadeln zeigen die Härte I-II (Gips ritzt bereits). Ebenso wie das Triferrocarbide ist also auch das Trimanganocarbide eine verhältnismäßig weiche Substanz, deren härtende Eigenschaften erst in seiner festen Lsg. mit Mangan zur Geltung kommen. — Molekularvolumen gef. 25,70 (ber. 29,80). Wie beim Fe<sub>3</sub>C besteht also auch hier zwischen berechnetem und gefundenem Wert eine Differenz von 4,1 Einheiten.

Um eine sichere Verbrennung zu erreichen, wurde das Mangan, ebenso wie das Mangancarbide im Quarztiegel erst mit Zuckerkohlenpulver innig gemengt und

dann in  $O_2$  von 25 Atm. Druck in der Bombe verbrannt. Unter Berücksichtigung der Verunreinigungen fand man als Verbrennungswärme für 1 g reines Mn  $1994 \pm 4,5$  cal., bezw. für 1 g *Manganoxyduloxyd*  $3Mn + 2O_2 = Mn_3O_4 + 329,0 \pm 0,74$  Cal. (LE CHATELIER: 327,23 Cal.). Die Analyse des Verbrennungsprod. ergab die Zus.  $Mn_3O_4$ . — Auch bei der Verbrennung des Mangancarbids entstand  $Mn_3O_4$ . Im Mittel ergab sich eine Verbrennungswärme für 1 g  $Mn_3C$   $2321,5 \pm 11,5$  cal. oder für 1 Mol.  $410,9 \pm 2,0$  Cal., entsprechend der Gleichung:



Für die Bildungswärme des  $Mn_3C$  hat man die thermochemische Gleichung:



*Trinickelocarbide*,  $Ni_3C$ . Die Löslichkeit des C in Ni erreicht bei etwa  $2100^\circ$  mit  $6,42\%$  C ein Maximum, und die Zus. der Schmelze entspricht dann ziemlich genau der Formel  $Ni_3C$  (RUFF, MARTIN, Metallurgie 9. 143; C. 1912. I. 1204). Mit sinkender Temp. ist die Zerfallsgeschwindigkeit des Carbids wesentlich größer als diejenige des Triferrocarbids; denn die beim Abschrecken der fl. Ni-C-Legierungen erreichten Konzentrationen an gebundenem C, also Carbide-C, waren weit kleiner als diejenigen der in gleicher Weise abgeschreckten Fe-C-Legierungen. Diese rasche Zerfallsgeschwindigkeit macht eine Isolierung des  $Ni_3C$  wie beim Fe, bezw. Mn unausführbar; eine weitere Schwierigkeit bietet die außerordentliche Zähigkeit der abgeschreckten Ni-Schmelzen. Sie macht es unmöglich, das  $Ni_3C$  durch Ausschlämmen zu isolieren. Die Verss. wurden mit einem Carbide von  $4-5\%$  Gehalt bewerkstelligt. Die Ausführung der Best. der Bildungswärme geschah im allgemeinen wie bei Fe u. Mn. — Zur Verbrennung kam zweierlei Nickel in Anwendung, Elektrolytnickel u. Ni, welches durch Reduktion von  $Ni_2O_3$  im  $H_2$ -Strom hergestellt worden war. Das Metall wurde im Quarztiegel in der BERTHELOTSchen Bombe, teils für sich allein, teils mit Zuckerkohle gemischt, unter 25 Atm. Druck in  $O_2$  verbrannt. In keinem Falle verlief die Verbrennung vollständig zu  $NiO$ , auch nicht, wenn Zuckerkohlenpulver zugemischt wurde. Es ging stets nur ein Bruchteil des Ni in das Oxyd über. Zur Berechnung der Verbrennungswärme konnte nur das tatsächlich verbrannte Ni herangezogen werden. Ein höheres Oxyd als  $NiO$  war unter den Verbrennungsprodukten nicht vorhanden. Man reduzierte das pulverisierte Verbrennungsprod. mit  $H_2$  vor dem Gebläse; der Gewichtsverlust ergab den  $O_2$ -Gehalt, aus dem sich der  $NiO$ -Gehalt berechnen ließ. Das Mittel aus 3 Bestst. ist  $876,6 \pm 11,5$  cal. Verbrennungswärme für 1 g *Nickel* bei der Verbrennung zu  $NiO$ ; für 1 Mol. Ni ergibt sich:  $Ni + O = NiO + 51,5 \pm 0,7$  Cal. Dieser Wert ist etwas kleiner als die bisher ermittelten.

Zur Best. der Verbrennungswärme des Nickelcarbids zu  $NiO$  u.  $CO_2$  wurde das durch wiederholtes Schlämmen mit Acetylentetradibromid gereinigte u. gesiebte Carbide mit Zuckerkohle gemischt und in der BERTHELOTSchen Bombe verbrannt. Auch hier war die Verbrennung äußerst unvollständig, so daß eine genaue Analyse des Verbrennungsprod. erforderlich wurde. Das zur Best. der Verbrennungswärme benutzte  $Ni_3C$ -haltige Material hatte die Zus.  $98,43\%$  Ni,  $1,57\%$  Gesamt-C,  $1,29\%$  Graphit, es enthielt also  $4,39\%$  Trinickelocarbide. Als Mittel aus 4 Bestst. ergab sich die Bildungswärme für 1 g  $Ni_3C$   $-2095 \pm 56$  cal., also für 1 Mol.  $-394 \pm$  ca. 10 Cal. Da das angewandte Carbide nur  $4,39\%$ ig. war, so entspricht die gefundene Bildungswärme dem wahren Wert sicher nur angenähert. Zudem befand sich ein Teil des Carbids im Ni in fester Lsg.; daher ist ein Teil der gefundenen Wärmetönung auf Rechnung der jedenfalls negativen Lösungswärme des Carbids in Ni zu setzen. Immerhin muß die B. des  $Ni_3C$  aus seinen Elementen mit einer erheblichen Wärmeabsorption verbunden sein, die wesentlich größer ist als beim Triferrocarbide.

Die Unterschiede zwischen den Carbiden des Mn, Fe u. Ni waren auf Grund des sonstigen Verhaltens der drei Metalle zu erwarten. Mn erweist sich dem negativeren C gegenüber als das wenigst edle, Ni als das edelste Element. Für Zimmertemperatur sind die molekularen Bildungswärmen:  $Mn_3C = +12,9 \pm 2,14$ ,  $Fe_3C = -15,3 \pm 0,2$  u.  $Ni_3C = ca. -394 \pm 10$  Cal. — Da der Bildungswärme in kondensierten Systemen die Affinität der sich verbindenden Elemente parallel geht, so findet in diesen Wärmetönungen auch die außerordentlich geringe Beständigkeit des  $Ni_3C$ , die etwas größere des  $Fe_3C$  und die relativ große des  $Mn_3C$  ihre Erklärung. Während  $Ni_3C$  auch bei raschster Abkühlung sich nur in sehr kleinen Konzentrationen vor dem Zerfall bewahren läßt, kann man  $Fe_3C$  durch rasches Abschrecken bis 90% erhalten, und  $Mn_3C$  erleidet beim Abkühlen seiner Lsg. überhaupt keinen sichtbaren Zerfall. Es bildet sich vielmehr schon bei ganz niedriger Temp., eventuell schon bei Zimmertemp. freiwillig. — Sowohl  $Mn_3C$  wie  $Fe_3C$  sind recht weiche Stoffe; die Härte der diese Stoffe enthaltenden Legierungen wird durch die Härte der festen Lsgg. der Carbide hervorgebracht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 400—13. 22/2. [25/1.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

U. Sborgi, *Über das anodische Verhalten des Urans.* (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 115—17. — C. 1912. I. 1095; II. 1526.) BYK.

Arrigo Mazzucchelli und Olga Greco D'Alceo, *Absorptionsspektren einiger Uranylsalze.* (Fortsetzung von S. 886.) Untersucht wurden die Absorptionsspektren von *Uranochlorid* — hergestellt durch elektrolytische Reduktion von Uranylchlorid in schwach saurer Lsg. — mit und ohne Ggw. eines starken Überschusses von *Harnstoff* (man konnte nur dieses als sehr schwache Base anwenden, weil jede andere einen schwarzen Nd. von Uranohydrat lieferte). Die beiden Spektren unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Eine B. von Additionsverb. ist somit ausgeschlossen. Weiter wurde der Einfluß von *Glykokoll* auf das Spektrum von *Uranosulfat* (aus Uranylsulfat durch Reduktion mit Alkohol im Sonnenlicht) und *Uranochlorid* geprüft. Die Einw. auf das Sulfat ist sehr gering, aus der Lsg. läßt sich nur Uranosulfat abscheiden. Die Unters. geschah in  $\frac{1}{20}$ -n. Lsg., der Zusatz der Aminoessigsäure betrug 24 Mol. auf 1 Mol. Uranosalz — das Uranosulfat wurde analog wie das Chlorid hergestellt. — Beide Spektren sind fast identisch, nur sind im zweiten Falle die Maxima der Banden etwas verschoben. Viel größer ist der Einfluß bei dem Chlorid. Die Farbe schlägt nach Braun um. Die Chloridlsg. war  $\frac{1}{20}$ -n. und war etwa  $\frac{1}{10}$ -n. in bezug auf freie HCl. Der Zusatz der *Aminoessigsäure* betrug ebenfalls 24 Mol. auf 1 Mol.  $UCl_4$ . Ein Vergleich beider Spektren zeigt vor allem eine starke Zunahme der Absorption, besonders an den beiden Enden des Spektrums. Außerdem sind die Banden teilweise verändert, ihre Maxima sind verschoben. Die Verbreiterung der Banden ist nach Vff. wahrscheinlich bedingt durch die vermehrte Acidität der Lsg., während die stärkere Absorption zweifellos der B. einer additionellen Verb. zugeschrieben werden muß. Über weitere Einzelheiten vgl. das Original, in welchem auch die vier Photogramme reproduziert sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 41—43. 5/1. 1913. [15/12.\* 1912.])

CZENSNY.

Mario Amadori, *Über die Verbindungsfähigkeit der Halogenide und Phosphate des gleichen Metalles. III. Fluorid, Chlorid und Phosphat von Blei.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 182; C. 1912. II. 1262 und S. 996.) Aus Bleifluorid und -phosphat entsteht eine Verb.  $PbF_2 \cdot 3Pb_3(PO_4)_2$ , deren F. (1046°) höher liegt als der der Komponenten. Sie existiert sicher in zwei, wahrscheinlich sogar in drei Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Doch läßt sich direkt nur ein Umwand-

lungspunkt bei  $696^{\circ}$  nachweisen. Auch das Phosphat existiert in zwei Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) mit einem Umwandlungspunkt bei  $782^{\circ}$ . Zwischen  $\alpha$ -Verb. und  $\alpha$ -Phosphat besteht vollständige Mischbarkeit; auch zwischen  $\alpha$ -Verb. und Fluorid besteht im festen Zustand ein ausgedehntes Löslichkeitsgebiet. Die  $\gamma$ -Verb. und das  $\beta$ -Phosphat lösen sich gegenseitig gar nicht oder nur in sehr beschränktem Maße, die  $\gamma$ -Verb. und das Fluorid gar nicht. Bleichlorid und -phosphat bilden eine Verb. mit einem F. höher als  $1100^{\circ}$ . Die Verb. zwischen Phosphat u. Fluorid entspricht dem natürlichen Kalksalze Apatit, die zwischen Phosphat und Chlorid dem Pyromorphit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 768—74. 1/12. [25/8.] 1912. Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chem.) BYK.

**Livio Cambi**, *Über die Sulfaluminat des Silbers*. Diese Salze bieten Interesse durch den Vergleich mit den Oxysalzen und wegen ihrer Verwandtschaft mit den *Ultramarinen*. Die Untersuchungsmethode ist die der thermischen Analyse. Da sich beim Erhitzen von Al u. Ag im  $H_2S$ -Strom das letztere mit einer schützenden Sulfidhaut überzieht, so wird zur Darst. der Gemische  $Ag_2S$  mit Al-Metall im  $H_2S$ -Strom bei  $1100$ — $1200^{\circ}$  erhitzt. Als Gefäße wurden Graphittiegel angewandt, und auch die Abkühlungsverss. wurden im  $H_2S$ -Strom vorgenommen. Die Gemische wurden nachträglich chemisch analysiert. Genaue Daten lieferten nur die Gemische bis zu  $40\%$   $Al_2S_3$ . Die Schmelzpunktskurve hat ein Maximum bei  $1035^{\circ}$  zwischen  $54$  und  $57\%$   $Ag_2S$ . Von den in Betracht kommenden Verbb. entscheidet sich Vf. nach der Zus. der ausgeschiedenen Krystalle für  $4Ag_2S - 5Al_2S_3$ . Eine zweite Verb. mit  $60$ — $70\%$   $Ag_2S$  zers. sich bei  $825^{\circ}$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 837—42. 15/12. 1912. Elektrochem. Lab. des Polytechnikums Mailand.) BYK.

**Wilder D. Bancroft und T. R. Briggs**, *Blaues Gelatinekupfer*. Werden *gelatinehaltige Lösungen von organischen Cu-Salzen* (Formiat, Acetat, Propionat) der *Elektrolyse* unterworfen, so überzieht sich die Kathode mit einem bräunlichen Überzug, der sich beim Herausnehmen prachtvoll rotblau färbt. Nach Verss. der Vff. beruht diese Erscheinung auf einer Oberflächenadsorption von Kupferhydroxyd auf der Kolloidhaut. Durch geeignete Modifikation der Konzentration, der Stromstärke und der Dauer der Elektrolyse läßt sich die Färbung variieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 9—11. Januar 1913. [Septbr. 1912.\*] Ithaca, New York. CORNELL-Univ.) GRIMME.

**T. van Lohuizen**, *Reihen in den Spektren von Antimon und Zinn*. Nach dem Vf. ist für jede Serie die Kurve, die man erhält, wenn man die Parameter der Serien als Abszissen und die reziproken Werte der Wellenlängen als Ordinaten aufträgt, genau dieselbe, nur bezogen auf ein anderes Achsensystem. Dabei wird das Achsensystem nicht nur, wie es RYDBERG schon getan hat, durch Verschiebung, sondern auch durch Drehung transformiert. Diese Änderung des Achsensystems realisiert Vf. an einem Modell, das gestattet, die ersten 4 Ziffern der mit 5 Stellen angegebenen Schwingungszahlen zu ermitteln. Mit Hilfe dieses Modelles untersucht Vf. die Serien von Elementen, bei denen sich nur die Anfangsglieder im zugänglichen Gebiet befinden, während die höheren im unzugänglichen Ultraviolett verschwinden. Die einzelnen Serien der untersuchten Elemente, Zinn u. Antimon, stehen vielfach durch sogenannte Translation miteinander in Verb., d. h. sie lassen sich durch eine reine Verschiebung in Richtung der  $y$ -Achse der Kurve auseinander herleiten. Die Stellung der Serien im System läßt sich ohne genauere Kenntnis der zugehörigen Zeemaneffekte vorläufig nicht feststellen. Die Intensität der Linien innerhalb einer Serie nimmt so stark ab, daß immer nur eine beschränkte Anzahl von Linien wahrgenommen werden kann. Vf. sucht in einzelnen Fällen die Frage

zu entscheiden, ob zwei dicht benachbarte Linien den gleichen oder verschiedenen Serien angehören. Wenn auch alle Glieder einer und derselben Reihe im magnetischen Felde die gleiche Zerlegung zeigen, so darf man doch diesen Satz nicht umkehren. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 397 bis 414. Februar. Amsterdam.) BYK.

H. S. van Klooster, *Über das System Zinn und Jod*. Vf. teilt seine Unters. des Sn-J-Systems mit, welche sich im wesentlichen mit den Beobachtungen von REINDERS und DE LANGE (vgl. nachfolgendes Ref.) decken und sie ergänzen. Erwärmt man Jod und Sn in einer zugeschmolzenen Röhre, so tritt bei etwa 50° eine Rk. ein, wobei die Temp. auf ca. 250° steigt; dabei bildet sich SnJ<sub>4</sub> ohne SnJ<sub>2</sub>. Erhitzt man dagegen auf 400°, so findet man auch SnJ<sub>2</sub>. Reines *Stannojodid*, SnJ<sub>2</sub> [monoklin; rubinrot; prismatische Nadeln; schwach pleochroitisch (orange- und rotbraun)], läßt sich durch 3-stdg. Erhitzen im Schüttelapp. auf 420 bis 440° rein darstellen. Sn und SnJ<sub>2</sub> mischen sich bei 400° nicht merklich. Geschmolzenes SnJ<sub>2</sub> und SnJ<sub>4</sub> geben bei 360° 2 Schichten von 20,5% (untere Schicht) und 31,1% Sn. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 223—29. 24/12. [1/11.] 1912. Groningen. Anorg.-chem. Lab. der Reichsuniv.) GROSCHUFF.

W. Reinders und S. de Lange, *Das System Zinn-Jod*. Vf. untersuchten das Sn-J-System von 0—34 At.-% Sn. Bei der Einw. von Jod auf Sn entsteht zuerst ausschließlich *Stannijodid*, SnJ<sub>4</sub> (F. 143,5°; Kp. 340°); dann erst erfolgt äußerst langsam die Rk. SnJ<sub>4</sub> + Sn = 2SnJ<sub>2</sub>. Die Geschwindigkeit der B. von *Stannojodid*, SnJ<sub>2</sub> (F. 320°; Kp. 720°), ist auch bei 350° noch sehr gering. Eutektikum [SnJ<sub>4</sub> + J] bei 79,6° und 60% SnJ<sub>4</sub> (= 12,06 At.-% Sn). Geschmolzenes SnJ<sub>2</sub> und SnJ<sub>4</sub> bilden bei 350° zwischen 33,3—32,5 At.-% Sn zwei fl. Schichten [untere SnJ<sub>2</sub> mit höchstens 6% SnJ<sub>4</sub> (= 31,1% Sn); obere SnJ<sub>4</sub> mit Spuren von SnJ<sub>2</sub> (= 18,99% Sn)]. Sn löst sich nicht merklich in SnJ<sub>2</sub>. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 230—38. 24/12. [11/11.] 1912. Delft. Anorgan.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Arthur Rosenheim und Josua Felix, *Über Molybdänsäureaquate und einige Polymolybdänate*. Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysalze. VII. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 239; C. 1912. II. 1718.) Die *Octomolybdänate*, R<sub>2</sub>O·8MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, nehmen unter den zahlreichen Reihen von Polymolybdänaten eine ähnliche Sonderstellung ein, wie die als Heteropolysalze erkannten Metawolframate unter den Polywolframat. Zur ihrer Darst. versetzt man die wss. Lsgg. oder bei Anwendung der unl. Erdalkalimolybdänate die wss. Suspension derselben mit der berechneten Menge HCl und läßt bei gewöhnlicher Temp. — bei höherer treten leicht Umwandlungen in andere Polymolybdänate ein — kristallisieren, oder man sättigt wss. Lsgg. der normalen Molybdänate mit dem ll. Molybdänsäuredihydrat. Ist das Salz einer niedrigen Sättigungsstufe swl., wie das bei Zusatz von S. zu Kaliummolybdänatlg. ausfallende, nicht mehr in Octomolybdänat überführbare Kaliumtrimolybdänat, so sättigt man eine Lsg. des Tetramolybdänats mit SO<sub>2</sub>.

Die Analyse einer Reihe von *Octomolybdänaten* ergab die Zus.: Na<sub>2</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>35</sub>·17H<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>35</sub>·13H<sub>2</sub>O; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>35</sub>·16H<sub>2</sub>O; BaMo<sub>8</sub>O<sub>35</sub>·18H<sub>2</sub>O; CaMo<sub>8</sub>O<sub>35</sub>·18H<sub>2</sub>O. Das Natriumsalz bildet klare, monokline Krystalle, die bei ca. 0° unbegrenzt haltbar sind, aber bei gewöhnlicher Temp. bald undurchsichtig werden und dann beim Auslaugen mit W. das wl. *Natriumdekamolybdänat*, Na<sub>4</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>51</sub>·6H<sub>2</sub>O in sechsseitigen mkr. Säulen hinterlassen; letztere Verb. scheidet sich auch bei längerem Kochen der Octomolybdätlg. aus. — Bestst. der Leitfähigkeit und der Neutralisationskurve des Natriumoctomolybdänats ergaben, daß die Octomolybdänate saure Tetramolybdänate sind u. bei der Neutralisation nach der Gleichung

$\text{NaHM}_6\text{O}_{13} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O}$  in neutrale Tetramolybdänate übergehen; letztere sind vollständige Analoga der Metawolframate. Die *Tetramolybdänate* sind demnach als *1,2-Molybdänsäureaquate* mit der Formel  $\text{R}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  und die *Octomolybdänate*, für die es ein Analogon bei den Wolframsäureaquaten nicht gibt, als saure Salze dieses komplexen Anions mit der Formel  $\text{R}_8\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  zu belegen. In Übereinstimmung damit steht der der obigen Formel entsprechende Konstitutionswassergehalt einer Reihe von *Tetramolybdänaten*. —  $\text{Na}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ , aus der wss. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  mit 2 Mol. NaOH im Vakuum über Schwefelsäure; weiße Krusten mkr. Krystalle, langsam l. in k., ll. in w. W. mit schwach gelber Farbe. —  $\text{K}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , kleine, durchsichtige Prismen, swl. in k. W., zers. sich mit sd. W. unter B. des Trimolybdänats. —  $\text{Ba}_3\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , aus Natriumoctomolybdänatlg. +  $\text{BaCl}_2$  oder Bariumoctomolybdänat mit w. W.; mikrokristallinisch. — *Guanidiniumsalz*,  $(\text{CN}_2\text{H}_5)_3\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , aus Natriumoctomolybdänatlg. mit Guanidiniumchlorid; fast unl., weißer Nd., erleidet bei  $120^\circ$  keinen Gewichtsverlust.

Die Tetra- und Octomolybdänate unterscheiden sich von den Isopolymolybdänaten ebenso wie die Metawolframate von den Isopolywolframaten auch dadurch, daß ihre verd. wss. Lsgg. Eiweißlsgg. sehr stark koagulieren. — Die obigen Formeln für die Octomolybdänate sind, ihrem Charakter als Heteropolysalze entsprechend, durch folgende zu ersetzen:  $\text{Na}_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 15\text{HO}$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ;  $\left(\frac{\text{Ba}}{2}\right)_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ;  $\left(\frac{\text{Ca}}{2}\right)_3\text{H}_7[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . Diese sauren Molybdänsäureaquate zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp. ziemlich schnell, bei höherer Temp. sofort unter B. von Dekamolybdänaten, neben denen lösliche molybdänsäureärmere Polymolybdänate entstehen. Die Dekamolybdänate sind wahrscheinlich keine Heteropolysalze, sondern Isopolyverb.; die wss. Lsgg. der swl. Salze fällen Eiweißlsgg. nur sehr wenig. — Die Alkalidekamolybdänate,  $\text{Na}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  scheiden bei längerem Erwärmen von Lsgg. der normalen Molybdänate mit äquivalenten Mengen HCl im verschlossenen Gefäß auf  $40^\circ$  als wl., aus mkr. Säulen bestehende Ndd. ab. 100 g der Lsgg. enthalten bei  $100^\circ$  0,842 g  $\text{Na}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ , 0,682 g  $\text{K}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$  und 0,447 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ .

Neben den wl. Dekamolybdänaten gibt es noch eine Reihe leicht löslicher Dekamolybdänate, die bei höherer Temp. in die wl. Verb. übergehen. Beide Salzreihen stehen vermutlich im Verhältnis der Isomerie oder Polymerie zueinander. —  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ , aus einer konz. wss. Lsg. von Ammoniummolybdänat mit überschüssiger n-HCl unter Eiskühlung; weiße, mkr., sechsseitige Prismen, momentan l. in h. W., wandelt sich mit wenig W. bei  $100^\circ$  schnell, in Lsg. bei  $25^\circ$  langsam in das wl. Ammoniumdekamolybdänat um. Analog in Darst. u. Verhalten sind die Salze  $\text{K}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (mkr. sechsseitige Prismen) u.  $\text{Na}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  (krystallinisches Pulver). — Verss., die freie Molybdänsäureaquosäure nach dem sonst für Heteropolysäuren anwendbaren DRECHSELSchen Verf. durch Ausschütteln einer konz. wss. Salzlsg. mit HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Ä. darzustellen, verliefen ergebnislos. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 292–304. 16/1. 1913. [7/11. 1912.] Berlin N, Wissenschaftl.-chem. Lab.) HÖHN.

Oscar Olsson, *Über die Reduktion der Wolframsäure und die tieferen Oxydationsstufen des Wolframs. I.* Die große Übereinstimmung zwischen den niederen Chrom- und Molybdänverb., z. B. den dreiwertigen, läßt erwarten, daß sich auch Wolfram in seinen tieferen Oxydationsstufen nahe an diese Elemente anschließt. Bis jetzt sind dreiwertige W-Verb. nicht bekannt. Auf Veranlassung von STRÖM-

HOLM hat Vf. einige Doppelsalze niederer Wolframchloride dargestellt, um die charakteristischen Eigenschaften im Hinblick auf die Analogie mit anderen Elementen zu untersuchen. — Soll die Reduktion möglichst weit durchgeführt werden, so muß man dafür Sorge tragen, daß während des ganzen Reduktionsprozesses die Wolframsäure in Lsg. bleibt; andernfalls bilden sich in SS. unl. niedere Oxyde, welche das Fortschreiten der Reduktion hemmen. Es ist eine klare Lsg. von Wolframsäure in so starker HCl erforderlich, daß hydrolytische Spaltungsprodd. während der Rk. nicht auftreten können; Vf. beschreibt die Herst. dieser Lsg. In welchem Zustand sich die Wolframsäure in der Lsg. befindet, ist noch nicht festgestellt, jedenfalls nicht als Metawolframsäure. Setzt man zu konz. HCl etwas  $K_2WO_4$ -Lsg., so bildet sich zuerst das weiße Wolframsäurehydrat, das sich beim Stehen, schneller beim Kochen, in gelbes Wolframsäurehydrat umwandelt. Wenn also beim Lösen des weißen Hydrats die Zeit des Lösungsprozesses sehr kurz gemacht und darauf die Lsg. sehr schnell abgekühlt wird, so ist es möglich, die Umwandlung in gelbes Hydrat fast gänzlich zu verhindern; es entsteht eine klare Lsg.

Reduziert man diese Lsg. von K-Wolframat in HCl (in kleinen Kolben mit Bunsenventil) mittels Zinn, so wird die Lsg. zunächst hellblau, dann dunkler und geht plötzlich in intensives Rotviolett über. Bei gewöhnlicher Temp. hält sich diese Nuance ziemlich lange und geht erst allmählich in Blutrot u. Rotbraun mit einem Stich ins Gelbe über. Dabei scheidet sich eine geringe Menge eines dunkelgrünen Pulvers ab (u. Mk. quadratische, in durchfallendem Licht rote Tafeln). Wird in der Wärme gearbeitet (40—60°), so zeigt sich auch hier erst die blaue Farbe, die später in Violett und dann rasch in Blutrot bis Rotbraun, Gelbrot und schließlich in Dunkelgelbgrün mit einem Stich ins Rote übergeht. Wenn man nun die Rk. unterbricht und unter starker Abkühlung HCl einleitet, so scheidet sich ein gelbgrünes, krystallinisches Pulver ab, das mit obigen quadratischen Tafeln identisch ist. Es liegt ein Doppelchlorid des dreiwertigem Wolframchlorids vor. Ob die Reduktion sich noch weiter treiben läßt, konnte bisher nicht entschieden werden. Die Verwendung von Sn erweist sich bei diesen Reduktionsvers. als äußerst vorteilhaft. — Vf. beschreibt eingehend den Gang der Analyse, nämlich: Best. der vorliegenden Oxydationsstufe; Best. von W und K, resp. Rb und Cs; Chlorbest.

*Verb.  $K_3W_2Cl_9$* ; das gelbbraune, krystallinische Pulver wird in  $CO_2$ -Atmosphäre mit A. gewaschen und im  $CO_2$ -Strom getrocknet; es ist die erste bisher bekannte krystallisierende Verb. des dreiwertigen Wolframs. Von diesem Salz ausgehend, kann man analog zusammengesetzte Rb- u. Cs-Verbb. darstellen. — *Verb.  $Rb_3W_2Cl_9$* ; man löst  $K_3W_2Cl_9$  in k., luftfreiem W. + HCl und setzt eine Lsg. von RbCl in verd. HCl hinzu; grüngelbes, feinkrystallinisches Pulver; u. Mk. hexagonale Tafeln; Farbe und Krystallform wie bei der K-Verb.; zwl. in k., etwas leichter l. in w. W.; Ausbeute 80—90%. — *Verb.  $Cs_3W_2Cl_9$* , aus  $K_3W_2Cl_9$ , in verd. HCl u.  $Cs_2SO_4$  in W.; gelber, sehr feinkrystallinischer Nd.; auch u. Mk. ist die Form der Krystalle wegen ihrer Kleinheit nicht mit Sicherheit zu bestimmen; fast unl. in k. W. und in konz. HCl. Die Lsgg. sind grüngelb, die mehr konz. mit einem Stich ins Grüne. Ausbeute quantitativ. — *Verb.  $Tl_3W_2Cl_9$* , aus  $K_3W_2Cl_9$  in HCl-haltigem W. und Thallochlorid in W.; rotbrauner, krystallinischer Nd.; wird beim Trocknen in  $CO_2$ -Atmosphäre hell rotgelb; u. Mk. deutlich krystallinisch; fast unl. in W., etwas l. in konz. HCl; sehr gut l. (gelb) in einer h. Mischung von gleichen Teilen W. und konz. HCl. Aus dieser Lsg. bildet die Substanz (mkr.) hexagonale, gelbe Tafeln. — Auch eine der K-Verb. analoge *Pyridinverb.* kann man, von  $K_3W_2Cl_9$  ausgehend, darstellen. — *Verb.  $(NH_4)_3W_2Cl_9$* ; man reduziert eine Lsg. von Ammoniumwolframat in HCl mit Sn; gelbgrünes, krystallinisches Pulver; zeigt u. Mk. ähnliche Farbe und Krystallform wie die vorigen Verbb.; ll. in W.; Farbe der



Lsg. wie bei der K-Verb. Kann als Ausgangsmaterial für die Bereitung der Rb- und Cs-Verbb. dienen.

Alle diese Verbb. zeigen große Übereinstimmung miteinander; sie bilden dünne, hexagonale Tafeln, welche im durchfallenden Licht eine gelbgrüne Farbe haben, die bei der Rb- und Cs-Verb. im reflektierten Licht mehr gelblich erscheint. In W. sind sie mehr oder weniger l., in den meisten organischen Mitteln fast unl. Die konz., wss. Lsgg. sind grün, werden beim Verdünnen grüngelb; die Löslichkeit in W. nimmt mit steigendem Atomgewicht der Alkalimetalle ab. Trocken sind die Verbb. ziemlich beständig; sie können im Exsiccator mehrere Tage aufbewahrt werden, ohne daß Zers. eintritt; in feuchter Luft werden sie rascher angegriffen. Ihre wss. Lsgg. werden allmählich unter gleichzeitiger Hydrolyse oxydiert, wobei die Farbe von Gelb durch Grün in Farblos übergeht. Kocht man die Lsgg., so bekommt die gelbe Farbe einen Stich ins Rote, und es wird ein rotes oder rotbraunes schleimiges Hydrat niedergeschlagen, das bei fortgesetztem Kochen eine körnigere Konsistenz annimmt, wobei seine Farbe in Schwarzbraun übergeht. — Die in W. wl. Verbb. (Rb, Cs) sind l. in sehr verd. NaOH; bei längerem Stehen dieser Lsgg. erfolgt Hydrolyse. Kleine Mengen verd. Alkalien oder Alkalicarbonate fallen nicht verd., k. Lsgg. dieser Salze aus; größere Mengen geben einen roten bis rotbraunen, im Überschuß des Fällungsmittels unl. Nd.  $\text{NH}_3$  gibt beim Kochen eine rote Fällung. In Pyridin scheinen die Verbb. in der Wärme mit roter Farbe etwas l. zu sein. — Rhodankaliumlsg. färbt bei längerem Stehen in der Wärme sehr schnell tiefrot. — Versetzt man eine wss. Lsg. von  $\text{K}_2\text{W}_2\text{Cl}_6$  mit Kaliumcyanid, so erhält man bei Zusatz von etwas A. einen roten, öligen Nd., welcher in W. ll. ist und beim Auflösen in KCN-Lsg. kleine, gelbrote Krystalle gibt.

Betreffs der Konstitution der Verbb. läßt sich noch nichts sicheres aussagen. Im Spektralapp. zeigen die Lsgg. dieser dreiwertigen Chloride keine charakteristischen Streifen, sondern nur zweiseitige Absorption des Spektrums. — Führt man die Reduktion der Wolframsäure bei Zimmertemp. aus, so scheiden sich kleine Mengen Krystalle ab, welche vierwertiges Wolfram enthalten. — Verb.  $\text{K}_2\text{W}(\text{OH})\text{Cl}_6$  (?); dunkelgrünes Pulver; u. Mk. quadratische Tafeln von roter oder rotbrauner Farbe; Konstitution vorläufig unbestimmt. Liefert ein gut krystallisierendes Pyridinderivat, welches sich jedoch sehr rasch zers. An trockner Luft ist die K-Verb. ziemlich beständig; an feuchter wird sie unter Oxydation rasch zers. Unl. in A., Ä. und anderen organischen Mitteln; l. in W. mit einer charakteristischen, intensiv rotviolettten Farbe (wie  $\text{KMnO}_4$ -Lsg.). Die Lsgg. werden sehr rasch unter Hydrolyse oxydiert. Verd. Alkalien und  $\text{NH}_3$  füllen sofort; die Ndd. sind im Überschuß des Fällungsmittels unl., oxydieren sich aber rasch zu einem l. Wolframsäurehydrat. Auch von KCN (nicht aber KCNS) werden die Lsgg. gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 566—82. 22/2. [20/1.] Upsala. Univ.-Lab.)

JOST.

E. B. Auerbach und K. Lange, *Über die Verflüchtigung von Vanadinsäure durch Halogene*. Raucht man Vanadinsäure mit der 5—6-fachen Menge HCl in einem Quarztiegel ab u. glüht dann vorsichtig, so verflüchtigen sich ca. 1,75% der angewandten  $\text{V}_2\text{O}_5$ , und dieser Verlust bleibt konstant, so oft der Vers. unter den gleichen Bedingungen mit dem Rückstand wiederholt wird. — Beim Schm. von 1 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit 2 g trockenem NaCl über der Bunsenflamme haben sich nach 4 Stdn. 22,4% des Gemisches verflüchtigt; die nach dem Erkalten rein weiße Schmelze enthält vanadinsaures Na. Vom ursprünglich vorhandenen  $\text{V}_2\text{O}_5$  hatten sich 2,9% verflüchtigt, während neben dem verdampften NaCl freies Cl entwichen war. 7-Stdg. Schm. von 1 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit 3 g wasserfreiem  $\text{BaCl}_2$  führte zum Verlust von nur 0,7% der  $\text{V}_2\text{O}_5$ , während 69% des Chlorgehaltes verschwanden. Anscheinend entstehen zunächst flüchtige Halogen-Vanadinverbb., die durch die Luft-

feuchtigkeit zers. werden, so daß schließlich in der Hauptsache nur Halogen entweicht, und Vanadinsäure zurückbleibt; letztere löst sich allmählich in der alkal. werdenden Schmelze und reagiert dann nicht mehr auf Halogensalze. In Übereinstimmung damit ist weder beim Schm. von vanadinsaurem Na mit NaCl, noch von vanadinsaurem Ba mit BaCl<sub>2</sub> eine Rk. zu beobachten. Wird andererseits Vanadinsäure mit BaCl<sub>2</sub> oder NaCl im trockenen Kohlensäurestrom erhitzt, so entweichen reichliche Mengen rotbrauner, durch Abkühlung zu einer rotbraunen Fl. kondensierbarer Dämpfe, die sich mit W. unter Abscheidung von Vanadinsäure u. Entw. von HCl zers.

Die Ergebnisse der Vf. erklären die schlechten Ausbeuten an Vanadinsäure beim Abrösten von Vanadinerzen mit NaCl. — Auch bei der *Analyse der Vanadinverbb.* ist die Flüchtigkeit der Vanadinsäure mit Chloriden zu beachten. Fällt man eine Lsg., die 0,25% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 0,25% HCl enthält, wie üblich mit Mercuronitrat und verglüht den Nd., so verflüchtigen sich ca. 20% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Bei der Analyse von Vanadinverbb. mit Mercuronitrat darf also kein Chlorid vorhanden sein, während bei der Best. der Wolframsäure ein Chloridgehalt ohne störende Einw. ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2522–23. 6/12. [2/9.] 1912. Lab. von KUNHEIM.) HÖHN.

Joseph H. T. Roberts, *Die Desintegration von Metallen bei hohen Temperaturen. Kondensationskerne von heißen Drähten.* Der als „Desintegration“ bezeichnete *Gewichtsverlust*, den die *Platinmetalle* bei hohen Temp. erleiden, ist bisher nur gravimetrisch bestimmt worden (BERLINER, HOLBORN und AUSTIN, CROOKES etc.). Da die bei hohen Temp. abgegebenen Metallpartikel als Kondensationskerne für Wasserdampf wirken, hat der Vf. auf diese Eigenschaft eine Methode zur Ermittlung der Desintegration mit Hilfe eines Expansionsapp. gegründet. Durch diese höchst empfindliche Methode wurde festgestellt, daß *Platin* schon bei 500° materielle Teilchen abgibt, allerdings in so geringer Menge, daß ein Gewichtsverlust selbst nach tagelangem Erhitzen auf diese Temp. nicht wahrnehmbar ist. Erst bei 1000 oder 1100° läßt sich der Gewichtsverlust mit der Wage konstatieren. Die Tatsache, daß der Gewichtsverlust eines in Sauerstoff erhitzten Pt-Drahtes nahezu dem Gasdruck proportional ist, deutet auf die B. eines endothermen *Oxyds* hin. Versuche mit einer „Gaskammer mit konstantem Volum“, bei denen die Gewichtsverluste des Pt und des O bestimmt wurden, ergaben Resultate, die dem Verhältnis Pt:2O [bei Luft 2Pt:O] nahe kamen. Der Desintegrationsbetrag nimmt, ebenso wie beim Pt, auch bei den anderen Platinmetallen (mit Ausnahme von Palladium) mit dem Druck des umgebenden Sauerstoffs ab. Der Gewichtsverlust des *Palladiums* ist auf einfache Verflüchtigung des Metalles zurückzuführen; er nimmt mit abnehmendem Druck zu u. ist praktisch unabhängig von der Natur des umgebenden Gases. Die vom Vf. angenommene B. eines endothermen, flüchtigen und bei niedriger Temp. zersetzlichen *Oxyds* wird ferner durch die Unters. der schwarzen Ndd. bestätigt, die auf der Innenwand von Glasgefäßen entstehen, in denen Drähte von Pt oder Ir erhitzt werden. Auch gewisse bei der Entladung positiver und negativer Elektrizität aus heißen Pt-Drähten bei niederem Druck beobachtete Erscheinungen finden durch die Annahme der B. eines unstabilen *Oxyds* ihre Erklärung. (Philos. Magazine [6] 25. 270–96. Februar. Liverpool. Univ. GEORGE HOLT Phys. Lab.) BUGGE.

N. Parravano, *Gleichgewichte in quaternären Systemen. VI. Die quaternären Legierungen von Eisen, Nickel, Mangan und Kupfer.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 305; C. 1912. II. 2005.) Erweiterung der Zustandsdiagramme, die bei der graphischen Darst. wegen der vier Komponenten den Gebrauch vierdimensionaler Geometrie erfordern, auf den Fall eines Gebietes vollständiger Mischbarkeit neben einer Mischungs-

lücke, wie es bei dem im Titel genannten System vorliegt. Vf. hat experimentell eine Reihe von Schnitten des Konzentrationstetraeders studiert, das als Basisebene die drei Metalle Fe-Ni-Cu enthält, und zwar dieser Basis parallele Schnitte. Für jeden Schnitt werden zwei Figuren entworfen, nämlich die der Isothermen des Krystallisationsbeginns und die derjenigen der beendigten Krystallisation. Die Resultate sind wegen der starken Verzögerungserscheinungen nur ungenau, und auch eine Wiederschmelzung der Legierungen führt hier zu nichts. Die thermische Unters. wird wie üblich mikrographisch ergängt. (Gazz. chim. ital. 42. II. 589—609. 14/12. 1912. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

## Organische Chemie.

Charles Baskerville und H. S. Riederer, *Die Herstellung von Chlorsubstitutionsprodukten des Methans aus Naturgas*. Naturgas enthält 50—90% Methan. Vff. beschreiben an der Hand mehrerer Abbildungen von Apparaten ihre Vers. zwecks Ausnutzung dieser natürlichen Methanquellen zur Herst. von Chlorsubstitutionsprod. Mischungen von natürlichem, gewaschenem oder durch  $H_2SO_4$  getrocknetem Naturgas und Chlorgas wurden entweder der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt oder mit ultravioletten Strahlen (Uviolampe) behandelt oder auch mit einer Kombination beider Katalysatoren. In jedem Falle wurden Mischungen von *Chloroform*,  $CCl_4$  und *Hexachloräthan* erhalten.  $CCl_4$  bildete stets den Hauptanteil des Reaktionsprod. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 5—9. Januar 1913. [Septbr. 1912.\*] New York. College of the City; Abteilung Chemie.) GRIMME.

Paul Gaubert, *Über einige flüssige Krystalle liefernde Cholesterinverbindungen*. In derselben Weise wie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 722; 147. 498; 149. 608; C. 1908. I. 16; II. 1244; 1909. II. 1979) wurden weitere Cholesterinverb. dargestellt. Die verschiedenen Weinstein säuren geben mit Cholesterin 1 Minute geschmolzen eine homogene isotrope Fl., welche auf  $145^\circ$  abgekühlt, sehr plastische und leicht deformierbare Krystalle liefert. Dieselben erscheinen u. Mk. als lange Rauten und lösen in der Richtung von deren Diagonalen aus. Der stärkste Brechungsindex fällt mit der längeren Diagonale zusammen. Nahe F. ordnen sich die Partikel dieser Krystalle senkrecht zum Deckglas, u. es entstehen unregelmäßig konturierte Flecken, die sich im konvergenten Licht wie einachsige optisch positive Körper verhalten, die rautenförmig gestalteten Krystalle sind also entweder hexagonal, oder quadratisch. Bemerkenswert ist, daß die Krystalle, einachsigen Flecken, öligen Streifen, Sphärolithe usw., welche in einer viscosen doppeltbrechenden Fl. entstehen können, sich bei gewöhnlicher Temp. halten, fest werden und die Härte des Gipses erreichen können. Beim Erhitzen bilden sich in den Flecken zahlreiche kleine Sphärolithen, bei denen es sich aber nicht um eine weitere doppeltbrechende fl. Phase handelt. — Ganz entsprechende fl. Krystalle wie die Weinstein säure bilden die Äpfel- u. Milchsäure mit dem Cholesterin. — Erhitzt man Maleinsäure oder Malonsäure mit Cholesterin, so entstehen fast augenblicklich optisch positive fl. Krystalle, die aber nur in einem sehr kleinen Temperaturintervall stabil sind. — Ganz entsprechende Krystalle erhält man mit Succinimid. — Bernstein-, Zimt- und Anissäure muß man fast 1 Stunde mit Cholesterin schmelzen, um optisch negative Krystalle mit den dieselben charakterisierenden schönen epipolischen Farben zu erhalten. — *Ergosterinbutyrat* liefert leicht eine optisch positive fl. Phase, dagegen erscheint die negative nur selten u.

am sichersten auf Zusatz von p-Azoxyphenetol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 149—51. 17/1.) ETZOLD.

W. O. Snelling und C. G. Storm, *Das Verhalten von Nitroglycerin beim Erhitzen*. Die Zers. des Nitroglycerins beginnt bei 50—60°; bei 70° entstehen schon so viel nitrose Dämpfe, daß Jodkaliumstärkepapier in 15—30 Min. gefärbt wird. Nitroglycerin verdunstet auch schon bei niedrigen Temp. merklich; mit der Temp. steigen Verdunstung und Zers. rasch an. Von 135° an färbt sich Nitroglycerin infolge Absorption der nitrosen Dämpfe aus den zers. Anteilen tiefer gelb, bei ca. 140° rötlich orange, bis die Zers. bei 145° so rapide wird, daß die Fl. zu kochen beginnt; dieses Kochen rührt zum Teil von der Gasentw. infolge Zers., zum Teil von einem wirklichen Sieden her. Die Zers. des Nitroglycerins ist von starker Wärmeentw. begleitet, und diese dauert noch fort, wenn die Wärmezufuhr von außen her aufhört. Da demnach das sich zers. Nitroglycerin eine höhere Temp. hat als die Heizfl., sind alle früheren Ergebnisse, die man durch Beobachtung der Temp. des Paraffinbades im Moment der Explosion erhielt, praktisch wertlos. Die Vf. ermittelten die Temp. des Nitroglycerins direkt mit Thermometern oder Thermoelementen. — Zwischen 145 und 215° wird das Kochen immer heftiger und die Wärmeentw. bedeutender, bis bei ca. 218° Explosion erfolgt. Innerhalb dieser Temp. erhält man ein noch sehr explosives, hauptsächlich aus Nitroglycerin und verd. HNO<sub>3</sub> bestehendes Destillat, während der Rückstand im wesentlichen aus Glycerin, geringen Mengen von Mono- u. Dinitroglycerin und anderen Zersetzungsprodd. besteht und praktisch nicht explosiv ist. — Die an hinsichtlich des Säuregehalts, der Lagerungsdauer etc. verschiedenen Proben für den Beginn des Kochens ermittelte Temp. (145°) ist auf 1—2° konstant, die Explosionstemp. innerhalb ca. 5°. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 1—4. 1/1.; Chem. News 107. 43 bis 46. 24/1.) HÖHN.

Douglas Arthur Clibbens und Francis Francis, *Die katalytische Zersetzung des Nitrosotriacetons durch Alkalien*. Die Umwandlung des Nitrosotriacetons (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2060; C. 1912. II. 825) in Phoron verläuft in A. in Ggw. einer Spur Alkali bei gewöhnlicher Temp. nahezu quantitativ. Aus der Geschwindigkeit der N-Entw. ergibt sich für die Rk. eine monomolekulare Konstante, solange das als Katalysator verwendete NaOH eine Konzentration von höchstens 0,03-n. in wss. A., von höchstens 0,05 n. in W. hat. Zu Beginn der Rk. zeigen sich stets Unregelmäßigkeiten, indem die Konstante zunächst wächst; steigt die Konzentration des Alkalis über 0,03-n., so nehmen diese zu, bis man überhaupt keine Konstante mehr erhält; erst oberhalb 0,5-n. NaOH ist die Konstante wieder von der ersten Ordnung. Mit wachsender Konzentration des Katalysators wächst auch die Geschwindigkeit der Rk.; sobald letztere ein Maximum erreicht, hört die Gültigkeit der Gleichung erster Ordnung auf. Innerhalb des Geltungsbereiches ist die Konstante der Konzentration des OH' proportional. Der Einfluß des A. in wss.-alkoh. Lsgg. entspricht der durch A. hervorgerufenen Änderung der Dissoziation des Katalysators. Der Temperaturkoeffizient wurde zu 3,18 gefunden, doch kann diesem Werte keine sehr große Bedeutung beigelegt werden. Will man diese Erscheinungen, soweit das bei rein kinetischen Unters. möglich ist, chemisch erklären, so könnte man dem OH' eine zweifache Wrkg. zuschreiben: einmal katalysiert es die Rk. Nitrosotriacetamin  $\rightarrow$  N<sub>2</sub> + Phoron; dann aber verschiebt es das Gleichgewicht Nitrosoamin  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -Nitrosoamin nach der Seite der  $\alpha$ -Verb., als welche man eine hypothetische, gegen Alkali beständige Form des Nitrosoamins annehmen kann. Nur die erstere Rk. wird gemessen, deren Geschwindigkeit mit der Konz. des Katalysators wächst; durch viel Alkali muß aber trotz der erhöhten

Geschwindigkeit der Gesamteffekt vermindert werden, weil die Menge des zersetz-  
baren Nitrosoamins sinkt. — Die Rk. müßte zur Best. der *OH'-Konzentration* in W.  
und verd. A. außerhalb des Intervalls 0,05–0,3-n. benutzt werden können. — Bei-  
spielsweise wurde gefunden bei 30° in wss. Lsg.: 0,005-n. NaOH = 0,0049-n. OH':  
 $k = 0,00871$ ; 0,01-n. NaOH = 0,0096-n. OH':  $k = 0,0174$ ; 0,03-n. NaOH =  
0,0282-n. OH':  $k = 0,0513$ ; 0,05-n. NaOH = 0,0463-n. OH':  $k = 0,0876$ . (Journ.  
Chem. Soc. London 101. 2358–71. Dez. 1912. Bristol. Univ. Chem. Department.)

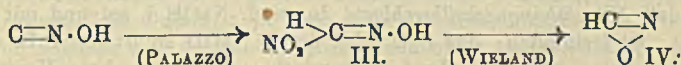
FRANZ.

F. Carlo Palazzo, *Über die Tautomerie der Knallsäure*. (Vgl. Gazz. chim.  
ital. 39. II. 249; C. 1909. II. 1934.) Die ersten Angaben, daß die Knallsäure

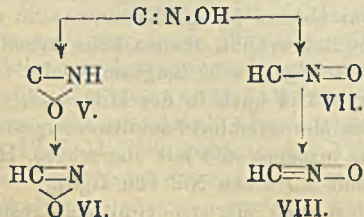
C:N·OH, analog anderen Oximen, im Sinne der Formeln  $\text{I. } \begin{array}{c} \text{C}-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ , bzw.  $\text{HC}=\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

oder: II. HC–N=O reagieren kann, finden sich bei LEY und KISSEL (Ber. Dtsch.  
Chem. Ges. 32. 1357). Eine Bestätigung dieser Auffassung hat Vf. bei der Einw.  
von Stickstoffwasserstoffsäure auf Natriumfulminat erhalten (PALAZZO, MAROGNA, Gio-  
nale di Scienze naturali ed economiche di Palermo novembre 1912), wobei die Knallsäure  
zweifellos sowohl als Carbyloxim wie als Formonitriloxyd, HC≡N=O, reagierte.

Tautomerie der Knallsäure in wss. Lsg. Wird zu einer Lsg. eines  
Fulminats eine Mineralsäure (HX) zugegeben, so tritt zuerst B. einer Additions-  
verb. des Salzes H(X)C≡N·O·Na ein, und erst der Überschub der S. setzt die  
Additionsverb. der Knallsäure (X)HC:N·OH in Freiheit. Diese Additionsverb.  
dissoziiert ihrerseits wieder zum Teil in die Mineralsäure (HX) u. das entsprechende  
Formoxim, so daß man praktisch in solchen Lsgg. stets eine gewisse Menge freie  
Knallsäure annehmen kann. Zu der Frage, ob die Knallsäure in freiem Zustande  
dieselbe Struktur wie in ihren Salzen hat, muß man bedenken, daß bei diesen  
Verbb. die Dissoziation in verschiedenem Sinne verlaufen kann, so daß in der Lsg.  
ein Gleichgewicht zwischen mehreren gesättigten und ungesättigten Verbb. (letztere  
mit zweiwertigem C-Atom) angenommen werden muß. Bestätigt wird diese An-  
nahme durch folgende Ergebnisse. Durch Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Natriumfulminat  
hat Vf. Methylnitrolsäure oder Nitroformoxim (III.) (Vf., Atti R. Accad. dei Lincei,  
Roma 16. I. 545; C. 1907. II. 135) erhalten. Dieses liefert bei Elimination von  
HNO<sub>3</sub> zwei verschiedene Verbb., je nach den Reaktionsbedingungen. So erhält  
man in saurer Lsg. Knallsäure, in alkal. Lsg. das isomere *Formonitriloxyd* von  
WIELAND (IV.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 803; C. 1909. I. 1150):



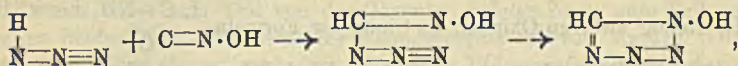
Die Knallsäure als Pseudosäure. Auf Grund ähnlicher theoretischer  
Überlegungen, die sich im Auszuge nicht wiedergeben lassen, kommt Vf. zu dem  
Schluß, daß durch Säuren aus den Fulminaten die Knallsäure zuerst in der *aci-*  
*Form* abgeschieden wird, daß letztere sich aber sehr rasch in die *Pseudosäure* um-  
wandelt. Vf. diskutiert weiterhin die 4 möglichen Formeln der Pseudosäure (vgl.  
nebensteh. Formulierung), von denen er zwei (V. u. VI.) für weniger wahrscheinlich



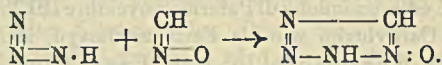
hält, weil die eine (V.) die Beziehungen  
der Knallsäure zu den verschiedenen sub-  
stituierten Formaldoximen nicht auf ein-  
fache Weise würde erklären lassen, während  
die andere (VI.) das Formonitriloxyd von  
WIELAND (IV.) darstellt, das bis jetzt aus  
den Fulminaten noch nicht auf direktem  
Wege erhalten worden ist. Für die beiden

anderen Formeln spricht die Tatsache, daß in der aliphatischen Reihe sekundäre Nitrosoverb. bei tiefer Temp. beständig sind, während sie sich bei gewöhnlicher Temp. in die entsprechende Isonitrosoverb. umlagern. Diese Eigenschaft der Labilität wird bei der Knallsäure noch verstärkt durch die Ggw. des zweiwertigen C-Atoms.

Die tautomere Form  $H \cdot C \equiv N = O$ . Daß wirklich in der Lsg. das Gleichgewicht  $C \equiv N \cdot OH \rightleftharpoons HC \equiv N = O$  besteht, ergibt sich aus der Tatsache, daß man bei Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure auf Natriumfulminat zwei isomere Oxytetrazole erhält. Das eine, vom F. 145°, ist eine N-Oxyverb., kann also nur aus der Form  $C \equiv N \cdot OH$  entstanden sein:



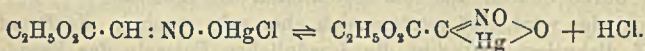
während das andere vom F. 156° ein Isooxytetrazol ist (vgl. auch ROSATI, S. 712), das eine Imidgruppe enthält, also nur auf folgendem Wege entstanden sein kann:



Allerdings kann man aus dem Verhältnis, in welchem beide isomeren Oxytetrazole entstehen, keinen Schluß auf das Verhältnis zwischen der Carbyloximform und der Formonitroxidform ziehen, da das Gleichgewicht zwischen beiden sich naturgemäß mit Änderung der Temp. weitgehend verschiebt, aber es hat sich doch nachweisen lassen, daß bei tiefen Temp. (−5°) die B. von N-Oxytetrazol zurückgeht, so daß fast ausschließlich das Isooxytetrazol vom F. 156° entsteht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 713—19. 17/11. 1912. Rom. Chem.-pharmaz. Inst. d. Univ.)

CZESNY.

W. Prager, *Zur Kenntnis der Quecksilberverbindungen des Nitroessigsäure-äthylesters*. Bei der Darst. von *Mercuri-aci-nitroessigesteranhydrid* aus Ammonium-aci-nitroessigester u. Mercurichlorid (vgl. SCHOLL, NYBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1956; C. 1906. II. 418) entsteht als in W. l., nicht isolierbares Zersetzungsprod. der dem Nitroäthanquecksilberchlorid entsprechende *Mercurichlorid-aci-nitroessigester*,  $C_2H_5O_2C \cdot CH : NO \cdot OHgCl$  (Anm. Ammonium-aci-nitroessigester gibt mit  $AgNO_3$  in konz. wss. Lsg. das Salz  $Ag \cdot C_2H_5O_4N$ . — Die Angabe von SCHOLL u. NYBERG, daß *Nitroäthanquecksilberchlorid* in verd. NaOH l. sei und mit KJ kein  $HgJ_2$  bildet, ist irrtümlich; das Salz wird durch NaOH sofort unter B. von  $HgO$  zers.). Dieses Salz ist auch in der Lsg. anzunehmen, die man beim Versetzen von *Mercuri-aci-nitroessigesteranhydrid* schon mit ganz verd. HCl erhält, so daß sich beim Fällen von Ammonium-aci-nitroessigester mit  $HgCl_2$  unter anderem in der Lsg. das Gleichgewicht bildet:



Dementsprechend wird die Ausbeute an *Mercuri-aci-nitroessigesteranhydrid* durch Zusatz einer dem abgespaltenen HCl äquivalenten Menge Natriumacetat erheblich verbessert; auch wird seine Reinheit dadurch erhöht, ebenso beim Arbeiten in starker Verdünnung, wobei die B. des Nd. mit  $HgCl_2$  sehr langsam erfolgt. In verd. Essigsäure ist *Mercuri-aci-nitroessigesteranhydrid* auch in der Hitze unl. In wss. Suspension ist es durch die für die B. des Mercurichlorid-aci-nitroessigesters berechnete Menge HCl nicht völlig in Lsg. zu bringen; die mit überschüss. HCl entstehende Lsg. gibt schon nach kurzer Zeit mit KJ einen Nd. von  $HgJ_2$ .

In der berechneten Menge wss. NaOH löst sich *Mercuri-aci-nitroessigester*-

anhydrid vollständig zu *Natriummercurihydrat-aci-nitroessigester*,  $C_2H_3O_2C \cdot C(HgOH) : NO \cdot ONa$ . Die Lsg. wird durch KJ nicht verändert, ist sehr empfindlich gegen  $CO_2$  und wird durch diese unter B. eines gelblichen, in  $NaOH$  l. Nd. zers., der auch langsam beim Eindunsten an der Luft, sowie beim Stehen unter Ausschluß der Luftkohensäure entsteht und seine B., vermutlich zum Teil der Einw. von hydrolytisch abgespaltenem  $NaOH$  auf die Estergruppe verdankt. Der Verdunstungsrückstand ist grünlichgelb, Zus.  $C_4H_5O_5NNaHg$ . — Die aus *Mercuri-aci-nitroessigesteranhydrid* mit k. Kaliumcyanidlsg. entstehende Lsg. enthält vermutlich die analoge Verb.  $C_2H_3O_2C \cdot C(HgCN) : NO \cdot OK$ . — Eine Reihe anderer dem Nitroessigester vergleichbarer Verbb. reagieren in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze mit  $HgCl_2$  unter B. von Verbb. des Typus  $R \cdot CH : NO \cdot OHgCl$ . Bei *Nitroacetamid* tritt, besonders leicht in Ggw. von Natriumacetat, außerdem Hg in die Säureamidgruppe ein unter B. der Verb.  $Hg(NHCO \cdot CH : NO \cdot OHgCl)_2$ . — *Dinitromethanalkalium* gibt mit  $HgCl_2$  die explosive, sich langsam in gelben Nadeln ausscheidende Verb.  $NO_2 \cdot CH : NO \cdot OHgCl$ ; daneben entsteht in ziemlich heftiger, unter Entw. nitroser Dämpfe verlaufender Nachrk. in größerer Menge ein chlorhaltiger, gelblicher, amorph, nicht explosiver Nd. (Monatshefte f. Chemie 33. 1285–89. 2/12. [11/7.\*] 1912.) HÖHN.

J. Moll van Charante, *Über Sulfoisobuttersäurediamid*. Sättigt man eine methylalkoh. Lsg. von Isobuttersäuremethylestersulfochlorid,  $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_2Cl$ , unter Kühlung mit  $NH_3$ , so entsteht *Sulfoisobuttersäurediamid*,  $NH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , weiße Krystalle aus W., Zersetzungspunkt ca.  $340^\circ$ , l. in 202 Tln. W. von  $17^\circ$  und in 25 Tln. W. von  $100^\circ$ , unl. in organischen Lösungsmitteln. Verss., diese Verb. durch Erhitzen mit  $COCl_2$  oder mit Oxalylechlorid in ein Harnstoffderivat zu verwandeln, waren erfolglos. — Bei Einw. von Oxalylechlorid auf Benzolsulfamid,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , in Benzollsg. entsteht *Diphenylsulfonozamid*,  $(C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO)_2$ , Nadeln aus A., F.  $256^\circ$ , unl. in Bzl., l. in Aceton. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 90–96. 1/2. Leiden. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

C. F. Whittemore und C. James, *Sebacinsäure Salze und Kakodylate der seltenen Erden*. Die *Sebacate* der seltenen Erden sind insofern von Bedeutung, als sie eine Trennung von Thorium in schwach saurer Lsg. u. von den Alkalimetallen in neutraler Lsg. ermöglichen. Die *Kakodylate* sind infolge ihrer charakteristischen Eigenschaften bemerkenswert.

Die sebacinsäuren Salze. *Lanthanesebacat*,  $[C_8H_{16}(COO)_2]_3La_2 \cdot 2H_2O$ . Weißes, voluminöses Pulver, l. in verd. Mineralsäuren, unl. in W. Das Salz erhält man durch Kochen von Ammoniumsebacat und einer neutralen Lsg. von Lanthanchlorid bei  $100^\circ$  (für kurze Zeit). — *Praseodymsebacat*,  $[C_8H_{16}(COO)_2]_3Pr_2 \cdot 2H_2O$ . Analog der vorstehenden Verb. erhalten. Sehr blaßgrünes, voluminöses Pulver, l. in verd. Mineralsäuren, unl. in W. — *Neodymsebacat*,  $[C_8H_{16}(COO)_2]_3Nd_2 \cdot 3H_2O$ . Auf gleichem Wege in Form eines sehr schwach amethystfarbenen Pulvers erhalten, l. in verd. Mineralsäuren, unl. in W. Nach längerem Trocknen bei  $100^\circ$  tritt keine Abspaltung von Krystallwasser ein. — *Samariumsebacat*,  $[C_8H_{16}(COO)_2]_3Sa_2 \cdot 4H_2O$ . Analog herstellbares, fast weißes Pulver, l. in verd. Mineralsäuren, unl. in W. — *Yttriumsebacat*,  $[C_8H_{16}(COO)_2]_3Y_2 \cdot 4H_2O$ . Hellweißes Pulver, in verd. Mineralsäuren l., in W. unl., auf dem gleichen Wege hergestellt. Die *Sebacate* bilden mit Ammoniumsebacat keine Doppelverbb. — Die Verwendungen der *Sebacate* zur quantitativen Best. der seltenen Erden. Die Vf. haben in einer früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 772; Chem. News 106. 1; C. 1912. II. 750) gezeigt, daß Yttrium als Sebacat quantitativ von den Alkalien getrennt werden kann. Die Trennung des Lanthans, Cers und Neodyms von den Alkalien ist ebenfalls erreicht. Standardlsgg. von Lanthan-, Cer- u. Neodymsalzen

werden mittels Ammoniumsebacat hergestellt. Eine Reihe von Verss. zeigt, daß die Trennung der genannten Elemente von den Alkalien Na u. K durch Ausfällung mittels Ammoniumsebacat in quantitativer Weise erfolgt.

**Kakodylate.** Lanthan- und Cerkakodylat sind wegen der außerordentlich leichten Löslichkeit nicht rein herstellbar. Die Kakodylate bilden leicht Doppelsalze mit Salzen (Chloriden, Nitraten, Sulfaten etc.) der seltenen Erden. — *Praseodymkakodylat*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_3\text{Pr}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Herstellbar aus Praseodymhydroxyd durch längeres Kochen mit Kakodylsäure. Das verwendete Hydroxyd muß völlig frei von Chloriden sein. Das Salz wird in Form schwachgrüner Krystalle, von denen 8,43 g in 100 g W. bei 25° l. sind, erhalten. — *Neodymkakodylat*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_6\text{Nd}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Auf gleichem Wege wie vorstehende Verb. herstellbar. Schwach amethystfarbene Krystalle. 5,13 g in 100 g W. bei 25° l. Bei 100° entweicht das gesamte Krystallwasser. — *Samariumkakodylat*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_6\text{Sm}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Fast weiße, in h. W. leichter als in k. W. l. Krystalle, die auf analogem Wege hergestellt werden. 1,60 g in 100 g W. bei 25° l. — *Yttriumkakodylat*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_6\text{Y}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Eine kochende, neutrale Lsg. von Yttriumchlorid wird mit einem geringen Überschuß von Natriumkakodylat gekocht (100°). Die abfiltrierten Krystalle werden mit W., welches Kakodylsäure enthält, gewaschen. Kleine, weiße Krystalle, in h. W. nur wenig löslicher als in k. W. — *Thuliumkakodylat*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_6\text{Tm}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Durch Kochen von Thuliumhydroxyd u. Kakodylsäure herstellbar. Krystallinisches Pulver, fast unl. in kochendem W.

*Fraktionierung mittels der Kakodylate.* Material, welches reich an Yttrium, Dysprosium und Holmium war, ist untersucht, die Lsg. der rohen Oxyde in HCl wird nach der Verdünnung mit Oxalsäure ausgefällt. Die in die Oxyde übergeführten Oxalate werden wieder in HCl gel., und zwar so, daß eine neutrale Lsg. der Chloride erhalten wird. Die Chloride werden zum Sd. erhitzt u. unter Rühren mit Natriumkakodylat versetzt; zunächst tritt infolge der leichter l. Doppelsalze Lsg. ein. Nach längerem Stehen scheiden sich die normalen Kakodylate aus. Die von den Krystallen befreite Lsg. wird auf gleiche Weise behandelt. Es werden 4 Fraktionen hergestellt: 1. Gelb: enthält mehr Yttrium als das Ausgangsmaterial, 4., erhalten durch Ausfällung des Filtrats von 3. mittels Oxalsäure, gibt bei der Verbrennung ein orangebraunes Oxyd, die salpetersaure Lsg. zeigt Absorptionsbanden des Neodyms, Dysprosioms und Holmiums. Praktisch sind alle Elemente von Lanthan bis Samarium in der letzten Fraktion konz. Dieselbe ist auch reich an Gadolinium und enthält fast das gesamte Terbium. Infolge der Anwesenheit von Neodym läßt es sich nicht sagen, ob eine Trennung zwischen Holmium und Dysprosium erreicht ist. Verss. mit Material, welches hauptsächlich Neodym, Samarium und Gadolinium enthielt, sind angestellt, die Hydroxyde werden mit Kakodylsäure gekocht und die Kakodylate mit W. ausgekocht. Neodym sammelt sich in den leichter l. Anteilen an, fast das gesamte Terbium u. Dysprosium sind in den in k. W. nur wenig l. Anteilen angereichert.

**Doppelsalze.** *Lanthanchloridkakodylat*,  $2\text{La}[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_3 \cdot \text{LaCl}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Krystalle. Lanthankakodylat bildet mit dem Sulfat, Nitrat, Methantrisulfonat u. den Haliden, Doppelsalze. — *Cerchloridkakodylat*,  $2\text{Ce}[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_3 \cdot \text{CeCl}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Weiße, faserige Krystalle. — *Cersulfatkakodylat* besteht wahrscheinlich aus Cersulfat u.  $\frac{1}{2}$  Mol. Cerkakodylat. — *Neodymchloridkakodylat*,  $2\text{Nd}[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_3 \cdot \text{NdCl}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Schwach amethystfarbene Krystalle von faserigem Aussehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 127—32. Februar; Chem. News 107. 75—77. 14/2. Durham, New Hampshire.)

STEINHORST.

**H. Stoltzenberg, Gewinnung von Glutaminsäure- und Betainhydrochlorid aus Melasseschlempe. Mit einer Bemerkung zu Felix Ehrlichs Arbeit.** Durch Einleiten



von HCl in Entzuckerungsschlempe werden die Alkalien und Glutaminsäurehydrochlorid gefällt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2248; C. 1912. II. 911). Aus dem Salzgemenge läßt sich die Glutaminsäure folgendermaßen gewinnen. Man versetzt das zerriebene Gemisch mit absol. A., leitet HCl ein (um das Glutaminsäurehydrochlorid in das II. Esterhydrochlorid zu verwandeln), kocht und saugt nach dem Erkalten ab. Das Filtrat wird im Vakuum zum Sirup eingedampft, in W. aufgenommen, gekocht, filtriert, entfärbt und unter 60° im Vakuum eingedampft. Bei beginnender Krystallisation wird in der Kälte HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrtägigem Stehen hat sich das Glutaminsäurehydrochlorid ausgeschieden; zur Reinigung wird aus W. durch HCl umgefällt; F. bei schnellem Erhitzen 213° (korr.);  $[\alpha]_D^{15} = +26,15^\circ$  (0,2328 g in 15 ccm 10%ig. HCl). SIEGFRIED, SCHUTT erhielten als höchsten Drehungswert  $[\alpha]_D^{20} = +34,89^\circ$ ; die erhaltene Glutaminsäure war also zu beträchtlichem Teile racemisiert. Ausbeute 455,4 g reines Hydrochlorid aus 5 kg Schlempe (D. 1,42). — Aus dem dünnfl. Filtrat der ersten Glutaminsäurefällung erhält man beim Eindampfen im Vakuum Betainhydrochlorid. Auch das Filtrat liefert beim Behandeln mit 10%ig. Phosphorwolframsäure in 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch eine Fällung Betainhydrochlorid.

An seine Ausführungen über die Gewinnung des Betainhydrochlorids aus Melasseschlempe knüpft Vf. einige Bemerkungen über die Mitteilung von F. EHRLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2409; C. 1912. II. 1344). Dem Vf. war das EHRLICHsche Verf. bekannt. Beim Durchschütteln mit A. wird die chemische Natur der Schlempe nicht verändert, wohl aber beim Zusatz von HCl und Sättigen mit HCl-Gas. Betainhydrochlorid wird nämlich in wss. Lsg. durch Einleiten von HCl um ein geringes leichter l., eine Tatsache, auf welcher des Vfs. Verf. beruht. Kocht man Gemische von Alkalichloriden, Glutaminsäurehydrochlorid und Betainhydrochlorid mit A. zwecks Herauslösung des Betains, so wird die Glutaminsäure zum Teil in das II. Esterhydrochlorid übergeführt. Der Alkoholverbrauch bei des Vfs. Verf. ist nicht größer als bei dem EHRLICHschen. — Daß Betain in Rübensäften und Melassen in freier Form vorkommt und mit A. extrahiert werden kann, ist schon seit langem bekannt. Die Phosphorwolframsäurefällung ist vollkommener als die Alkoholextraktion. Vf. erhält nach seinem Verf. eine Ausbeute von 17% reinem Betainhydrochlorid, EHRLICH 12,5—15%. Bezüglich der Daten einer experimentellen Prüfung des EHRLICHschen Verf. sei auf das Original verwiesen. Bei des Vfs. Arbeitsmethode ergeben selbst die eingedampften Mutterlaugen noch ein Prod. von großer Reinheit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 557—66. 22/2. [3/2.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Edward C. Worden, *Formylierte Cellulose*. Nach MILES verliert durch Zusatz von W. oder hydrolysierend wirkenden Agenzien zu einem sonst normales Cellulose-triacetat ergebenden Acetylierungsgemisch die Acetylcellulose nach einer bestimmten Zeit ihre Löslichkeit in Chlf. und erreicht ein Hydratationsstadium, bei welchem sie in einer Reihe von Mitteln l. ist, die normale Acetylcellulose nicht lösen. Bei Übertragung dieses Prozesses auf *Formylcellulose* ließen sich keine positiven Resultate erzielen. — Nach GIRARD aus Filtrierpapier dargestellte Hydrocellulose wurde mit 5 Tln. reiner Ameisensäure verrührt und durch Zusatz von ZnCl<sub>2</sub> u. Erwärmen nicht über 42° formyliert. Das beim Eingießen in W. und sorgfältiges Waschen in 126% Ausbeute erhältliche Prod. gibt bei der Verseifung 27,1% Ameisensäure (für *Cellulosemonoformiat* berechnet 24,22%); weißes, voluminöses, amorphes, geruchloses Pulver, unl. in W., A., Amylalkohol, Essigester, Amylacetat, l. zu 4% in Acetylentetrachlorid bei 45°, ll. in Ameisensäure, l. zu 18% in Eg. in 45°, zu 45% in Pyridin bei Zimmertemp., anscheinend unter Zers. Ferner lösen bei Zimmertemp. Glycerin 1,3%, Acetin 3,7%, Chinolin 4,8%, Collodin 3,9%, Pentachloräthan

1,1%, Tetrachloräthan 5,3%, Dichloräthylen 1,1%, Epichlorhydrin 2,2%; aus keiner dieser Lsgg. konnten dünne und elastische Films erhalten werden. Der gelöste Teil hat unter allen Umständen denselben Ameisensäuregehalt wie der ungelöste, so daß also keine Fraktionierung durch den Lösungsvorgang stattfindet. — Setzt man, wie oben bei Acetylcellulose, zu dem Formylierungsgemisch verschiedene Mengen W. und fällt nach bestimmter Zeit durch Eingießen in W., so erhält man Prodd., die sich physikalisch nicht von der ohne vorherigen Wasserzusatz gefällten Formylcellulose unterscheiden; höheren Temp. ausgesetzt oder mit W. in längerer Berührung gewesene Prodd. fühlten sich etwas weicher an. Lösungsverss. mit Tetrachloräthan, Chlf. und Aceton ergaben, daß die Löslichkeit mit der Menge des zwecks Hydratation zugesetzten W. und der Dauer der Einw. ansteigt, doch sind die Differenzen nicht bestimmt u. regelmäßig genug, um sichere Schlüsse zuzulassen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1064—68. 30/11. [4/11.\*] 1912.) HÖHN.

R. Stollé, *Über die Einwirkung von Natriumhypobromit auf Semicarbazid (zur Abhandlung F. W. Linch)*. (S. 100.) Semicarbazidchlorhydrat liefert mit NaOBr unter den angeführten Bedingungen *Hydrazidicarbonamid*, das als *p-Urazin* von einer nicht mehr gültigen Formel angesehen wurde. Hydrazidicarbonamid wird durch h. wss. Chromsäure zu Azodicarbonamid (THIELE, LIEBIGS Ann. 271. 229) oxydiert, während Amidourazol (*p-Urazin*) durch  $\text{CrO}_3$  unter lebhafter Gasentw. zers. wird (vergl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 273; C. 1912. I. 900). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 260. 8/2. [23/1.] Heidelberg. Univ. Chem. Inst.) FRANZ.

Fréd. Swarts, *Über die Bildungswärme einiger organischer Fluorverbindungen*. IV. Mitteilung. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 59—89. 1/2. — C. 1912. II. 1964.) HENLE.

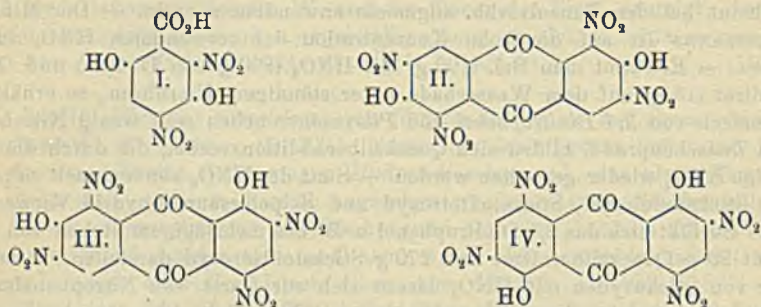
R. G. Van Name und Carlton H. Maryott, *Über den Mechanismus der Chlorierung des Benzols in der elektrolytischen Zelle*. Die Elektrolyse von Benzol in einer Lsg. von Lithiumchlorid in Eisessig ergab chlorierte Benzole, und zwar Additions- und Substitutionsprodd. (die letzteren im Überschuß). Wahrscheinlich liegt keine elektrolytische (anodische) Chlorierung vor, sondern eine sekundäre Rk. Hierfür spricht u. a. die Tatsache, daß zwischen Stromdichte und Ausbeute keine offensichtliche Beziehung existiert. Auch ohne Elektrolyse wird Benzol in derselben Lsg. chloriert, wenn man einen Cl-Strom im Dunkeln durch das Gemisch leitet. Es entstehen Additions- und Substitutionsprodd., deren Mengenverhältnisse je nach den Versuchsbedingungen variieren. Durch die Zugabe des Benzols zu der Eisessig-LiCl-Lsg. während der Elektrolyse wird das Anodenpotential um einen Betrag erhöht, der annähernd gleich dem Betrage ist, um den das Anodenpotential durch Zugabe des gleichen Betrages Tetrachlorkohlenstoff erhöht wird. Dies deutet darauf hin, daß Benzol gegenüber dem Chlor kein oder nur ein geringes Depolarisationsvermögen besitzt. Phenol bewirkt, unter ähnlichen Bedingungen zugegeben, eine entschiedene Herabsetzung des Anodenpotentials. Wird das Benzol in dem mit Chlor gesättigten Medium aufgelöst, so wird die unter diesen Umständen vor sich gehende Chlorierung durch gleichzeitige Elektrolyse nicht merklich beschleunigt; unter den hierbei angewandten Bedingungen war die Stromausbeute jedenfalls kleiner als 100%. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 153—70. Februar. YALE Univ. Kent. Chem. Lab.) BUGGE.

R. Wolfenstein und O. Böters, *Über die katalytische Wirkung des Quecksilbers bei Nitrierungen*. Verss. von HOLDERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1250; C. 1906. I. 1821) haben gezeigt, daß auf die Nitrierung des Toluols und Nitrobenzols ein Quecksilberzusatz ohne Einfluß ist. Wie nun die Vf. gefunden,

entstehen bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Benzol in Ggw. von Quecksilbernitrat Nitrophenole, und zwar vorzugsweise Di- und Trinitrophenole. Dieser Reaktionsverlauf ist abhängig von der Konzentration der angewandten S.; hochkonzentrierte Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure geben bei der Einw. auf Bzl. in Ggw. von Hg nur Nitrobzl.; bei entsprechender Verdünnung der Säure beginnt die B. von Nitrobzl. abzunehmen, u. die B. von Nitrophenol überwiegt oder findet fast allein statt. Die Rk. besteht in einer Oxydation und einer Nitrierung, von denen die erstere der zweiten vorangeht. Dies ergibt sich daraus, daß Nitrobzl. bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  in Ggw. von Hg unter den verschiedensten Bedingungen kein Nitrophenol gibt, sondern unverändert bleibt oder in Dinitrobzl. übergeht. Die Rk. scheint bei den Benzolverbb. allgemein anwendbar zu sein. — Der Mißerfolg HOLDERMANN'S ist auf die hohe Konzentration der verwendeten  $\text{HNO}_3$  zurückzuführen. — Erwärmt man Bzl. (100 g) mit  $\text{HNO}_3$  (800 g von D. 1,31) und Quecksilbernitrat (15 g) auf dem Wasserbade unter ständigem Umrühren, so erhält man ein Gemisch von 2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure neben sehr wenig Nitrobenzol. — Als Zwischenprodd. bilden sich Quecksilberadditionsverb., die durch die überschüssige  $\text{HNO}_3$  wieder gespalten werden. — Statt der  $\text{HNO}_3$  können auch salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd und Salpetersäureanhydrid Verwendung finden. So läßt sich das 2,4-Dinitrophenol z. B. bei mehrtägigem Stehen von 120 g Bzl. mit 20 g Quecksilbernitrat und 270 g Stickstofftetroxyd darstellen. Auch Gemische von Stickoxyden mit  $\text{HNO}_3$  lassen sich zur Darst. von Nitrophenolen verwenden. So entsteht das Dinitrophenol aus 120 g Bzl., 10 g Quecksilbernitrat, 500 g 50%ig.  $\text{HNO}_3$  und 50 g Stickstoffdioxyd. Die Rk. ermöglicht die Darst. von Nitrophenolen direkt aus den aromatischen KW-stoffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 586—89. 22/2. [10/2.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

**R. Wolfenstein und W. Paar, Über Nitrierung der Benzoesäure in Gegenwart von Quecksilber.** Während die Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Benzoesäure zu den Nitrobenzoesäuren führt, liefert diese Rk. in Ggw. von Hg und seinen Verb. eine Trinitrooxybenzoesäure. Diese geht beim Erhitzen unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in Pikrinsäure über und ist daher als 2,4,6-Trinitro-3-oxybenzoesäure (I.) aufzufassen. In der Literatur sind zwei verschiedene Trinitrooxybenzoesäuren beschrieben. Die eine wurde von GRIESZ (LIEBIG'S Ann. 117. 30; C. 61. 309) durch Nitrieren von m-Diazobenzaminobenzoensäuren und von BEILSTEIN und GEITNER (LIEBIG'S Ann. 139. 12) aus m-Aminobenzoensäure mittels rauchender  $\text{HNO}_3$  erhalten. Die zweite S. gewann SCHARDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1491) bei der Nitrierung des Anthraflavons. Die Vf. haben die Verss. von BEILSTEIN u. GEITNER wiederholt und festgestellt, daß die hierbei entstehende S. identisch mit der S. der Vf. ist. Daß nach dem Verf. von GRIESZ die 2,4,6-Trinitrooxybenzoesäure entsteht, ist bereits von LÉGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1128; 153. 114; C. 1911. I. 489; II. 957) nachgewiesen worden. Zur Nachprüfung der Angaben von SCHARDINGER wurden die Anthraflavinsäure u. das m-Benzdioxyanthrachinon, d. h. die Bestandteile des früher für einheitlich gehaltenen Anthraflavons, auf ihr Verhalten gegen  $\text{HNO}_3$  untersucht. Hierbei geht die Anthraflavinsäure zunächst in die Tetranitroanthraflavinsäure (II.) über, die sich durch weitere Einw. von  $\text{HNO}_3$  in die 2,4,6-Trinitro-3-oxybenzoesäure überführen läßt. Das m-Benzdioxyanthrachinon gibt bei der Nitrierung das Tetranitro-m-benzdioxyanthrachinon (III.), das sich weiter zu der 2,4,6-Trinitro-3-oxybenzoesäure abbauen läßt. — Bei der Nitrierung des Anthraflavons erhielt LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 188; C. 79. 279) eine Tetranitroverb.; da auch diese Verb. sich quantitativ in die 2,4,6-Trinitrooxybenzoesäure überführen läßt, so kommt ihr die Formel IV. zu. — Auch bei der direkten Nitrierung von m-Oxybenzoesäure entsteht die 2,4,6-Trinitrooxybenzoesäure.

2,4,6-Trinitro-3-oxybenzoesäure (I). Beim Erwärmen von Benzoesäure mit Quecksilbernitrat u.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,35) auf  $105^\circ$  neben m-Nitrobenzoesäure oder beim Eintragen von m-Aminobenzoesäure, bezw. m-Oxybenzoesäure in  $\text{HNO}_3$  (1,52) und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade. Gelbe Krystalle mit 1 Mol. W. (aus  $\text{HNO}_3$ ), F.  $180^\circ$ . Geht beim Erhitzen auf  $195^\circ$  in Pikrinsäure über. — Die Salze sind alle in W. ll. und explodieren beim Erhitzen. —  $\text{Na}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadeln. —  $\text{K}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Eigenschaften wie das Na-Salz. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadeln. —  $\text{Ag}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Orangefelbe Krystalle. —  $\text{Cu} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Nadeln. — Tetranitroanthraflavinsäure (II). Beim Kochen von Anthraflavinsäure mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4). Krystalle.



Gibt beim Kochen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) die 2,4,6-Trinitrooxybenzoesäure. — Tetranitro-m-benzdioxyanthrachinon. Beim Kochen des m-Benzdioxyanthrachinons mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4). Krystalle. Gibt beim Erwärmen mit rauchender  $\text{HNO}_3$  die 2,4,6-Trinitrooxybenzoesäure. — Tetranitroanthrarufin (IV.). Aus Anthrarufin mittels rauchender  $\text{HNO}_3$ . Die Überführung dieser Verb. in die Trinitrooxybenzoesäure erfolgt schwieriger als bei den Isomeren; sie verlangt  $2\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit einem großen Überschuß von rauchender  $\text{HNO}_3$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 589—99. 22/2. [10/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

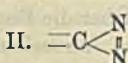
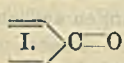
J. J. Blanksma, *Derivate des p-Xylols*. Durch Reduktion von 2,3-Dinitro-p-xylol,  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NO}_2)_2^{2,3}$ , mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  in alkoh. Lsg. erhält man 2-Amino-1,4-xylol-3-sulfosäure,  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NH}_2)^2(\text{SO}_3\text{H})^3$ . — Mit 2,6-Dinitro-p-xylol bildet 2,3-Dinitro-p-xylol eine bei  $96,2^\circ$  erstarrende Additionsverbindung von der Zus.  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NO}_2)_2^{2,3} + \text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NO}_2)_2^{2,6}$ . — Durch Reduktion von 2,5-Dinitro-p-xylol mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  erhält man 2-Amino-5-nitro-p-xylol, F.  $142^\circ$ . Diazotiert man diese Verb. und behandelt mit HBr und CuBr, so entsteht 2-Brom-5-nitro-p-xylol,  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}\text{Br}^2(\text{NO}_2)^5$ , farblose Krystalle aus verd. A., F.  $70^\circ$ , unl. in W., ll. in sd. A. Reduziert man letztgenannten Körper mit Fe-Pulver und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so resultiert 2-Brom-5-amino-p-xylol,  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}\text{Br}^2(\text{NH}_2)^5$ , farblose Krystalle, F.  $96^\circ$ , ll. in A., Ä., wl. in k. W. — Acetylderivat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONBr}$ , farblose Krystalle, F.  $180^\circ$ , wl. in Ä., W., ll. in sd. A.; auch durch Bromieren von 2-Acetamino-p-xylol in Eisessiglg. zu erhalten. — Diazotiert man 2-Brom-5-amino-p-xylol und behandelt mit HBr und CuBr, so erhält man 2,5-Dibrom-p-xylol,  $\text{C}_8\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}\text{Br}_2^{2,5}$ , F.  $75^\circ$ . — Löst man 2-Amino-5-nitro-p-xylol in Eg. und versetzt mit 1 Mol. Br, so entsteht 2-Amino-3-brom-5-nitro-p-xylol,  $\text{C}_8\text{H}(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NH}_2)^2\text{Br}^3(\text{NO}_2)^5$ , hellgelbe Krystalle aus A., F.  $125^\circ$ . — Acetylderivat, farblose Krystalle, F.  $208^\circ$ , zl. in Ä., ll. in sd. A. — Durch Diazotieren von 2-Amino-3-brom-5-nitro-p-xylol und Behandlung mit CuBr erhält man 2,3-Dibrom-5-nitro-p-xylol,  $\text{C}_8\text{H}(\text{CH}_3)_2^{1,4}\text{Br}_2^{2,3}(\text{NO}_2)^5$ , farblose Krystalle aus verd. A., F.  $99^\circ$ , ll. in Ä., Bzl.

Die Bromierung von p-Xylidin in Eisessiglg. ergibt 2-Amino-3,5-dibrom-

*p*-xylo!,  $C_6H(CH_2)_2^{1,4}(NH_2)^2Br_2^{3,5}$ , F. 65°. — Durch Diazotierung dieser Verb. in schwefelsaurer Lsg. und Eingießen des Prod. in sd. A. erhält man *2,6-Dibrom-p-xylo!*,  $C_6H_2(CH_2)_2^{1,4}Br_2^{2,6}$ , farblose Blättchen aus A., F. 32°, ll. in Ä., Bzl., wl. in k. A. Die Nitrierung des *2,6-Dibrom-p-xylo!* mit  $HNO_3 + H_2SO_4$  ergibt *2,6-Dibrom-3,5-dinitro-p-xylo!*,  $C_6(CH_2)_2^{1,4}Br_2^{2,6}(NO_2)_4^{3,5}$ , farblose Krystalle, F. 190°, wl. in A., Ä., l. in Bzl. — Durch Acetylierung von *2-Amino-3,5-dibrom-p-xylo!* erhält man *2-Acetamino-3,5-dibrom-p-xylo!*, farblose Krystalle, F. 192° — nicht 165°, wie früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 362; C. 1907. I. 463) angegeben —, ll. in Bzl., sd. A. Die Nitrierung dieses Körpers mit  $HNO_3 + H_2SO_4$  ergibt *2-Acetamino-3,5-dibrom-6-nitro-p-xylo!*,  $C_6(CH_2)_2^{1,4}(NH \cdot CO \cdot CH_3)^2Br_2^{3,5}(NO_2)^6$ , farblose Krystalle, F. 256°, l. in sd. A.; durch Verseifung dieser Acetylverb. oder durch Bromierung von *2-Amino-6-nitro-p-xylo!* in Eisessiglg. erhält man *2-Amino-3,5-dibrom-6-nitro-p-xylo!*,  $C_6(CH_2)_2^{1,4}(NH_2)^2Br_2^{3,5}(NO_2)^6$ , gelbe Krystalle aus A., F. 176°, ll. in Ä., sd. A. Diazotiert man letztgenannte Verb. in schwefelsaurer Lsg. u. gießt das Prod. in sd. A., so entsteht *2-Nitro-3,5-dibrom-p-xylo!*,  $C_6H(CH_2)_2^{1,4}(NO_2)^2Br_2^{3,5}$ , farblose Krystalle aus A., F. 83°, ll. in Bzl., sd. A.; eine Verb., die bei der Nitrierung mit  $HNO_3 + H_2SO_4$  das obengenannte *2,6-Dibrom-3,5-dinitro-p-xylo!* vom F. 190° liefert. — Durch Diazotieren von *2-Amino-6-nitro-p-xylo!* und Behandlung mit CuBr erhält man *2-Brom-6-nitro-p-xylo!*,  $C_6H_2(CH_2)_2^{1,4}Br^2(NO_2)^6$ , hellgelbe Krystalle aus verd. A., F. 38°, ll. in Ä., Bzl. (Chemisch Weekblad 10. 136—41. 15/2. Amsterdam.)

HENLE.

A. Hantzsch und J. Lifschitz, *Über J. C. Cains „Interpretation optischer Untersuchungen über Diazoverbindungen“*. (Vgl. CAIN, S. 614.) Will man Chinondiazide und Diazoniumsalze vergleichen, so müssen hierfür die beiden nächst verwandten Stoffe gewählt werden, in diesem Falle *p-Chinondiazid* und das durch Addition von HCl aus ihm hervorgehende *p-Oxydiazoniumchlorid*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl$ . Letzterer Körper liefert bei der optischen Unters. eine Kurve, die von denen der übrigen Benzoldiazoniumsalze nicht wesentlich verschieden ist, wohl aber von der des *p-Chinondiazids*. Auch *p-Methoxydiazoniumsalz* gibt eine andere Kurve als dieses. Das Diazoniumsalz aus *p-Aminodiphenylamin*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2X$ , liefert durch Entziehung von HCl Chinonphenylimiddiazid,  $C_6H_5N : C_6H_4 : N_2$ , dessen Spektrum dem des Chinondiazids,  $O : C_6H_4 : N_2$ , sehr ähnlich ist, woraus natürlich folgt, daß es dem des zugehörigen Diazoniumsalzes nicht ähnlich ist. Von einer großen optischen Analogie zwischen Chinondiaziden und Diazoniumsalzen kann demnach nicht die Rede sein. — Zudem ist es nicht zulässig, Naphthalin- und Benzolderivate direkt in dieser Weise zu vergleichen. Hätte CAIN Benzoldiazoniumchlorid oder *p-Oxydiazoniumchlorid* spektroskopisch mit Chinondiazid verglichen, so würde sich eine sehr starke optische Differenz gezeigt haben. Man kann die beiden Spektren auch nicht als sehr ähnlich bezeichnen; denn das Benzolderivat Chinondiazid absorbiert im sichtbaren Spektralgebiet um eine Zehnerpotenz intensiver als das Naphthalindiazoniumsalz. Diese Erscheinung ist veranlaßt durch das



Auftreten eines neuen Chromophors (I.), dessen optischer Effekt sich dem der Gruppe (II.) superponiert. Aber auch im Charakter sind die beiden

Spektren verschieden. Das Diazoniumband ähnelt ungemein dem des  $\alpha$ -Naphthylamins, dasjenige des Chinondiazids den Bändern von Farbstoffen der Chinon- und Chinoniminreihe. Gegen die Theorie von CAIN spricht die sehr große optische Ähnlichkeit der isomeren Diazocyanide u. Diazosulfonate; sie können daher nicht strukturisomer, sondern nur stereoisomer sein. Die CAINsche Formulierung der Diazokörper findet also in ihrem optischen Verhalten ebensowenig eine Stütze wie in ihrem chemischen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 414—16. 22/2. [1/2].) JOST.

P. Carré, *Über die Phenylstibine*. In der Absicht, das Monophenylstibinchlorid,  $C_6H_5SbCl_2$ , und Diphenylstibinchlorid,  $(C_6H_5)_2SbCl$ , darzustellen, ließ Vf. 1, bezw. 2 Mol.  $C_6H_5MgBr$  auf eine äth. Lsg. von  $SbCl_3$  einwirken, erhielt aber in der Hauptsache *Triphenylstibin* neben geringen Mengen der erwarteten Verb. Um das entstandene Gemisch von Chloriden u. Bromiden des Mono- u. Diphenylstibins in Chloride zu verwandeln und diese vom Triphenylstibin zu trennen, muß man das Reaktionsgemisch mit Sodalsg. behandeln, wobei die korrespondierenden Oxyde  $C_6H_5SbO$  und  $[(C_6H_5)_2Sb]_2O$  entstehen, die durch Waschen mit Ä. vom Triphenylstibin befreit werden. Durch Behandeln der in Ä. unl. Oxyde mit k. verd. HCl werden die beiden Chloride regeneriert, die sich durch fraktionierte Dest. im Vakuum nicht trennen lassen, sondern hierbei in  $SbCl_3$  und Triphenylstibin zerfallen. Diese Neigung zur B. von Triphenylstibin macht sich bereits bei gewöhnlicher Temp. bemerkbar, wenn man das obige Gemisch von Mono- und Diphenylstibinchlorid mit HCl behandelt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 102—4. 5/2.)

DÜSTERBEHN.

R. Wolfenstein und J. Zeltner, *Zur Darstellung der Acetylsalicylsäureester*. Bei der Einw. von A. auf Acetylsalicylsäurechlorid erhält man keinen Acetylsalicylsäureäthylester, sondern ein Gemisch von Salicylsäureäthylester, Essigester, freier Salicylsäure und Salicylsäureanhydriden. Die B. dieser Verb. ist in der Weise zu erklären, daß zunächst der Äthylester entsteht, der aber durch die gleichzeitig gebildete Salzsäure gespalten wird. Läßt man die Rk. in Ggw. eines salzsäurebindenden Mittels, wie  $BaCO_3$ , Chinolin etc., vor sich gehen, so werden alle Nebenrkk. vermieden. So wird der *Acetylsalicylsäureäthylester* durch Eintragen von A. in ein gekühltes Gemisch von Acetylsalicylsäurechlorid und Chinolin erhalten. — Der Zusatz der salzsäurebindenden Mittel steht in keinem Zusammenhang mit der EINHORNschen Rk. der Esterbildung. Bei der EINHORNschen Rk. werden die Basen zur Erleichterung der Esterbildung hinzugefügt; hier aber wird, auch ohne Zusatz säurebindender Mittel, der Alkohol zur Esterbildung vollständig verbraucht, und der Zusatz der Basen geschieht nur, um den fertig gebildeten Ester vor weiteren Zerss. zu schützen. — *Acetylsalicylsäure-[trichlorisopropyl]-ester*,  $C_{12}H_{11}O_4Cl_3$ . Aus Acetylsalicylsäurechlorid u. sekundärem Trichlorisopropylalkohol in Ggw. von Dimethylanilin in Bzl. auf dem Wasserbade. Krystalle aus verd. A., schm. bei ca.  $65^\circ$ , zers. sich beim Destillieren unter B. von Salicylsäureanhydriden. Der Ester wird bisweilen in öligem, anscheinend überschmolzenem Zustand erhalten und ist dann auf keine Weise in kristallinischen Zustand überzuführen. — *Acetylsalicylsäure-[trichlor-tert.-butyl]-ester*,  $C_{13}H_{13}O_4Cl_3$ . Aus Acetylsalicylsäurechlorid und tert. Trichlorbutylalkohol in Ggw. von  $BaCO_3$  bei  $140^\circ$ . Schmilzt bei  $55-57^\circ$  nach vorherigem Sintern, sd. bei  $180^\circ$  bei 16 mm nicht ganz unz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 582—86. 22/2. [10/2.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

W. A. Roth und R. Stoermer, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an aromatischen stereoisomeren Säuren*. I. Bei stereoisomeren SS. zeigt fast ausnahmslos die labile Form die größere Dissoziationskonstante. Über die Beziehungen zwischen Dissoziationskonstante und Verbrennungswärme bei stereoisomeren Paaren ist bisher nicht viel bekannt. Die Messungen der vorliegenden Arbeit haben nun auch für Stereoisomere einen völligen Parallelismus zwischen Verbrennungswärme und Dissoziationskonstante ergeben, so daß bis auf einige halogenhaltige SS., deren thermisches, elektrisches und auch optisches Verhalten noch nicht aufgeklärt ist, der Satz gilt: Die infolge von (einfacher oder mehrfacher) Konjugation oder infolge ihrer räumlichen Lagerung stabileren SS. haben die kleineren Verbrennungswärmen und die kleineren Dissoziationskonstanten als die labilen Isomeren. Es wurden außer den FF. die Verbrennungswärmen, die Dissoziationskonstanten und die

Löslichkeiten in W. von 25° bestimmt. Ferner wurden drei fl. Ester optisch untersucht.

Experimentelles. Die Verbrennungswärmen sind im Original sowohl für konstantes Volumen, als auch für konstanten Druck angegeben. Die im vorliegenden Referat wiedergegebenen Werte sind diejenigen pro Mol. bei konstantem Druck. *Zimtsäure*,  $C_9H_8O_2$ . F. 132—133°, Verbrennungswärme 1041,4 kg-Cal. — *Allozimtsäure*,  $C_9H_8O_2$ . F. 58°, Verbrennungswärme 1048,1 kg-Cal. — *Methylcumarsäure*,  $C_{10}H_{10}O_3$ . F. 182—183°, Verbrennungswärme 1162,4 kg-Cal. — *Äthylcumarsäure*,  $C_{10}H_{10}O_3$ . F. 91—92°, Verbrennungswärme 1168,6 kg-Cal. — *Äthylcumarsäure*,  $C_{11}H_{12}O_3$ . F. 133—134°, Verbrennungswärme 1317,9 kg-Cal. — *Äthylcumarsäure*,  $C_{11}H_{12}O_3$ . F. 101—102°, Verbrennungswärme 1324,4 kg-Cal. — *Propylcumarsäure*,  $C_{12}H_{14}O_3$ . F. 105—106°, Verbrennungswärme 1472,0 kg-Cal. — *Propylcumarsäure*,  $C_{12}H_{14}O_3$ . F. 83—84°, Verbrennungswärme 1477,9 kg-Cal. — *Butylcumarsäure*,  $C_{13}H_{16}O_3$ . F. 89—90°, Verbrennungswärme 1632,4 kg-Cal. — *Butylcumarsäure*,  $C_{13}H_{16}O_3$ . F. 53—54°, Verbrennungswärme 1638,8 kg-Cal. — *i-Amylcumarsäure*,  $C_{14}H_{18}O_3$ . F. 79—79,5°, Verbrennungswärme 1791,5 kg-Cal. — *i-Amylcumarsäure*,  $C_{14}H_{18}O_3$ . F. 80—80,5°, Verbrennungswärme 1793,1 kg-Cal. — *Acetylcumarsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4$ . F. 154—155°, Verbrennungswärme 1209,0 kg-Cal. — *Acetylcumarsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4$ . F. 85°, Verbrennungswärme 1213,1 kg-Cal.

*p-Oxyzimtsäure*,  $C_9H_8O_3$ . F. 206°, Verbrennungswärme 992,4 kg-Cal. — *Allo-p-oxyzimtsäure*,  $C_9H_8O_3$ . F. 126—127°, Verbrennungswärme 997,5 kg-Cal. — *p-Methoxyzimtsäure*,  $C_{10}H_{10}O_3$  (fl. Krystalle). F. 170°, Klärpunkt 185°, Verbrennungswärme 1164,2 kg-Cal. — *Allo-p-Methoxyzimtsäure*,  $C_{10}H_{10}O_3$ . F. 66°, Verbrennungswärme 1173,6 kg-Cal. — *Piperonylacrylsäure*,  $C_{10}H_8O_4$ . F. 238°, Verbrennungswärme 1068,8 kg-Cal. — *Allo-piperonylacrylsäure*,  $C_{10}H_8O_4$ . F. 99—100°, Verbrennungswärme 1077,8 kg-Cal. — *Äthylcumarsäuremethylester*,  $C_{12}H_{14}O_3$ . Kp. 306—307°, Verbrennungswärme 1491,8 kg-Cal. — *Äthylcumarsäuremethylester*,  $C_{12}H_{14}O_3$ . Kp. 288,5—289,5°, Verbrennungswärme 1496,5 kg-Cal. — *Methylcumarsäureäthylester*,  $C_{12}H_{14}O_3$ . Kp. 291—292,5°, Verbrennungswärme 1495,7 kg-Cal.

*Zimtsäure*,  $C_9H_8O_2$ .  $K = 3,81 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 270 l W. — *Allozimtsäure*,  $C_9H_8O_2$ .  $K = 14,10 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 15,8 l W. — *Methylcumarsäure*,  $C_{10}H_{10}O_3$ .  $K = 2,07 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 2120 l W. — *Methylcumarsäure*,  $C_{10}H_{10}O_3$ .  $K = 5,40 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in < 250 l W. — *Äthylcumarsäure*,  $C_{11}H_{12}O_3$ .  $K = 2,12 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 2110 l W. — *Äthylcumarsäure*,  $C_{11}H_{12}O_3$ .  $K = 4,54 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 333 l W. — *i-Amylcumarsäure*,  $C_{14}H_{18}O_3$ .  $K = 1,4 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 11900 l W. — *i-Amylcumarsäure*,  $C_{14}H_{18}O_3$ .  $K = 4,24 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 2070 l W. — *Acetylcumarsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4$ .  $K = 5,0 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 1430 l W. — *Acetylcumarsäure*,  $C_{11}H_{10}O_4$ .  $K = \text{ca. } 11 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 180 l W. — *p-Oxyzimtsäure*,  $C_9H_8O_3$ .  $K = 2,34 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 125,5 l W. — *Allo-p-oxyzimtsäure*,  $C_9H_8O_3$ .  $K = 8,44 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 41,6 l W. — *p-Methoxyzimtsäure*,  $C_{10}H_{10}O_3$ .  $K = 2,10 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 2500 l W. — *Allo-p-methoxyzimtsäure*,  $C_{10}H_{10}O_3$ .  $K = 9,29 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in 90,6 l W. — *Piperonylacrylsäure*,  $C_{10}H_8O_4$ .  $K = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in ca. 7000 l W. — *Allo-piperonylacrylsäure*,  $C_{10}H_8O_4$ .  $K = 10,97 \cdot 10^{-5}$ ; l. bei 25°: 1 g-Mol. in < 400 l W.

Bei den Verbrennungswärmen finden die Vf. für den Ersatz eines Wasserstoffs durch  $OCH_3$  die Differenz 122,8, durch  $OC_2H_5$  276,4. Die fl. Methylester der festen, einbasischen, aromatischen SS. haben eine um 172,1 oder 173,9 kg-Cal. größere Verbrennungswärme als die freien festen SS.; die Äthylester um 327 kg-Cal. Für den Wärmewert von  $CH_2$  haben die Vf. ziemlich große Schwankungen gefunden. Der Mittelwert beträgt in der trans-Reihe 157,3, in der cis-Reihe 156,3.

Bezüglich der Dissoziationskonstanten hat sich ergeben, daß die Wrkg. der Substitutionen in den Zimtsäurereihen, namentlich in der trans-Reihe, verhältnismäßig gering ist, weit geringer als in der Benzoesäurereihe. Bei der Cumarsäure wirkt das sehr entfernt stehende Hydroxyl überhaupt nicht mehr. Bei den Methyläthersäuren, bei denen an sich eine starke Abschwächung gegenüber den nicht substituierten SS. zu beobachten ist, wirkt bei der cis-Form die Nähe des Methoxyls wieder wesentlich stärker acidifizierend. Ganz Analoges gilt für die Parareihe, wo auffälligerweise die Wrkg. des Methoxyls noch stärker in die Erscheinung tritt als in der Orthoreihe. Man kann auf Grund der experimentellen Befunde sagen: Bildet eine von zwei stereoisomeren SS. ein unl. Anilinsalz, so liegt ihre Dissoziationskonstante oberhalb von  $5,4 \cdot 10^{-15}$ , wahrscheinlich bei mindestens  $8-9 \cdot 10^{-15}$ . In einem eigentümlichen Verhältnis stehen die Dissoziationskonstanten zweier stereoisomerer SS. zu dem Betrage der Maximalumlagerung, der bei der ultravioletten Belichtung der stabilen Form erreichbar ist. Je kleiner das Verhältnis der Dissoziationskonstanten ist, um so größer ist der Betrag der Umlagerung. Ähnliche, wenn auch nicht so deutliche Beziehungen scheinen sich zwischen dem Betrag der maximalen Umlagerung und der Verbrennungswärme wiederzufinden.

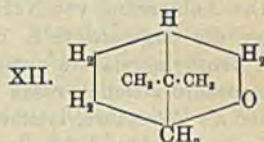
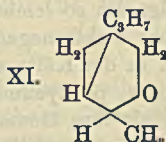
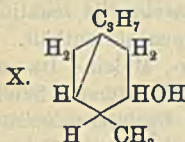
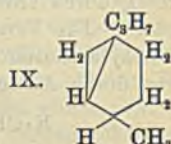
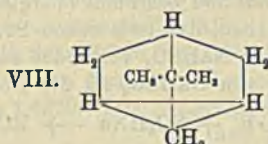
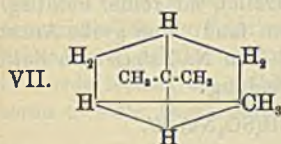
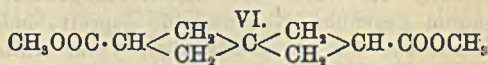
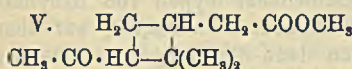
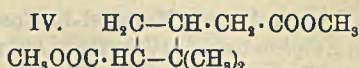
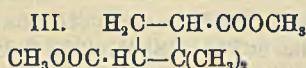
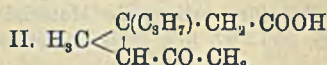
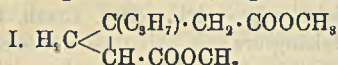
Folgende drei Ester wurden optisch untersucht: *Äthylcumarsäuremethylester*,  $C_{12}H_{14}O_3$ .  $D^{18,75}_D$  1,0998,  $n_D^{18,75} = 1,57188$ ,  $E_\Sigma$  für  $D + 2,33$ , für  $F-C + 139\%$ , für  $G'-C + 162\%$ . — *Äthylcumarinsäuremethylester*,  $C_{12}H_{14}O_3$ .  $D^{16,45}_D$  1,0981,  $n_D = 1,55431$ ,  $E_\Sigma$  für  $D + 1,62$ , für  $F-C + 91\%$ . — *Methylcumarinsäureäthylester*,  $C_{12}H_{14}O_3$ .  $D^{16,7}_D$  1,1016,  $n_D = 1,55399$ ,  $E_\Sigma$  für  $D + 1,51$ , für  $F-C + 88\%$ . Die Unterschiede zwischen den trans- und cis-Verbb. sind also bei den Oxalkylsäuren noch erheblich größer als bei der nichtsubstituierten S. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 260—80. 8/2. 1913. [31/12. 1912.] Greifswald und Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. A. Roth und G. J. Östling, *Thermochemische Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. Die Vf. haben die Verbrennungswärmen für eine große Reihe von Verbb. mit gesättigten Ringen bestimmt. Alle Zahlen enthalten den Umrechnungsfaktor von JOULES in Calorien, da die Eichung der Apparatur letzten Endes auf elektrische Messungen zurückgeht. Als mechanisches Wärmeäquivalent ist die Zahl 4,189 benutzt worden. Die Verbrennungswärmen sind im Original sowohl für konstantes Volumen als auch für konstanten Druck angegeben. Die im vorliegenden Referat wiedergegebenen Werte sind diejenigen pro Mol. bei konstantem Druck.

*Trimethylen- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäuredimethylester*,  $C_7H_{10}O_4$ . Fl. Kp.<sub>764</sub> 198°. Verbrennungswärme 827,7 kg-Cal. — *Trimethylen-carbonsäure*,  $C_4H_6O_2$ . F.  $+9-10^\circ$ . Kp.<sub>760</sub> 183°. Verbrennungswärme 479,7 kg-Cal. — *Tetramethylen-carbonsäureäthylester*,  $C_7H_{12}O_3$ . Kp.<sub>750</sub> 151°. Verbrennungswärme 966,0 kg-Cal. — *Tetramethylen-carbonsäure*,  $C_6H_8O_2$ . F.  $-6^\circ$ . Kp.<sub>766</sub> 195—195,6°. Verbrennungswärme 641,6 kg-Cal. — *Tetramethylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäuredimethylester*,  $C_8H_{12}O_4$ . Fl. Kp.<sub>30</sub> 114—114,5°. Verbrennungswärme 984,5 kg-Cal. — *Pentamethylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäuredimethylester*,  $C_9H_{14}O_4$ . Fl. Kp.<sub>17</sub> 118,5—119°. Verbrennungswärme 1117,7 kg-Cal. —  *$\alpha$ -Tanacetondicarbonsäuredimethylester*,  $C_{11}H_{18}O_4$  (I). Fl. Kp.<sub>12</sub> 126—127°. Verbrennungswärme 1452,9 kg-Cal. —  *$\alpha$ -Tanacetonketocarbonsäure*,  $C_{10}H_{16}O_3$  (II). F. 78°. Verbrennungswärme 1328,7 kg-Cal. — *cis-Norpinsäuremethylester*,  $C_{10}H_{16}O_4$  (III). Fl. Kp.<sub>11</sub> 113°. Kp.<sub>760</sub> 229°. Verbrennungswärme 1288,8 kg-Cal. — *Pinsäuredimethylester*,  $C_{11}H_{18}O_4$  (IV). Fl. Kp.<sub>11</sub> 125,4—126°. Verbrennungswärme 1441,6 kg-Cal. — *Pinonsäuremethylester*,  $C_{11}H_{18}O_3$  (V). Fl. Kp.<sub>11</sub> 127,6—128°. Kp.<sub>765</sub> 254—255°. Verbrennungswärme 1478,8 kg-Cal. — *Spiroheptandicarbonsäuredimethylester*,  $C_{11}H_{16}O_4$  (VI). Fl. Kp.<sub>18</sub> 149°. Verbrennungswärme 1409,1 kg-Cal. — *Cyclofenchen ( $\beta$ -Pi-*



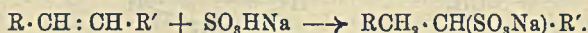
nolen),  $C_{10}H_{16}$  (VII.). Fl. Kp.<sub>760</sub> 143,6—143,9°. Verbrennungswärme 1471,1 kg-Cal. — *Cyclen* (*Tricyclen*),  $C_{10}H_{16}$  (VIII.). F. 62,5—68°. Kp.<sub>740</sub> 152°. Verbrennungswärme 1469,1 kg-Cal. — *Thujan*,  $C_{10}H_{18}$  (IX.). Fl. Kp.<sub>755</sub> 156,2—156,8° Verbrennungswärme 1503,6 kg-Cal. — *Thujylalkohol*,  $C_{10}H_{18}O$  (X.). Fl. Kp.<sub>758</sub> 209,8 bis 210,1°. Verbrennungswärme 1479,4 kg-Cal. — *Thujon*,  $C_{10}H_{16}O$  (XI.). Fl. Kp.<sub>760</sub> 201—202°. Verbrennungswärme 1431,9 kg-Cal. — *Campher*,  $C_{10}H_{16}O$  (XII.). Verbrennungswärme 1412,7 kg-Cal.



Außerdem wurden auch die Dissoziationskonstanten von 4 SS. bestimmt, um die Gültigkeit der STOHMANN'Schen Regel zu erproben, nach der die Reihenfolge der Verbrennungswärmen und der Dissoziationskonstanten dieselbe sein soll. *Trimethylencarbonsäure*,  $C_4H_6O_2$ ,  $K = 0,000\ 0136$ . — *α-Tanacetoneketocarbonsäure*,  $C_{10}H_{16}O_3$ ,  $K = 0,000\ 0115$ . — *Tetramethylencarbonsäure*,  $C_8H_{14}O_4$ ,  $K = 0,000\ 0173$ . — *Pinonsäure*,  $C_{10}H_{16}O_3$ ,  $K = 0,000\ 0215$ . Für die beiden Ketosäuren gilt die STOHMANN'Sche Regel also anscheinend nicht, wohl aber für die Trimethylencarbonsäure und ihre Isomeren (*Crotonsäure*, *Isocrotonsäure* und *Vinyllessigsäure*). Die ringförmig gebaute S. ist die stabilste und schwächste, die kettenförmig gebauten sind stufenweise labiler und stärker, das Extrem stellt die S. mit unverzweigter Kette ohne Konjugation dar. Auch für die nächste homologe Reihe, d. h. für die Tetramethylencarbonsäure und ihre Isomeren scheint die STOHMANN'Sche Regel zu gelten. Die Vff. gehen dann ausführlich auf den Zusammenhang zwischen Energieinhalt und Ringform ein. Bei einfachen Verb. bestätigen die hier gefundenen Zahlen den von STOHMANN-KLEBER und BERTHELOT gefundenen Zusammenhang. Namentlich ergibt sich, daß in den einfachen Tri- u. Tetramethylenverb. der Vierring energiereicher ist, als der Dreiring, während nach der BAEYER'Schen Spannungstheorie das Umgekehrte zu erwarten ist. Bei komplizierter gebauten Körpern können sich allerdings die Verhältnisse umkehren, was die Vff. auf die symmetrische, bezw. unsymmetrische Verteilung der Substituenten zurückführt. Auch die anderen Ringe werden ausführlich besprochen, doch kann hierauf im Referat nicht näher eingegangen werden. Im ganzen ergibt sich folgende Reihenfolge des Energieinhalts: Fünfring, Sechsring, Doppelbindung, Dreiring, Vierring. Ein Siebenring scheint einen etwas größeren Energieinhalt zu bedingen als ein Sechsring. Auf den Einfluß von Konjugation oder Nichtkonjugation,

semicyclische oder endocyclische Lage der Doppelbindungen wird erneut hingewiesen. Diese sekundären Einflüsse erschweren den Vergleich. Starke Unsymmetrie scheint den Energieinhalt ebenfalls zu erhöhen. Soweit man nach der einen untersuchten Verb. urteilen kann, ist die spirocyclische Anordnung der Kohlenstoffatome relativ stabil. Eine bi- und tricyclische scheint den Energieinhalt zu erhöhen. Sonst scheint für Drei- und Vierringe, die an oder in einem Sechsring gelagert sind, das gleiche über den Energieinhalt zu gelten, wie für isolierte Ringe, doch ist das hierfür vorliegende Material noch nicht sehr reich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 309–27. 8/2. [23/1.] Greifswald u. Helsingfors.) POSNER.

J. Bougault und Monchel-la-Fosse, *Über die Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Äthylensäuren.* (Vgl. BOUGAULT, Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 499; C. 1909. I. 530.) Es wurde nun die Wirkungsweise verschiedener Typen von Äthylensäuren gegenüber Natriumsulfit geprüft, indem mit neutralem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Verb. erhitzt und dann die Menge des fixierten  $\text{NaHSO}_3$  durch Titration mit Jod bestimmt (Vergleichstitration mit reiner Sulfitlg.) wurde. — Die Verss. ergaben, daß (wie schon STRECKER fand), eine große Anzahl von Äthylensäuren sich mit  $\text{NaHSO}_3$  verbindet unter B. von Na-Salzen von Sulfosäuren durch Anlagerung von  $\text{NaHSO}_3$  an die Doppelbindung:



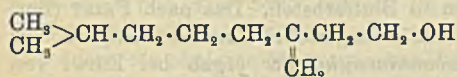
Die Anlagerung von  $\text{NaHSO}_3$  erfolgt um so leichter und rascher, je reaktionsfähiger die ungesättigte S. ist, je mehr elektronegative Gruppen sie enthält. So lagert Benzoylacrylsäure augenblicklich in der Kälte an, Fumar-, Malein-, Ita- und Citraconsäure ziemlich rasch in der Hitze, p-Oxycumarsäure und Cumarin fixieren leichter als Zimtsäure, letztere leichter als ihre Homologen. — Cyclogeraniumsäure ist eine sehr schwache S., verbindet sich mit  $\text{NaHSO}_3$  auch nach 30-stdg. Erhitzen nicht. Das gleiche gilt für Undecylen- und Ölsäure und im allgemeinen für SS. mit langer aliphatischer Kette. Die erhaltenen Sulfosäuren sind sämtlich sll. in W., selbst die von unl. SS. abstammenden. Andererseits regeneriert die Einw. von SS. oder Alkalien nur schwer die Ausgangssäure. Am vorteilhaftesten ist es, mit wss.  $\text{NaOH}$  auf  $160^\circ$  zu erhitzen.

In analytischer Hinsicht zeigen die Verss., daß man eine ungesättigte, mit Na-Sulfit reagierende S. im Gemisch mit gesättigten SS. titrieren kann, weiter, daß man mit großer Genauigkeit gesättigte SS. von nicht gesättigten, mit Na-Sulfit reagierenden trennen kann, z. B. lassen sich 1–2 cg Benzoesäure in 1 und mehr g Zimtsäure nachweisen, Vanillin von Cumarin, Protocatechusäure von Kaffeesäure trennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 396–98. [3/2.\*]) BLOCH.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Bupleurol, der Alkohol aus dem ätherischen Öl von Bupleurum fruticosum.* (Fortsetzung von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 388; C. 1912. I. 345.) Das äth. Öl aus den Blüten ergab  $D_{20}^{25}$  0,8593,  $[\alpha]_D^{16} = +32,09^\circ$ ,  $n_D^{16} = 1,4806$ , VZ. 8,81, AZ. 22,90, SZ. 2,96, freier Alkohol 2,45%, Estergehalt 3,10% und Gesamtalkohol 6,44%. Durch Dest. im Vakuum wurde es in 4 Fraktionen zerlegt, von denen die beiden letzten in ihrer Zus. der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  nahe kamen, es gelang aber nicht, definierte Verb. daraus abzuscheiden. Die Essenz aus der ganzen Pflanze ergab beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid nach verschiedenen Methoden einen amorphen, sauren Phthalsäureester, aus welchem durch Verseifen und Wasserdampfdest. der gesuchte Alkohol Bupleurol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , gewonnen wurde. Außerdem wurde eine Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  isoliert. Öl von scharfem, stechendem Geruch;  $D_{20}^{25}$  0,9264,  $n_D = 1,4909$ ,  $[\alpha]_D = +14,93^\circ$ , gibt mit SCHIFFSchem Reagens lebhaftes Färbung und reduziert ammo-

niakalische Ag-Lsg., hat im allgemeinen Eigenschaften einer Carbonylverb., reagiert aber nicht mit den gewöhnlichen Ketonreagenzien.

*Bupleurol*,  $C_{10}H_{20}O$ . Fast farbloses Öl von deutlichem, aber schwachem Rosen-geruche.  $D_{17} 0,8490$ ,  $[\alpha]_D = 0,00$ ,  $n_D = 1,4508$ ,  $Kp_{763} 209-210^\circ$ . Addiert Br in Chlf.; die addierte Halogenmenge zeigt die Anwesenheit einer Doppelbindung im Molekül an. Das entstandene Dibromid ist ein Öl. Der saure *Phthalsäureester des Bupleurols* bildet ein Ag-Salz,  $Ag \cdot C_{18}H_{28}O_4$ , Krystalle aus Bzl. + Methylalkohol; F.  $135^\circ$  unter Zers. Die Einw. von Phenylisocyanat verläuft sehr energisch und liefert neben Harnstoff das *Urethan des Bupleurols*. Nadeln aus PAe. F.  $45^\circ$ . Die Oxydation des Alkohols mit BECKMANN'Scher Mischung lieferte ein flüchtiges Öl von angenehmem, citronenartigem Geruche, aus welchem sich durch Bisulfit ein *Aldehyd* isolieren ließ, dessen Semicarbazon bei  $135^\circ$  schm. Außerdem enthielt das flüchtige Öl einen anderen *Aldehyd*, dessen Semicarbazon den F.  $97^\circ$  hatte, u. ein gelbliches, öliges *Keton*,  $n_D^{25} = 1,4419$ ,  $Kp. 217^\circ$ , dessen Semicarbazon silberglänzende, dünne Plättchen vom F.  $189-190^\circ$  bildet. Außerdem wurde ein nicht flüchtiges, rotes Öl von deutlichem, citronenartigem Geruche,  $n_D = 1,4521$ ,  $Kp. 207^\circ$ , augenscheinlich der Ester aus dem ursprünglichen Alkohol und der entsprechenden Carbonsäure, erhalten. Auch die freie Säure war bei der Oxydation entstanden. Sie wurde isoliert als gelbliches Öl von ähnlichem Geruche wie die höheren Fettsäuren u. stark saurer Rk.;  $n_D = 1,4370$ . Das Bupleurol ist wegen seines niedrigen



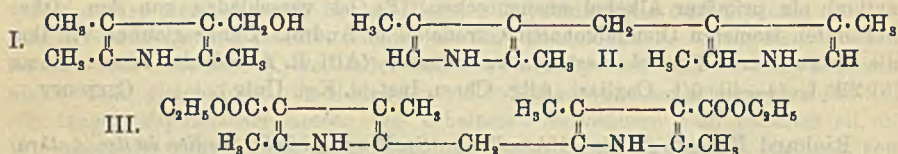
D. und n als Olefinalkohol, und zwar wegen seines Geruchs und seiner chemischen Eigenschaften (B. von Aldehyden bei der Oxydation) als primärer Alkohol anzusprechen. Es ist verschieden von den bisher bekannten isomeren Olefinalkoholen Citronellol u. Androl. Daher glauben Vf. ihm die obenstehende Formel zuerteilen zu müssen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 34—40. 5/1. Cagliari. Allg. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.) CZENSNY.

**Richard Meyer**, *Zu der Abhandlung: Spektrographische Studien in der Anthrachinongruppe.* (Vgl. R. MEYER und OTTO FISCHER, S. 811.) Der Vf. weist darauf hin, daß J. FORMANEK in seinem Werke: „Untersuchung u. Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege,“ auch die Anthrachinonfarbstoffe behandelt hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 617. Braunschweig. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

**Hans Fischer** und **E. Bartholomäus**, *Experimentelle Studien über die Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffs.* I. Mitteilung. Es wurde das chemische Verhalten der von COLACICCHI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 312; C. 1912. I. 143) dargestellten substituierten *Dipyrrylparaffine*, in denen die beiden Pyrrolgruppen durch eine Methylengruppe in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung verbunden sind, untersucht, um festzustellen, ob die Pyrrolkerne im Blut- und Gallenfarbstoff in gleicher Weise verknüpft sind. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß *trialkylierte Pyrrole* mit *Formaldehyd* amorphe Reaktionsprodd. geben, von denen nicht entschieden wurde, ob sie Kondensationsprodd. oder Alkohole der Formel I. darstellen. Aus ihnen wurden bei Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff tetra- und trisubstituierte Pyrrole erhalten. Aus dem Reaktionsprod. des 2,4,5-Trimethylpyrrols mit Formaldehyd entstand neben trisubstituiertem Pyrrol *Tetramethylpyrrol*, aus dem des Kryptopyrrols *Phyllopyrrol*. *Trimethylpyrrolpropionsäure*, die aus dem amorphen Reaktionsprod. zwischen Formaldehyd und Phonopyrrolcarbonsäure nicht erhalten werden konnte, wurde durch Einw. von Methylat auf Phonopyrrolcarbonsäure dargestellt, wobei als Nebenprod. *Tetramethylpyrrol* gewonnen wurde.

In der Einw. von Eisessigjodwasserstoff auf Dipyrrylmethane besteht ein prin-

ziplieller Unterschied, je nachdem sich die Methylenbindung in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung befindet. *Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl)-methan* zerfällt glatt unter den bei der Reduktion des Blutfarbstoffs üblichen Bedingungen (bei 2-stdg. Einw.). *Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methan* wird erst durch 14—16-stdg. Kochen mit Eisessigjodwasserstoff unter B. von 2,3,4-Trimethylpyrrol zerlegt; bei 2-stdg. Einw. werden nur die  $\alpha$ -ständigen Acetylreste abgespalten unter B. von *Bis-(2,4-dimethylpyrryl-3,3')-methan* (II.), das in seinen Eigenschaften sehr an das Hemibilirubin erinnert. Bei Einw. von heißem Eg. auf *Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl)-methan* und *Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl)-methan* (III.) wird die Lsg. nach kurzer Zeit intensiv grün und zeigt einen charakteristischen Streifen im Rot von ähnlicher Lage wie das in Zers. befindliche Kupfersalz des Hemibilirubins und die an der Luft grün gewordene Bilirubinsäure in Lsg. Die Dipyrrylparaffine sind gegen Einw. von Methylat unter B. von *Tetramethylpyrrol* hinfällig, verhalten sich also diesem Reagens gegenüber anders als der Blutfarbstoff und seine Derivate. Dieser Befund spricht nicht unbedingt gegen das V. einer  $\text{CH}_2$ -Bindung der Pyrrolkerne im Blutfarbstoff, da seine bis jetzt bekannten Derivate sämtlich in A. nahezu unl. sind. Das von DENNSTEDT und VOIGTLÄNDER dargestellte Tripyrrol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 478; C. 94. I. 675) gibt weder bei Einw. von Eisessigjodwasserstoff, noch von Methylat B. flüchtiger Körper und erinnert damit an die gegen HJ-Eg. resistenten Nebenprodd. bei der Reduktion des Bilirubins. Das Verhalten des Tripyrrols spricht gegen das V. derartiger Bindungen in Blutfarbstoff. Das nach FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1647; C. 1902. I. 1357) dargestellte *Kondensationsprod. aus Benzaldehyd* und *2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* ergab bei Einw. von Natriummethylat *Tetramethylpyrrol*.



Experimenteller Teil. *Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methan*; gibt beim Kochen positive Aldehydrk.; zeigt grüne Spektralstreifen; zerfällt bei 6-stdg. Erhitzen mit Natriummethylat auf 230—235° unter B. von *Tetramethylpyrrol*; gibt bei Einw. von Eisessigjodwasserstoff *Bis-(2,4-dimethylpyrryl-3,3')-methan*; derbe, lachs-farbige Pyramiden u. Prismen aus 96%ig. A.; F. 139—140°; ll. in Ä., Essigäther, Chlf., A., Eg.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$ , l. in Bzl., wl. in PAe.; zeigt intensive Aldehydrk., spektroskopisch einen Streifen im Grün; ziemlich empfindlich gegen Luft u. Licht; zeigt im zersetzten Zustand den Urobilinstreifen. Die bräunliche alkoh. Lsg. wird bei Zusatz von einem Tropfen  $\text{FeCl}_3$  grün; durch Zusatz von PAe. zur äth. Lsg. scheiden sich rosa Flocken aus, das Filtrat hinterläßt beim Eindunsten moosartig gruppierte, farblose Prismen; die äth. Lsg. gibt mit Diazobenzolsulfosäure B. eines amorphen, braungelben Azofarbstoffs; die Sodalsg. mit diazotiertem Nitranilin Blaufärbung; die alkoh. Lsg. mit Formaldehyd und konz.  $\text{HCl}$  B. eines gelben, swl. Kondensationsprod., mit alkoh. Zinkacetatlg. grüne Fluorescenz. Durch 12-stdg. Kochen mit Eisessigjodwasserstoff wird der KW-stoff unter B. von 2,3,4-Trimethylpyrrol zerlegt. Monopikrat; gelbbraune Nadelchen aus Essigäther; F. 125—126°.

*Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl)-methan*, ll. in Eg. mit intensiv grüner Farbe; gibt in der Hitze positive Aldehydrk., zeigt spektroskop. je 1 Streifen im Gelbgrün und Blau; wird durch Natriummethylat oder Eisessigjodwasserstoff unter B. substituierter Pyrrole zerlegt. *Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methylmethan*, ebenfalls durch Einw. von Acetaldehyd auf 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol in Ggw. konz.  $\text{HCl}$ ;

gibt in der Hitze positive Aldehydrk.; zeigt spektroskop. einen Streifen im Grün; gibt durch Einw. von Methylat *Tetramethylpyrrol*, durch 12-stdg. Kochen mit Eisessigjodwasserstoff *2,4-Dimethylpyrrol*. *2,4,5-Trimethylpyrrol-3-propionsäure*, durch Erhitzen von Phonopyrrolcarbonsäure mit Natriummethylat, gelblich gefärbte Kristalle durch Zusatz von PAe. zur äth. Lsg.; wl. in PAe., Lg., absol. Ä. und Bzl., zwl. in Essigäther, ll. in absol. A.; sintert bei 65° und zersetzt sich bei 85°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **83**. 50—71. 8/1. 1913. [4/12. 1912.] München. II. med. Klinik.)

FÖRSTER.

**Hans Fischer**, *Beiträge zur Kenntnis des Bilirubins und Hämins*. Bemerkung zu der Publikation W. KÜSTERS. (Vgl. S. 1031.) (Ztschr. f. physiol. Ch. **83**. 170. 25/1. [1/1.] München. II. med. Klinik.)

FÖRSTER.

**O. Schumm**, *Untersuchungen über die Absorptionserscheinungen des Oxyhäoglobins im Gitterspektrum*. Es wurden okulare Messungen u. spektrogrammetrische Bestst. der  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Absorptionsstreifen des Oxyhäoglobins im Gitterspektrum angestellt. Sie ergaben, daß die Absorptionsstreifen verschiedener Herkunft sich durch ihre Lage nicht nachweisbar unterscheiden. Die Resultate stimmen befriedigend mit denen von FORMÁNEK, der durch okulare Messungen im Prismenspektrum  $\alpha = 578,1$  und  $\beta = 541,7$  bestimmte, und denen von HEUBNER und ROSENBERG überein, die durch spektrogrammetrische Bestst. im Gitterspektrum  $\alpha = 576,9$  und  $\beta = 540,2$  fanden; sie weichen mehr ab von den Resultaten von LEWIN, MIETHE u. STENGER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **118**. 88; C. 1907. II. 245). Die durch die okularen Messungen im Gitterspektrometer gefundenen Durchschnittswerte sind  $\alpha = 577,5$ ;  $\beta = 541,7$ . Die durch die spektrogrammetrischen Bestst. gefundenen Durchschnittswerte sind  $\alpha = 576,9$ ;  $\beta = 542,4$ . Bei beiden Arten der Best. ergaben sich für Pferdeblut, Menschenblut, Blutlsgg. und Lsgg. von kristallisiertem Oxyhäoglobin aus Pferdeblut, das nach HOPPE-SEYLER-THIERFELDER hergestellt war, nur innerhalb der Fehlergrenze liegende Unterschiede. Zusatz von 0,1% kryst.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hatte auf die Lage der dunkelsten Stelle der Streifen keinen nachweisbaren Einfluß. Der  $\gamma$ -Streifen des Oxyhäoglobins wurde durch Spektrogramme bei einer Spaltweite von 0,03 mm und einer Schichtdicke der Lsgg. (entsprechend einer Blutverdünnung von 1 : 1000) von 10 mm bestimmt. Er hat eine bestimmte Lage, falls die Lsgg. 0,1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthalten u. klar filtriert sind. Für 0,1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthaltende Lösungen von Pferdeblut wurde seine Lage bestimmt =  $\mu\mu$  413,4, für solche von kryst. Oxyhäoglobin aus Pferdeblut =  $\mu\mu$  413,5, für solche von normalem Menschenblut =  $\mu\mu$  414,0. Bei reinen wss. Lsgg., sowohl von Menschenblut wie von Pferdeblut, weichen die Werte stark voneinander und von den für sodahaltigen Lsgg. ermittelte festen Werten ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. **83**. 1—24. 8/1. 1913. [13/9. 1912.] Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. allgem. Krankenhauses.)

FÖRSTER.

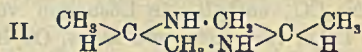
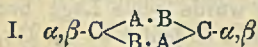
**Ed. Remy**, *Über die Synthese des Chinins*. Es wird vom Vf. erörtert, in welcher Weise event. eine Totalsynthese des Chinins ermöglicht werden könnte. (Apoth.-Ztg. **28**. 137—39. 19/2. Bielefeld.)

DÜSTERBEHN.

**Gerald Eyre Kirkwood Branch** und **Arthur Walsh Titherley**, *2-Phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin und Benzoyl- $\alpha,\gamma$ -diaminopropan*. Für die Synthese von Hexahydropyrimidinen sollte Monobenzoyl- $\alpha,\gamma$ -diaminopropan dargestellt werden. Da alle Verss. zur einseitigen Hydrolyse von  $\alpha,\gamma$ -Diphthaliminopropan (GABBIEL, WEINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 2669) oder zur einseitigen Benzoilylierung von  $\alpha,\gamma$ -Diaminopropan nicht das gewünschte Resultat hatten, wurde die gesuchte Verb. durch Hydrolyse von 2-Phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin erhalten, das in Anlehnung an das Verf.

von PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2122) in geringer Ausbeute dargestellt wurde. — 2-Phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin,  $C_{10}H_{12}N_2$ , aus Benzamidin (aus 45 g Hydrochlorid) in A. bei 3-tägigem Kochen mit 23,4 g  $\alpha,\gamma$ -Dibrompropan; weiße Krystallmasse, über das saure Oxalat isoliert, F. 72–78°, ll. in Ä., Bzl., sl. in A.; wird durch wenig W. in ein Öl verwandelt; löst sich in ca. 50 Tln. W. zu einer stark alkal. Lsg. —  $(C_{10}H_{12}N_2) \cdot H_2PtCl_6$ , Krystallpulver aus W., F. 213–214° (Zers.). — Oxalat, F. 175°, ll. in A., sl. in W. — Saures Oxalat, F. 180°, ll. in W., wl. in A. — Beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN geht die Base in Tribenzoyl- $\alpha,\gamma$ -diaminopropan,  $C_{34}H_{22}O_3N_2$ , farblose Nadeln aus verd. A., F. 144°, l. in A., ll. in Bzl., wl. in Ä., über, das bei vorsichtiger Hydrolyse mit 10%ig. wss. Alkali die Dibenzoylverb., F. 151°, liefert, aus der es aber durch Benzoylchlorid und Pyridin nicht wieder erhalten werden kann. — Monobenzoyl- $\alpha,\gamma$ -diaminopropan,  $C_{10}H_{14}ON_2$ , aus 2-Phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin (das nur teilweise von Benzamidin befreit zu werden braucht) und verd. wss.  $NH_3$  bei 80°, farblose Prismen, über das Oxalat gereinigt, F. 46°, sl. in W., A., ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä.; liefert nach SCHOTTEN-BAUMANN die Dibenzoylverb., bei der Hydrolyse mit 10%ig. HCl  $\alpha,\gamma$ -Diaminopropan. —  $(C_{10}H_{14}ON_2) \cdot H_2CO_3$ , Krystalle, ll. in W., wl. in A. —  $(C_{10}H_{14}ON_2) \cdot H_2PtCl_6$ , orange Krystalle aus W., F. 194° (Zers.). — Oxalat,  $(C_{10}H_{14}ON_2) \cdot H_2C_2O_4$ , farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 196° (Zers.), ll. in W., unl. in A. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2342–52. Dezember 1912. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

William Jackson Pope und John Read, *Das Fehlen der optischen Aktivität bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -2,5-Dimethylpiperazin*. Verbb. vom Typus I. müßten als cis- u. trans-Isomere existieren, von denen erstere wieder in zwei enantiomorphen und daher optisch-aktischen Formen auftreten sollten, da sie kein Zentrum der Symmetrie besitzen, was sicher das schärfste geometrische Kriterium enantiomorpher Konfiguration ist. Obwohl nun zahlreiche cis- u. trans-Formen solcher Verbb. bekannt sind, sind bisher allein beim cis-1,4-Diketo-2,5-dimethylpiperazin (FISCHER, RASKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3981; C. 1907. I. 120) die optisch-aktiven Modifikationen erhalten worden. Es wurde deshalb versucht,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -2,5-Dimethylpiperazin (STOEHR, Journ. f. prakt. Ch. [2] 55. 49; C. 97. I. 594) in aktive Formen zu spalten; diese Verss., deren Gelingen zugleich zu einer Unterscheidung der cis- u. trans-Formen geführt hätten, hatten jedoch keinen Erfolg.



$\alpha$ -2,5-Dimethylpiperazintartrat (Lycetol von F. BAYER & Co., Elberfeld),  $C_8H_{14}N_2 \cdot C_4H_6O_6 \cdot 3H_2O$ , zeigt in Drehung,  $[\alpha]_D^{20} = +18,2^\circ$  (0,1650 g in 30 cem wss. Lsg.), und Rotationsdispersionen: 1,125, 1,025, so große Übereinstimmung mit Natriumammoniumtartrat,  $[\alpha]_D^{20} = +22,9^\circ$  (0,1310 g in 30 cem wss. Lsg.), Dispersionen: 1,175, 1,025, daß es keine aktive Base enthalten dürfte; bei der Zers. mit konz. KOH erhält man dann auch daraus STOEHR'S  $\alpha$ -Base (I.). —  $\beta$ -2,5-Dimethylpiperazin (II.) wurde aus den Rückständen der Lycetolfabrikation isoliert. —  $\alpha$ -2,5-Dimethylpiperazin-d-bromcampher- $\pi$ -sulfonat,  $C_8H_{14}N_2 \cdot 2C_{10}H_{16}O_4BrS$ , wasserfreie Warzen aus A. oder quadratische Krystalle mit  $4H_2O$  aus W.,  $[\alpha]_D^{20} = +73,3^\circ$  (0,3255 g wasserfreies Salz in 30 cem wss. Lsg.); wird durch Krystallisation aus A. nicht gespalten. —  $\alpha$ -2,5-Dimethylpiperazin-d-campher  $\beta$ -sulfonat,  $C_8H_{14}N_2 \cdot 2C_{10}H_{16}O_4S$ , weiße Nadeln aus A., wl. in h. A., sl. in W.,  $[\alpha]_D^{20} = +17,3^\circ$  (0,2296 g in 30 cem wss. Lsg.). —  $\alpha$ -2,5-Dimethylpiperazin-d- $\alpha$ -bromcampher- $\beta$ -sulfonat,  $C_8H_{14}N_2 \cdot 2C_{10}H_{16}O_4BrS$ , wasserhaltige Nadeln aus W., wl. in k. W.,  $[\alpha]_D^{20} = +79,6^\circ$  (0,2272 g in 30 cem wss. Lsg.). — Calcium-d- $\alpha$ -bromcampher- $\beta$ -sulfonat,  $[\alpha]_D^{20} = +84,7^\circ$  (0,2010 g in 30 cem wss. Lsg.), Dispersionen: 1,220, 1,039. —  $\beta$ -Dimethylpiperazin-d- $\alpha$ -brom-

campher- $\pi$ -sulfonat,  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_{10}H_{15}O_4BrS$ , Nadeln aus A.,  $[\alpha]_D^{20} = +72,9^\circ$  (0,2026 g in 30 cem wss. Lsg.); auch  $\beta$ -2,5-Dimethylpiperazin-d-campher- $\beta$ -sulfonat, farblose Nadeln aus A., und das d- $\alpha$ -Bromcampher- $\beta$ -sulfonat, Nadeln aus A., sll. in W., haben fast dasselbe Drehungsvermögen wie die  $\alpha$ -Verbb., so daß keine Spaltung erfolgt ist.

$\alpha$ -2,5-Dimethylpiperazino-d-methylenampher,  $C_{28}H_{42}O_2N_2 = C_{10}H_{14}O : CH \cdot C_6H_{12}N_2 \cdot CH : C_{10}H_{14}O$ , aus  $\alpha$ -2,5-Dimethylpiperazin in 30%ig. Essigsäure beim Erwärmen mit 2 Mol. d-Oxymethylenampher (Journ. Chem. Soc. London 95. 171; C. 1909. I. 1330) in A., Tafeln aus verd. A., F.  $261^\circ$ , l. in vielen organischen Fl., ist einheitlich,  $[\alpha]_D^{20} = +616^\circ$  (0,1004 g in 30 cem Lsg. in A.),  $= +532^\circ$  (0,1049 g in 30 cem Lsg. in Bzl.),  $= +564^\circ$  (0,1056 g in 30 cem Lsg. in Pyridin); die Mutarotation in Eg. dürfte auf Hydrolyse beruhen, die durch k. konz. HCl sehr schnell bewirkt wird. —  $\beta$ -2,5-Dimethylpiperazino-d-methylenampher,  $C_{28}H_{42}O_2N_2$ , Blättchen aus A., F.  $240^\circ$ , in A. weniger l. als die  $\alpha$ -Verb.,  $[\alpha]_D^{20} = +623^\circ$  (0,1049 g in 30 cem alkoh. Lsg.). — Aus diesen Verbb. lassen sich die freien Basen zurückgewinnen, indem man die mit 2 Mol. Brom in  $CCl_4$  dargestellten orangegelben krystallinischen Tetrabromide mit A. bis zur Entfärbung erhitzt; beim Erkalten scheiden sich die Hydrobromide ab. —  $\alpha$ -Hydrobromid,  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HBr$ , farblose Nadeln mit Krystallwasser aus A., F.  $307^\circ$ ;  $\beta$ -Hydrobromid,  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HBr$ , Schuppen aus A., schm. nicht bis  $310^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 101. 2325—39. Dez. 1912. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

V. Henriques und J. K. Gjaldbaek, *Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Pepsin-HCl auf teilweise trypsinverdaute Proteine*. Es sollte ermittelt werden, ob das Verhältnis  $1 - (4 \div k)$  (vgl. darüber Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 363; C. 1912. I. 499) bei einem tryptischen Spaltungsprod. durch Einw. von Pepsin-HCl enger wird, des weiteren, wie stark ein Protein mit Trypsin verdaut werden muß, um sich von Pepsin-HCl nicht mehr beeinflussen zu lassen. Verwandt wurden teilweise trypsinverdautes Hühnereiweiß, das sehr stark von pepsinverdaulichem Hühnereiweiß desselben Spaltungsgrades abweicht, und teilweise trypsinverdautes Casein. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde colorimetrisch nach SÖRENSEN bestimmt. Bei Einw. von Pepsin-HCl auf trypsinverdautes Hühnereiweiß eines Spaltungsgrades von 21,5, bzw. 30,8% formoltitrierbarem Stickstoff trat weitere Spaltung ein, die bei dem weniger gespaltenen Prod. eine größere war. Das Verhältnis  $1 - (4 \div k)$  wurde in beiden Verss. enger. Bei Vers. I änderte es sich von  $1 - 4,6$  in  $1 - 4,2$ , bei Vers. II von  $1 - 5,6$  in  $1 - 4,9$ . Das Resultat ist durch die Wirkungsweise der Pepsinverdauung bedingt, die vornehmlich eine Spaltung des Proteins in Polypeptide bewirkt. Trypsinverdautes Hühnereiweiß eines Spaltungsgrades von 38,2, bzw. 52,1% formoltitrierbarem N wird durch Pepsin noch weiter gespalten. Da durch Pepsin allein aus Hühnereiweiß nicht mehr als 38% N in formoltitrierbarem Zustande erhalten werden, beweist die Einw. des Pepsins, daß das Trypsin das Proteinmolekül in anderer Weise angreift als das Pepsin. Trypsinverdautes Hühnereiweiß eines Spaltungsgrades von 63,7% formoltitrierbarem N wird durch Pepsin nicht weiter verändert. Das Verhältnis  $1 - (4 \div k)$  wird in den letzten 3 Verss. enger. Steigerung der Ammoniakspaltung, hauptsächlich durch HCl hervorgerufen, findet sowohl bei Verss. mit aktivem, als mit inaktivem Pepsin statt.

Trypsinverdautes Casein eines Spaltungsgrades von 33% formoltitrierbarem N wird durch Pepsin-HCl weiter gespalten. Der Kontrollvers. lehrt, daß neben der recht beträchtlichen Säurespaltung noch eine Pepsinspaltung stattfindet. Das Verhältnis  $1 - (4 \div k)$  wird weiter. Trypsinverdautes Casein des Spaltungsgrades von 40, bzw. 44% formoltitrierbarem N wird durch Pepsin nicht weiter verändert.

Die stattgefundene Steigerung, die für  $\text{NH}_3$  etwas größer als für den formoltitrierbaren N, ist ausschließlich durch Säurewrkg. bedingt. Das Verhältnis  $1 - (4 \div k)$  hält sich konstant. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 83—92. 25/1. 1913. [7/12. 1912.])

FÖRSTER.

## Physiologische Chemie.

Arthur C. Neish, *Milchsafthaltige Pflanzen, Milkweed*. Vf. weist besonders auf die beiden Arten *Asclepias syriaca* und *incarnata* hin, die in Canada u. im Norden der Vereinigten Staaten wild wachsen u. unausgenutzt verkommen, während sie nach damit angestellten Unterss. sehr wohl auf Gummi aus ihrem Saft, auf Faserstoffe, auf das Öl ihrer Samen und die wolligen Haare der Früchte verarbeitet werden könnten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 72—73. 31/1. 1913. [22/11.\* 1912.])

RÜHLE.

A. Müntz, *Die Beleuchtung und die pflanzliche Assimilation*. Das Fehlen einer genügenden Menge W. im Boden ist für die auf freiem Felde kultivierten Pflanzen nachteiliger, als das Fehlen des direkten Sonnenlichtes. Andererseits wird bei genügender Bodenfeuchtigkeit die Assimilation durch direktes Sonnenlicht nicht gesteigert, im Gegensatz zu den Kulturverss. im begrenzten Luftraum. Vf. erklärt diesen Unterschied damit, daß für die Assimilation der atmosphärischen  $\text{CO}_2$  das Licht des bedeckten Himmels bereits vollständig genügt, während bei Kulturverss. unter Glaslocken der begrenzten Luftmenge eine größere Menge  $\text{CO}_2$  zugeführt werden muß, um den Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Assimilation mit genügender Sicherheit verfolgen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 368—70. [3/2.\*]) DÜSTERB.

S. Kostytschew, E. Hübbenet und A. Scheloumow, *Über die Bildung von Acetaldehyd bei der anaeroben Atmung der Pappelblüten*. In den Verss. wurde das Verhältnis  $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  der frisch gesammelten männlichen und weiblichen Blüten von *Populus balsamifera* bestimmt; da es bei anaerober Atmung von 100 : 35 zu 100 : 55 schwankt, ist der gesamte Vorgang nicht mit der alkoh. Gärung identisch. Der Zuckergehalt der Pappelblüten ist so gering, daß der Vorrat nach 20-stdg. Anaerobiose beinahe vollkommen verbraucht ist; es ist anzunehmen, daß der  $\text{CO}_2$ -Überschuß nicht aus Zucker gebildet wird. — Sämtliche Destillate der bei Sauerstoffabschluß belassenen Blüten enthielten *Acetaldehyd*, der durch die Bisulfidverb. abgeschieden und durch Darst. des p-Nitrophenylhydrazons identifiziert wurde. Sein V. steht wahrscheinlich mit der Zuckerspaltung durch Zymase im Zusammenhang. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 105—11. 25/1. 1913. [10/12. 1912.]) FÖRSTER.

L. Vanlooveren, *Mittelstück und Endstück von verschiedenen Komplementen*. Die Methode von LIEFMANN-COHN (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Teil. 7. 667; C. 1910. II. 1716) liefert eine gute Trennung zwischen Mittel- und Endstück des Komplements bei Verdünnung des Serums und Durchleiten von  $\text{CO}_2$ , oder auch mittels 2-stünd. Dialyse und nachträglichen Durchleiten von  $\text{CO}_2$ . Wenn man die Wrkg. der Mittel- und Endstücke desselben Serums mit der Wrkg. von Mittelstück und Endstück von verschiedenen Tierspezies vergleicht, so kommt man zu den verschiedensten Resultaten. Vf. hat die folgenden Kombinationen geprüft, u. zwar jedesmal auf sensibilisierte Pferdeblutkörperchen: Meerschweinchenmittelstück mit Schafendstück hämolyisiert sensibilisiertes Pferdeblut; mit Schweinendstück ist ersteres zwar aktiv, jedoch etwas träger als die n. Seren; Schafmittelstück mit Meerschweinchenendstück bleibt inaktiv; Schweinmittelstück hämolyisiert mit Meerschweinchenendstück mindestens so rasch u. so stark, wie die n. Seren;



Mittelstück oder Endstück von Kaninchen mit den korrespondierenden Elementen vom Meerschweinchen oder Schwein wirkt träge oder unvollkommen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Teil. 16. 377—90. 8/2. 1913. [4/11. 1912.] Löwen. Physiol.-chem. Lab. v. Prof. IDE.) PROSKAUER.

G. Buglia und A. Costantino, *Beiträge zur Muskelchemie*. V. Mitteilung. *Über die Purinbasen der glatten Muskeln der höheren Tiere*. Die Verss. wurden mit der hydrolysierten Muskelsubstanz vom Retractor penis des Ochsen ausgeführt, wodurch sowohl die freien Purinbasen, als auch diejenigen der Muskelproteine bestimmt werden konnten. Die Methodik ist die der Unterss. von BURIAN u. HALL (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 336; C. 1903. II. 221) über den Purinbasengehalt der quergestreiften Muskulatur der höheren Tiere. Die Purinbasen der glatten Muskeln bestehen aus *Oxypurinen*. Das *Hypoxanthin* ist mit großer Wahrscheinlichkeit als vorhanden anzunehmen, tritt an Menge jedenfalls sehr zurück gegenüber dem *Xanthin*, das sich noch in kleinen Quantitäten des frischen Muskels (300 g) bestimmen läßt. Da in den quergestreiften Muskeln ausschließlich Hypoxanthin vorhanden ist, besteht somit ein Unterschied zwischen den Purinbasen der glatten und der quergestreiften Muskulatur der höheren Tiere. Ob das Xanthin im glatten Muskel vorgebildet ist, ist unentschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 45—49. 8/1. 1913. [2/12. 1912.] Neapel. Chem.-physiol. Abt. d. zoolog. Station.) FÖRSTER.

L. Kirchheim, *Über den Schutz der Darmwand gegen das Trypsin des Pankreas-saftes*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 352; C. 1912. I. 841.) Nach den vorliegenden Verss. beruht die Widerstandskraft der Darmwand gegen die verdauende Wrkg. von *Trypsin* und *Pankreatin* nicht auf einer organspezifischen, antitryptischen Immunität. Die Inaktivierung der Fermente wird wahrscheinlich durch die schnelle Resorption und den prompten Abtransport des einverleibten Fermentes verursacht. Blase und Ösophagus zeigten sich ebenfalls immun gegen das in ihr Lumen gebrachte Ferment. Hier erklärt sich die Immunität durch eine mangelnde Resorption. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 1—22. 24/12. 1912. Marburg. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Distaso, *Über die Giftigkeit der normalen Dickdarmextrakte*. Die aus dem n. Dickdarm n. Tiere extrahierte Substanz wird bei 60° unwirksam, beim Filtrieren durch eine Kerze zurückgehalten, vom n. Serum absorbiert und durch starken A. entgiftet. Ihre Giftigkeit wird durch Zusammenbringen mit Gelatine oder Fibrin nach einiger Zeit geschwächt. Die Substanz verhält sich wie die Diastasen. Es hat den Anschein, als wenn die Salze die Giftigkeit begünstigen; dies kann man aus den Verss., die mit den dialysierenden Extrakten angestellt wurden, schließen. Das Toxin ist, wie die Diastasen, ein Kolloid, und wie gewisse derselben in Ggw. von Salzen wirksamer. Die Giftigkeit erwirbt der Dickdarm während des extrauterinen Bestehens; die giftige Substanz unterscheidet sich von dem Toxin, das man aus der Lunge gewinnen kann, und das sowohl bei Föten als auch bei erwachsenen Tieren angetroffen wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Teil. 16. 466—75. 8/2. 1913. [15/11. 1912.] London. Bakteriolog. Abteil. d. Kgl. Inst. f. öffentl. Gesundheitspflege.) PROSKAUER.

E. Grafe und K. Turban, *Über Stickstoffretentionen bei Fütterung von Harnstoff*. Von den Verss., die in mehrere Perioden zerfielen, wurden einer am Hunde, zwei andere an Schweinen durchgeführt. Sie zeigen, daß ein prinzipieller Unterschied in der Beeinflussung der N-Bilanz zwischen Harnstoff und Ammoniumsalzen nicht besteht. Es lassen sich durch Verfütterungen von Harnstoff zu einer überreich-

lichen Kohlenhydratkost erhebliche Stickstoffretentionen, vorübergehend sogar ein Gleichgewicht erzielen. Obgleich ein Teil des in der Hauptperiode retinierten Stickstoffs in der Nachperiode wieder ausgeschieden ist, sind mindestens  $\frac{2}{3}$  des eingeführten Harnstoff-N dauernd retiniert worden. Die Verss. stützen die Annahme, daß das Ammoniak in Form von Harnstoff im Blut kreise u. an die Zellen herantritt; sie sprechen nicht für die von PESCHECK (Biochem. Ztschr. 45. 244; C. 1912. II. 1879) diskutierte Möglichkeit, daß es sich bei den mit Ammoniaksalzen beobachteten N-Retentionen nur um eine Salzwirkg. handelt, da in den Verss. kein Ammoniumsalz einer organischen S. angewandt wurde. — Zum Schluß folgt eine Abwehr an ABDERHALDEN. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 25—44. 8/1. 1913. [11/12. 1912.] Heidelberg. Med. Klinik.) FÖRSTER.

J. F. Mc Clendon, *Die Wirkungen von Alkaloiden auf die Entwicklung von Funduluseiern*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 29. 289; C. 1912. I. 669.) Es werden mißgebildete Embryonen beschrieben u. abgebildet, die aus Eiern von Fundulus heteroclitus erhalten wurden dadurch, daß man sie in Lsgg. der verschiedensten Alkaloide einbrachte. (Amer. Journ. Physiol. 31. 131—40. 1/11. 1912.) HENLE.

C. S. Ketcham, J. T. King jun., D. R. Hooker und H. Saltzstein, *Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf das isolierte Herz*. Isolierte Schildkröten- u. Katzenherzen wurden mit RINGERScher oder LOCKEScher Lsg. durchströmt, welche entweder mit O + N, oder mit O + CO<sub>2</sub> gesättigt war. In allen Fällen wurde unter der Einw. von CO<sub>2</sub> eine Herabsetzung des Herzmuskeltonus, der Kontraktionsamplitude und der Geschwindigkeit des Herzschlages beobachtet; u. zwar äußerte sich die nachteilige Wrkg. beim Schildkrötenherzen bereits dann, wenn die Durchströmungsflüssigkeit mit einem Gemisch von 97,5 Tln. O und 2,5 Tln. CO<sub>2</sub>, beim Katzenherzen, wenn sie mit einem Gemisch von 97 Tln. O u. 3 Tln. CO<sub>2</sub> gesättigt war. Wurde das CO<sub>2</sub> durch N ersetzt, so stellte sich die normale Herzfunktion alsbald wieder her. Daß JERUSALEM und STARLING (Journ. of Physiol. 40. 279; C. 1910. II. 1547) bezüglich des Säugetierherzens zu anderen Resultaten gekommen sind, beruht darauf, daß diese Autoren Herz-Lungenpräparate benutzten, und daß bei solchen die Tätigkeit des Herzens auch durch Änderungen im Tonus der Lungengefäße beeinflußt wird. Wurden Schildkröten- oder Rattenlungen mit LOCKEScher Lsg. durchströmt, die mit Gemischen von O + CO<sub>2</sub> oder von O + N gesättigt war, so ließ sich unter der Einw. des CO<sub>2</sub> eine Zunahme der Ausflußgeschwindigkeit feststellen. (Amer. Journ. Physiol. 31. 64—74. 1/11. 1912. JOHNS HOPKINS Univ.) HENLE.

D. R. Hooker, *Die Einwirkung von Kohlendioxyd und von Sauerstoff auf den Muskeltonus in den Blutgefäßen und im Darmkanal*. Isolierte Darm- und Gefäßstücke von der Schildkröte, von der Katze und vom Frosch wurden der Einw. von CO<sub>2</sub>, O, H, N u. von Gemischen dieser Gase unterworfen, u. es wurde beobachtet, in welcher Weise die Gase den Zustand der glatten Muskulatur beeinflussten. CO<sub>2</sub> übte nur auf die Muskulatur der Darmwand eine direkt zu beobachtende günstige Einw. aus, und auch auf diese nur dann, wenn sie arhythmisch tätig war. Auf den Gefäßmuskel wirkte CO<sub>2</sub> schon in den kleinstwirksamen Mengen stets in der Weise ein, daß Erschlaffung erfolgte. Wenn der Muskel rhythmische Kontraktionen ausführte, so wurde der Rhythmus aufgehoben oder herabgesetzt. Sowohl für den Rhythmus, wie auch für die Aufrechterhaltung des Tonus beim Gefäßmuskel erwies sich die Ggw. von O als unerläßlich. Der Darmmuskel reagierte, wenn er rhythmisch tätig war, auf CO<sub>2</sub> u. auf O ebenso wie der Gefäßmuskel; im arhyth-

mischen Zustand reagierte er auf CO<sub>2</sub> mit Kontraktion und auf O mit Erschlaffung. (Amer. Journ. Physiol. 31. 47—58. 1/11. 1912. JOHNS HOPKINS Univ.) HENLE.

Henry Prentiss Armsby und J. August Fries, *Der Einfluß des Stehens und Liegens auf den Stoffwechsel des Rindviehs*. Mittels eines Respirationcalorimeters wurden Wärmeproduktion, CO<sub>2</sub>-Abgabe und Wasserabgabe eines Stiers während des Stehens und während des Liegens bestimmt. Stets war die Wärmeabgabe u. dementsprechend auch die CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Abgabe wesentlich größer, wenn das Tier stand, als wenn es lag. Die Verss. bestätigen demnach die früheren Beobachtungen der Vf., daß der Gesamtstoffwechsel des Rindviehs beim Stehen beträchtlich höher ist als beim Liegen. (Amer. Journ. Physiol. 31. 245—53. 1/1.) HENLE.

R. G. Hoskins und C. W. McClure, *Die relative Empfindlichkeit des Blutdruckes und der Darmperistaltik gegen Adrenalin*. Es wurden Blutdruck u. Dünndarmperistaltik bei Hunden registriert, denen wechselnde Mengen Adrenalin in die Vena femoralis injiziert worden waren. Die Darmperistaltik wurde bereits durch sehr geringe, zur Steigerung des Blutdruckes gänzlich unzureichende Adrenalinmengen aufgehoben. Das im Blut normalerweise zirkulierende Adrenalin kann hiernach bei der Aufrechterhaltung des Tonus im sympathischen Nervensystem keine wesentliche Rolle spielen. (Amer. Journ. Physiol. 31. 59—63. 1/11. 1912. Starling-Ohio Medical College.) HENLE.

A. Fröhlich und Ernst P. Pick, *Die Folgen der Vergiftung durch Adrenalin, Histamin, Pituitrin, Pepton, sowie der anaphylaktischen Vergiftung in bezug auf das vegetative Nervensystem*. Die Wrkg. verschiedener intravenös zugeführter Gifte läßt sich nicht unverändert in aufeinander folgenden Dosen wiederholen, sondern man hat in vielen Fällen mit einer Ermüdbarkeit oder mindestens mit einer geänderten Erregbarkeit der Erfolgsorgane zu rechnen. Vf. untersuchten in Verss. an Hunden, Katzen und Kaninchen die Erregbarkeitsverminderung der vegetativen (autonomen und sympathischen) Nervenendigungen, wie sie als Folge wiederholter Injektion verschiedener Basen — l-Suprarenin,  $\beta$ -Imidazolyläthylamin (Histamin), p-Oxyphenyläthylamin (Tyramin), Pituitrin, Pituglandol, Pilocarpin — und nach dem anaphylaktischen Shock auftritt, und brachten diese in Beziehung zur Peptonimmunität und zur Antianaphylaxie. Die Giftwrkg. wurde gemessen durch den Einfluß auf den Blutdruck, auf die Sekretion und die Durchblutung der submaxillaren Speicheldrüse und auf den Tonus des in situ befindlichen Uterus. Die Erregbarkeitsverminderung nach wiederholter Injektion homologer und heterologer Gifte bestand sowohl gegenüber elektrischen, als pharmakologisch-chemischen Reizen. Die verschiedenen Erfolgsorgane erwiesen sich in ihrer Empfindlichkeit sehr verschieden. Selbst in einem und demselben Organ können die qualitativ verschiedenen Nerven-elemente durch dasselbe Gift in ungleicher Weise gelähmt werden.

Die Abschwächung der Erregbarkeit der Nervenapparate gilt in der Regel nicht allein für dasjenige Gift, durch welches die Unempfindlichkeit veranlaßt worden war, sondern für eine ganze Reihe von Giften. So macht z. B. die Vorbehandlung mit  $\beta$ -Imidazolyläthylamin unempfindlich nicht allein gegen sie selbst, sondern auch gegen Tyramin, Adrenalin, Pituglandol, Pilocarpin. Am puerperalen Uterus ist nach Vorbehandlung mit Imidazolyläthylamin Adrenalin und Pilocarpin ohne Wrkg., Pituglandol abgeschwächt. Nach Vorbehandlung mit p-Oxyphenyläthylamin bleibt sowohl Histamin, als Adrenalin normal wirksam, Tyramin wird abgeschwächt. Nach Vorbehandlung mit Pituglandol bleibt Adrenalin normal wirksam, nach Pepton verlieren Pituglandol, Tyramin und Adrenalin ihre Wirksamkeit. Bariumchlorid versetzt, in 1%ig. Lsg. auf den Uterus lokal appliziert, auch

den durch Vorbehandlung mit Histamin, Tyramin und Pepton unerregbar gewordenen Uterus in Kontraktion. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 23—61. 24/12. 1912. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Handovsky und Ernst P. Pick, *Über die Entstehung vasokonstriktorischer Substanzen durch Veränderung der Serummolloide*. Läßt man Sera unter Ausschluß bakterieller Zeress. einige Tage stehen, so nehmen ihre vasokonstriktorischen Eigenschaften, gemessen am LAEWEN-TRENDELENBURG'schen Präparat, beträchtlich zu. Ebenso wenn man Sera mit Kieselgur, Kaolin oder Fibrin schüttelt. Die vasokonstriktorische Wrkg. ist in diesen Fällen in erster Linie an die l. kolloiden Bestandteile gebunden, nicht an die Globuline und nicht an krystalloide Substanzen. Auch das aus spezifischen Eiweißpräcipitaten dargestellte *Anaphylatoxin* besitzt eine gefäßverengende, periphere Wrkg. In allen diesen Fällen scheint es sich um eine Desaggregation (Entmischung) kolloider Komplexe zu handeln. Die Wirkungsart der veränderten Sera ist in vielfacher Beziehung analog dem Wirkungsmechanismus des Adrenalins an dem gleichen Präparat, indem dieselben Agenzien — *Witte-Pepton*, *Imidazolyläthylamin*, *p-Oxyphenyläthylamin* — die Serum- und die Adrenalinwrkg. gleichförmig beeinflussen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 62—89. 24/12. 1912. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

### Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Kostytschew, *Über Alkoholgärung*. III. Mitteilung. *Die Bedingungen der Bildung von Acetaldehyd bei der Gärung von Dauerhefe*. Vf. hält die von ihm in der I. Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 130; C. 1912. II. 1043) aufgestellte Hypothese über die B. von Acetaldehyd im Laufe der alkoh. Gärung gegenüber den Einwänden von NEUBERG und KERB (Biochem. Ztschr. 43. 494; C. 1912. II. 1682) aufrecht. Er stützt sich auf die Resultate der von ihm unternommenen Kontrollverss. I. Es ist berechtigt, polymerisierende Wrkg. von  $ZnCl_2$  auf den Acetaldehyd anzunehmen, da die gleichzeitig gebildeten SS. den Paraldehyd bei der Dest. wieder zerlegen. II. Der bei der Selbstgärung in Verss. mit größeren Hefemengen bei Zimmertemp. entstandene Acetaldehyd stellt nur einen kleinen Teil der bei Zuckergabe erhaltenen Aldehydausbeute dar. Seine B. aus Aminosäuren kommt hier nicht in Betracht. Die B. größerer Acetaldehydmengen bei der Selbstgärung findet bei höherer Temp. statt, wenn durch die Verzuckerung des vorrätigen Glykogens der Hefezellen die Gärung in Gang gesetzt ist. III. Versetzt man gärende Zuckerportionen, außer  $ZnCl_2$ , mit Äthylalkohol, so wird die Aldehydausbeute herabgesetzt. IV. Wird gärenden Zuckerlsgg. ein leicht reduzierbarer Körper, das Methylenblau, hinzugesetzt, das infolge seiner Affinität zum Wasserstoff diesen bindet, so findet gleichfalls beträchtliche B. von Acetaldehyd statt. — Da *Toluol* in W. sehr schwer löslich ist, erstreckt sich seine antiseptische Wrkg. nur auf eine geringe Entfernung von der Oberfläche. Bei großen Flüssigkeitsmengen ist daher ihre Verteilung auf mehrere Gefäße mit großer Oberfläche nötig, um hinreichende antiseptische Wrkg. zu erzielen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 93—104. 25/1. 1913. [10/12. 1912.]) FÖRSTER.

M. Javillier, *Versuche, das Magnesium und Zink bei der Kultur des Sterigmatocystis nigra V. Tgh. (Aspergillus niger V. Tgh.) durch Beryllium zu ersetzen*. (Vgl. S. 642.) Vf. hält den Beobachtungen von LEPIERRE (S. 948; vgl. auch das folg. Ref.) gegenüber seine l. c. ausgesprochenen Schlußfolgerungen aufrecht, wobei er darauf hinweist, daß es sich bei der von ihm betonten Spezifität des Zn als bio-

logischer Katalysator des *Aspergillus* nicht um eine absolute, sondern um eine relative Spezifität handele. — Die Verss. des Vfs., bei der Kultur des *Aspergillus niger* das Mg oder Zn durch Be zu ersetzen, ergaben, daß dies in beiden Fällen unmöglich ist. Das Mg ist für den *Aspergillus niger* ein durchaus unentbehrliches Nahrungsmittel, welches nicht durch Be ersetzt werden kann. Auch als biologischer Katalysator kann das Be nicht die Stelle des Zn vertreten. — Vielleicht finden die abweichenden Beobachtungen von LEPIERRE durch Einflüsse des Milieus u. durch lange Gewöhnung anerbte Eigenschaften des *Aspergillus* ihre Erklärung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 406—9. [3/2.\*]) DÜSTERBEHN.

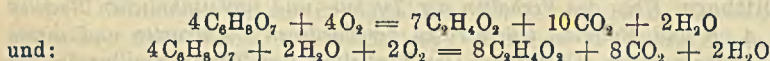
Charles Lepierre, *Ersatz des Zinks durch Beryllium bei der Kultur des Aspergillus niger*. (Forts. von S. 948; vgl. auch das vorst. Ref.) Die in gleicher Weise unter Verwendung von reinem  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  an Stelle des  $\text{ZnSO}_4$  mit einem *Aspergillus niger*, der auf Zn- und Be-freier Nährlsg. kultiviert worden war, durchgeführten Verss. hatten folgendes Ergebnis. Die Pilzmycelien erreichten in offenen Schalen ihr Maximum bei einem Be-Gehalt der Nährlsg. von  $\frac{1}{100\,000}$ — $\frac{1}{100\,000\,000}$ . Das Maximum wurde indessen erst in 9—10 Tagen erreicht, doch war diese Verzögerung nur eine relative, denn sie verringerte sich in dem Maße, als der Pilz sich an seine neue Nährlsg. gewöhnte. In Ggw. der obigen Be-Mengen trat normale Sporenbildung ein. Die Tatsache, daß der Pilz an die sogen. physiologischen Zn-Mengen ohne weiteres gewöhnt ist, führt Vf. darauf zurück, daß Spuren von Zn überall vorhanden sein dürften. — Die Faktoren Zeit und Gewöhnung spielen offenbar auch bei der Kultur des *Aspergillus* eine Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 409—11. [3/2.\*]) DÜSTERBEHN.

Fritz Ditthorn, *Über das Verhalten der Typhus- und typhusähnlichen Bacillen (Paratyphus A, B und Enteritis Gärtner) zu verschiedenen Zuckerarten und diesen nahestehenden mehratomigen Alkoholen*. Das Verhalten des Typhusbacillus in der BARSIEKOWSchen Traubenzuckerlsg. (Wien. Klin. Rundsch. 1901. Nr. 44; C. 1902. I. 489) ist ein ganz unregelmäßiges und wenig konstantes. Die Nutrose spielt bei der Veränderung dieses Nährbodens keine Rolle, es kommt vielmehr zum Teil auf den Traubenzucker, zum Teil, und dies wohl hauptsächlich, auf Besonderheiten der Kultur an. Die Reinheit des Traubenzuckers, sowie das Alter der Kultur haben keinen Einfluß auf die Vergärung des Zuckers. Im allgemeinen waren es stets die gleichen Kulturen, welche mit einem bestimmten Traubenzuckerpräparat langsame B. von S. und Koagulation hervorriefen; es koagulierten jedoch auch vielfach diese Stämme mit anderem Traubenzucker wiederum sehr stark. — Das Ausbleiben der Fällung oder Koagulation im Traubenzucker-Barsiekow-Nährboden durch einen typhusverdächtigen Stamm bei einer 3-tägigen Beobachtungszeit und noch länger schließt die Diagnose für Typhus keineswegs aus. Bei der Prüfung mit anderen Zuckerarten und verwandten Alkoholen ergab sich, daß der Typhusbacillus sich bei Galaktose, Maltose und Mannit ebenso unregelmäßig verhält, wie im Traubenzucker. Dulcitol und Rhamnose wurden von den Typhusstämmen ziemlich gleichmäßig entweder nur leicht gerötet oder nicht verändert.

Verss. mit Typhus A und B, sowie mit Enteritis Gärtner in Galaktose-, Maltose-, Rhamnose- und Mannitnutroselsgg. ergaben ähnliche unregelmäßige Resultate wie bei Typhus. Eine Differenzierung der 3 Gruppen war auf diese Weise nicht möglich. Auf Dulcitolnährböden machte sich ein quantitativer Unterschied bezügl. der Koagulation bemerkbar „Paratyphus B und Enteritis Gärtner-Bacillen koagulierten oder fällten in spätestens 3—4 Tagen, während Paratyphus A erst am 11. Tage zu koagulieren begann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 67. 497—509. 23/1. Berlin. Bakteriolog. Abt. d. Städt. Unters.-Amtes.) PROSKAUER.

**Ernesto Brugnatelli**, *Über die Bildung des Streptokokkenanaphylatoxins in vitro*. Mittels der FRIEDBERGERSchen Technik läßt sich aus Streptokokken in vitro Anaphylatoxin darstellen und der charakteristische Anaphylatoxinschock auslösen, wenn das Gift Meerschweinchen intravenös beigebracht wird. Das Streptokokkenanaphylatoxin enthält keine pyrogenen Substanzen u. verliert, ähnlich wie andere Anaphylatoxine, bei der Filtration durch Kerzen zum großen Teil seine toxischen Eigenschaften. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Teil. 16. 342—47. 25/1. 1913. [15/10. 1912.] Pavia. Geburtshilff.-gynäkol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**James Thompson**, *Die Einwirkung von Bacillus cloacae auf Citronensäure und Äpfelsäure in Gegenwart und in Abwesenheit von Sauerstoff*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 500; C. 1912. I. 1045.) In Abwesenheit von O wird Äpfelsäure durch B. cloacae nicht vergoren. In Ggw. von O wirkt B. cloacae auf Äpfelsäure in der Weise ein, daß CO<sub>2</sub>, Essigsäure, Bernsteinsäure u. Spuren von Äthylalkohol gebildet werden. Die Best. des respiratorischen Quotienten und des Molekularverhältnisses CO<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ergab Werte, die dafür sprechen, daß die Rk. im Sinne der Gleichung:  $3C_4H_6O_5 + 5O_2 = 2C_2H_4O_2 + 8CO_2 + 5H_2O$  verläuft. — Citronensäure wird durch B. cloacae auch in Abwesenheit von O vergoren; die Prodd. der Gärung sind CO<sub>2</sub>, Essigsäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure. Nach den für das Molekularverhältnis CO<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> gefundenen Werten zu schließen, verläuft die Rk. im Sinne der Gleichung:  $4C_6H_8O_7 + 2H_2O = 9C_2H_4O_2 + 6CO_2$ . In Ggw. von O wirkt B. cloacae auf Citronensäure ein unter B. von CO<sub>2</sub>, Essigsäure und Bernsteinsäure; die Best. des respiratorischen Quotienten und des Molekularverhältnisses CO<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> ergab Werte, die in der Mitte lagen zwischen den für die Gleichungen:



berechneten. — Methylacetylcarbinol wird bei der Vergärung von Äpfelsäure oder Citronensäure durch B. cloacae nicht gebildet. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 1—12. 17/12. [14/11.\*] 1912. LISTER Inst.) HENLE.

**F. Schönfeld und G. Himmelfarb**, *Ein neuer Pediokokkus, welcher auch Lagerbier schleimig machen kann (Pediococcus viscosus III)*. Während die bisher beobachteten Pediokokken wohl Weißbier, aber nicht das stark gehopfte Lagerbier schleimig machen konnten, haben Vf. jetzt eine Pediokokkenart gefunden, die Lagerbier in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig schleimig zu machen und es in einen sirupartigen Zustand zu bringen vermag. (Wechschr. f. Brauerei 29. 653—55. 16/11. 1912.) KEMPE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Arvid Blomquist**, *Untersuchungen über den Quecksilbergehalt in der Luft, im Staub usw. solcher Lokalitäten, in welchen mit metallischem Quecksilber gearbeitet wird*. Aus Anlaß einiger Krankheitsfälle unter den im physiologischen Institut der Universität Upsala beschäftigten Personen, wobei chronische Quecksilbervergiftung vermutet werden konnte, hat Vf. die Luft der fraglichen Räume dieses u. anderer Institute auf einen eventuellen Hg-Gehalt untersucht. In gleicher Weise wurde der Staub aus einigen Räumen, sowie der Harn der erkrankten Personen geprüft. — Zur Best. des in der Luft enthaltenen gasförmigen Hg verfuhr Vf. in der Weise, daß er das gasförmige Hg durch Behandlung mit Chlor in HgCl<sub>2</sub> verwandelte und

dieses der Luft durch Lösungsmittel entzog. Man stellt in dem betreffenden Raum drei hintereinander geschaltete Zylinder von je 200 ccm Rauminhalt auf, von denen der mittlere zur Hälfte mit Glasperlen gefüllt ist. In die beiden ersten Zylinder gibt man je 100 ccm 5%ig., 1%  $\text{SnCl}_2$  gel. enthaltende  $\text{HCl}$ , in den letzten 100 ccm 5%ig. Kalilauge, entwickelt in einer flachen Porzellanschale aus  $\text{HCl}$  und  $\text{KClO}_3$  Chlor, schließt den Raum möglichst gut ab u. saugt mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe im Laufe von ca. 10 Stdn. etwa 4000 l Luft durch die Absorptionszylinder.

Nach beendigter Absorption gießt man den Inhalt der 3 Zylinder in einen Kolben, spült die ersteren mit chlorhaltiger  $\text{HCl}$  und darauf mit W. nach, neutralisiert die gemischten sauren Fl. mit Kalilauge, macht sie von neuem durch 7 ccm 25%ig.  $\text{HCl}$  sauer, erwärmt sie im Wasserbade auf  $75^\circ$  und versetzt sie noch warm mit 8 g Hg-freiem Zinkstaub. Nach 10-stdg. Einw. des Zinkstaubs wird derselbe über Asbest abfiltriert, mit W. gewaschen u. in dem erwähnten Kolben in 60 ccm 25%ig.  $\text{HCl}$  gel. Nach beendigter Gasentw. gibt man 5 g  $\text{KClO}_3$  hinzu, setzt ein 1,5 m lauges, 5 mm weites Glasrohr (als Rückflußkühler) auf und erhitzt so lange im Wasserbade, bis sich das überschüssige Chlor verflüchtigt hat. Nach dem Erkalten spült man die Glasröhre mit W. aus, filtriert die Fl., wäscht Filter u. Kolben nach, so daß das Gesamtfiltrat 150 ccm beträgt, setzt 10—15 ccm einer Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in 2 Tln.  $\text{HCl}$ , D. 1,19, hinzu und erwärmt gelinde, wobei das vorhandene  $\text{HgCl}_2$  zu Hg reduziert wird. Enthielt die Probe so viel Hg, daß eine für das bloße Auge erkennbare Färbung oder Fällung entsteht, so wird die Fl. nach P. FARUP (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 44. 272; C. 1900. II. 213) durch ein Goldasbestfilter filtriert und das Hg gewichtsanalytisch bestimmt. Bemerkt man dagegen keine für das bloße Auge wahrnehmbare Rk., so legt man nach J. A. SCHILLBERG einen frisch ausgeglühten, 5 cm langen und 0,4 mm dicken Messingdraht in die Fl., schließt den Kolben und läßt ihn ca. 36—38 Stdn. bei  $40^\circ$  stehen. Darauf wäscht man den Draht mit verd. Natronlauge, W. und A., trocknet ihn zwischen Filtrierpapier ab und führt ihn in ein genau zu ihm passendes, mindestens doppelt so langes, an einem Ende zugeschmolzenes Capillarrohr ein, treibt das Hg durch vorsichtiges Erhitzen aus und schm. auch das andere Ende der Capillare zu. Bei Ggw. von Hg setzt sich etwa  $\frac{1}{2}$  cm vor dem Messingdraht ein geringer Beschlag an, der bei 120—150-facher Vergrößerung sich als größere und kleinere, spiegelnde Hg-Kügelchen zu erkennen gibt. Nach der Größe, Anzahl und Ausbreitung der Kugeln kann man sich bei einiger Erfahrung ein ungefähres Bild von dem Hg-Gehalt der Probe machen.

Die schädliche Wrkg. des Hg-Dampfes in der Luft läßt sich durch Aufstellen von Zinkplatten oder Zinkstaub oder durch Einstreuen von Schwefelpulver in die Ritzen des Fußbodens beseitigen. — Bezüglich der Einzelheiten der Untersuchungsergebnisse sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 29—46. [5/11. 1912].) DÜSTERBEHN.

G. Bataille, *Die Likörweine*. Es handelt sich um einen kurzen Auszug aus dem 1912 in Montpellier erschienenen Werke des Vfs. über die Weine von Roussillon. — Unterschieden werden 1. wirkliche natürliche Süßweine, — 2. auf natürlichem Wege gewonnene Likörweine, — 3. Mistellen. Aus den Ergebnissen seiner Unterss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Jedesmal, wenn ein Likörwein, der mindestens  $20^\circ$  Gesamt-A. besitzt, ein beträchtlich unter 3,5 liegendes Verhältnis  $P/\alpha$  zeigt, kann man ohne weiteres auf einen natürlichen Süßwein schließen. — 2. Wenn man einen Likörwein mit einem Verhältnis  $P/17$  zwischen 8 u.  $9^\circ$  und einem Verhältnis  $P/\alpha$  von höchstens 3,5 oder darunter findet, so wird man folgern dürfen, daß der ursprüngliche Most gut  $14^\circ$  A. besaß und daher zur Herst. von natürlichem Süßwein dienen konnte.  $P/17 = 9^\circ$  mit  $P/\alpha = 3,5$  entsprechen  $5^\circ$  A.,  $P/17 = 8^\circ$  mit

$P/\alpha < 3,5$  entsprechen  $> 5^\circ$  A. —  $P$  = Gehalt an reduzierenden Zuckern pro 1,  $P/17$  = die dem Zucker entsprechende Alkoholmenge,  $\alpha$  = saccharimetrische Ablenkung. (Ann. des Falsifications 6. 48—51. Jan.) DÜSTERBEHN.

F. E. Nottbohm, *Verwendung von Steinnuß zur Herstellung von Kaffeersatzmitteln*. Vf. weist darauf hin, daß neuerdings Steinnußabfälle, von der Knopffabrikation herrührend, bei der Herst. von Kaffeersatzmitteln Verwendung finden. Nach eingehender Erörterung der Frage nach der Zulässigkeit dieser Verwendungsart an Hand der hierüber bereits vorliegenden Literatur kommt Vf. zu der Forderung eines Zwanges zur Kennzeichnung der bei Herst solcher Mittel verwendeten Rohmaterialien, wie er, wenigstens für das vorwiegende Rohmaterial, in der Schweiz bereits besteht. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 144—49. 1/2. 1913. [17/12. 1912.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Carlo Formenti, *Kupfer im Kakao und Schokolade*. Es betrug der Gehalt an Cu in 1 kg:

Kakaobohnen (3 Proben). . . . .	0,020	0,027	0,034 g
Kakaoschalen (3 Proben). . . . .	0,014	0,035	0,040 „
Schokolade (37 Proben) . . . . .	0,004—0,025	im Mittel 0,012 „.	

Diese Werte stimmen mit den wenigen, hierüber in der Literatur vorliegenden Werten überein, mit Ausnahme der Zahlen von GAUTIER (Le Cuiyre et le Plomb dans l'alimentation et l'industrie au point de vue de l'hygiène. Paris 1883, J. B. BAILLIÈRE et fils) und von TISZA, die für 1 kg Kakaoschalen bis zu entsprechend 0,225 und 0,108 g Cu fanden. Vf. hat die Cu-Best. im wesentlichen nach den von GAUTIER (l. c.) angegebenen Verf. ausgeführt; die Abscheidung des Cu geschah elektrolytisch. (Ztsch. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 149—54. 1/2. 1913. [5/12. 1912.] Mailand. Städt. Chem. Lab.) RÜHLE.

E. J. Sarin, *Beiträge zur Kenntnis des russischen Honigs*. Es wurden 65 Proben echten Honigs, 5 Proben Honig von Bienen, die mit Rohrzucker gefüttert worden waren, u. 2 Proben unreifen Honigs untersucht. Die Ergebnisse werden tabellarisch geordnet gegeben. Der Wassergehalt schwankte von 14,80—21,79%, Mittel 16,39%; als höchste Grenze sind für reifen Honig 22% anzusehen. Der Gehalt an Saccharose schwankte von 0—5,49%, er betrug im Mittel 1,90%; als höchster zulässiger Wert sind 5% anzusehen. Da Zuckerfütterungshonig einen Gehalt an Saccharose haben kann, wie man ihn bei echtem Honige trifft, so kann die Best. des Saccharosegehalts keinen Schluß zulassen, ob ein Honig echt ist oder ein Zuckerfütterungsprod. darstellt. Es schwankte ferner der Gehalt an:

Invertzucker. . . . .	von 65,64 — 79,20; im Mittel 74,91 %
Nichtzucker. . . . .	„ 2,20 — 14,98 „ „ 5,96 „
Asche (Fe- und Mn-haltig) . . . . .	„ 0,032— 1,020 „ „ 0,184 „
Säure (als Ameisensäure) . . . . .	„ 0,029— 0,198 „ „ 0,108 „
N-Substanz . . . . .	„ 0,100— 1,563 „ „ 0,437 „
Tanninfällung, nach LUND . . . . .	„ 0,5 — 7,5 „ „ 2,0 ccm
Phosphorwolframfällung, nach LUND. . . . .	„ 0,2 — 5,5 „ „ 1,3 „

Die Best. von Invertzucker, Asche, S., N-Substanzen u. der Albuminatfällung nach LUND besitzt für den Nachweis einer Verfälschung keinen großen Wert. Fe und Mn gehören zu den normalen Bestandteilen der Honigasche. Die dunkelgefärbten Honige, außer Coniferenhonigen, besitzen hohen Gehalt an Fe, Mn, Eiweißstoffen und Katalase; die Best. der letzteren besitzt zurzeit noch keinen



großen Wert infolge mangelhafter Erforschung der Eigenschaften dieses Enzyms. Die Prüfung auf Diastase ist ein sicheres Mittel zur Erkennung stark erhitzten Honigs. Der Ausfall der LEYSchen Rk. hängt von der Menge der Eiweißkörper ab, derart, daß bei hohem Gehalte daran die Rk. auf Vorliegen reinen Honigs, bei wenig Gehalt daran auf Vorliegen verfälschten Hönigs deutet. Die FIEBESche Rk. ist ein wertvolles Hilfsmittel zum Nachweise von Verfälschungen des Honigs mit Invertzucker, der durch Säureinversion erhalten wurde; durch 1-stdg. Erhitzen des Honigs auf 100° wird der Ausfall der Rk. nicht beeinflußt. Die Rk. von BROWNE, JÄGERSCHMID, ARMANI und BARBONI sind weniger empfindlich als die FIEBESche Rk. Die Prüfung auf Stärkezucker nach FIEBE ist empfindlich und zuverlässig. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 131—44. 1/2. 1913. [16/12. 1912.] St. Petersburg. Landw.-Bakteriolog. Lab. d. Ackerbauministeriums [Direktor: M. G. TARTAKOWSKY].) RÜHLE.

**Friedrich Kornfeld**, *Über das Vorkommen von Alizarin im Krebspanzer*. Unter Berücksichtigung der Einwände von GRANDMOUGIN (S. 834) ergänzt Vf. seine Auffassung dahin, daß nicht ausschließlich das vorhandene *Alizarin* das Rotwerden der Krebse beim Kochen hervorruft, sondern, daß auch noch andere Farbstoffe dazu beitragen; das leuchtende u. satte Rot der gekochten Krebschalen dürfte indes nur der Alizarinlackbildung zuzuschreiben sein. — Der Nachweis von Alizarin in den Krebschalen wird dadurch erschwert, daß der Farbstoff bei allen Lösungsvers. durch Ggw. von Körpern, die mit ihm in Rk. treten, in unl. Verb. übergeführt wird; besonders gelingt der Nachweis in den Schalen gekochter Krebse infolge der Unlöslichkeit des entstandenen Lackes in keiner Weise. Extrahiert man dagegen ungekochte Krebspanzer mit viel k. A., läßt bei gewöhnlicher Temp. verdunsten und digeriert den roten Rückstand mit NaOH, so geht Alizarin mit blauvioletter Farbe in Lsg. — Kochen von Krebsen in W., das einige Tropfen einer Eisensalzlsg. enthält, ergibt die charakteristische Bordeauxfarbe des gemischten Alizarintonerdeisenlacks, u. zwar nur an einzelnen Stellen des Panzers, am deutlichsten auf dem Bruststück. — Anscheinend findet sich eine Ausscheidung von Alizarin bei jungen Tieren noch nicht vor, sondern stellt sich erst in der späteren Entwicklung ein. (Chem.-Ztg. 37. 71. 16/1.) HÖHN.

**Robert Cohn**, *Lecithinpräparate und die chemische Bestimmung des Lecithins*. Es sollen die verschiedenen Fehlerquellen der Lecithinbestimmungsverfahren besprochen und ein brauchbares Verf. angegeben werden. Die Best. zerfällt in die Extraktion der Lecithins, die Reinigung und die Veraschung des Extrakts nebst Best. des  $P_2O_5$ . Zur Extraktion wird das fein gepulverte Präparat (bei Handelslecithinen etwa 1—2 g, für lecithinhaltige Nährpräparate etwa 5—20 g, so viel, daß mindestens etwa 0,05 g  $Mg_2P_2O_7$  zur Wägung gelangen) in einem Stehkolben zweimal mit je etwa 100 cem Alkohol (96%ig.) mehrere Stunden digeriert, und zwar das erste Mal bei gewöhnlicher Temperatur, das zweite Mal bei schwach siedendem Wasserbade am Rückflußkühler. Der Rückstand wird dann mit Sand verrieben, nochmals mit Alkohol und darauf mit etwa 100 cem Chloroform 2 Stdn. am Rückflußkühler digeriert. Bei fettreichen Prodd. empfiehlt sich, die Extraktion mit Chlf. unmittelbar nach der Behandlung mit k. A. vorzunehmen, um die Extraktion mit h. A. zu erleichtern. Eine Behandlung mit Ä. kann unterbleiben, da die in A. unl. Eigelbphosphatide durch Chlf. gel. werden. Je nach dem Fabrikationsverf. ist die Extraktion mehr oder weniger schwierig. Der nach dem Verdunsten der alkoh. und Chlf.-Auszüge verbleibende Rückstand wird durch 2-stdg. Digerieren am Rückflußkühler mit etwa 100 cem Chlf., in dem sowohl  $P_2O_5$  als auch Glycerinphosphorsäure unl. sind, gereinigt. Die Veraschung kann ge-

schehen auf trockenem Wege mit Soda-Salpeter (3 : 1) oder mit Salpeter-Schwefelsäure nach NEUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 43. 32; C. 1904. II. 1626); auch das Verf. nach VOZÁRIK (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 426; C. 1912. I. 1333) gibt exakte Werte, nur muß man hierbei wie auch bei dem erstgenannten Verf. Sorge tragen, daß sich die Verbrennungsgase nicht entzünden (Erhitzen anfänglich mit kleiner Flamme) und durch zu heftiges Verbrennen kein Verspritzen von Substanz stattfindet. Die Asche wird in  $\text{HNO}_3$  gel., u. die  $\text{P}_2\text{O}_5$  am sichersten mit  $\text{NH}_4$ -Molybdat gefällt und schließlich als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gewogen.

Bei Unters. zahlreicher Lecithinpräparate des Handels ergab sich, daß der Gehalt an Lecithin mehrfach hinter dem gekennzeichneten Werte zurückblieb, was zur Beanstandung führte. Ein als „purissimum“ bezeichnetes Präparat sollte wenigstens 90—95% Lecithin enthalten. Zur Prüfung solcher Präparate auf *Cholesterin* digeriert man etwa 1 g mit frisch destilliertem Aceton während 2 Stdn. und stellt mit dem Rückstande der Acetonlsg. die LIEBERMANNsche Cholesterlk. an (Essigsäureanhydrid und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Auch bei Lecithinnährpräparaten soll der tatsächliche Gehalt an Lecithin dem gekennzeichneten bis auf etwa 10% des Gesamtlecithingehalts entsprechen; außerdem soll der Lecithingehalt als solcher angegeben werden und nicht als Lecithalbumin oder Lecithineiweiß, deren Gehalt an Lecithin von 5—30% Lecithin u. mehr schwanken kann (vgl. auch Vf., Pharmaz. Ztg. 57. 281; C. 1912. I. 1732).

Die Frage, ob im *Eigelb* geringe Mengen Lecithin chemisch gebunden und daher nicht ohne weiteres extrahierbar sind, läßt Vf. offen, wenngleich der Umstand, daß sich das Lecithin aus Eigelb mit k. A. fast quantitativ ausziehen läßt, gegen eine chemische Bindung zu sprechen scheint. Die Schwierigkeit bei der Extraktion des Lecithins beruht auf seiner und der es begleitenden Eiweißstoffe Kolloidnatur und der starken Adsorption des ersteren durch letztere. Es mag sein, daß bei lange gelagerten oder stark erhitzten Lecithinpräparaten allmählich die physikalische Adsorption in chemische Bindung übergeht. Hiermit können sich die Schwierigkeiten erklären, die man bei Unters. solcher, gelagerter oder erhitzter, Präparate oft beobachtet; bisweilen blieben 10—15% des Gesamtlecithins im Extraktionsrückstand zurück. Dies sind indes Ausnahmefälle, durch die die Brauchbarkeit des angegebenen Verf. für normale Lecithinpräparate nicht eingeschränkt wird. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 54—62. 15/2. Berlin.) RÜHLE.

## Agrikulturchemie.

Th. Pfeiffer und E. Blanck, *Die Bedeutung des Analysenfehlers bei der Entscheidung von Fragen über den Stickstoffhaushalt des Ackerbodens*. Die Unterss. der Vff. zeigten, daß für ihren Versuchsboden der wahrscheinliche Fehler der N-Best. so groß ist, daß die Aufstellung einer brauchbaren N-Bilanz des Bodens nicht mehr möglich ist. (Landw. Vers.-Stat. 78. 367—74. 30/12. 1912.) KEMPE.

Th. Pfeiffer und E. Blanck, *Der Einfluß einer Zuckergabe auf die Ertragsfähigkeit eines Bodens*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Mitteilungen der Landw. Institute Breslau 6. 601.) Durch eine ziemlich bedeutende Zuckergabe auf dem benutzten Boden ließ sich keine nennenswerte Ertragsteigerung bei Hafer u. Rüben erreichen. (Landw. Vers.-Stat. 78. 375—88. 30/12. 1912.) KEMPE.

Ch. Brioux, *Gemahlene Erdnußschalen oder Erdnußkleie?* In letzterer Zeit tauchen auf dem Futtermittelmarkte immer mehr fein gemahlene Erdnußschalen unter dem Namen Kleie auf. Während letztere das Prod. des Schälens der Erd-

nüsse ist, bestehen erstere aus den stark verholzten u. verkieselten Hülsen, deren Nährwert = 0 ist. Frei von Beimengungen enthalten beide Prodd. folgende Rohnährstoffe:

	Gemahlene Erdnußschalen	Erdnußkleie
Wasser . . . . .	9,08	9,64
Protein . . . . .	4,00	15,56
Fett . . . . .	0,66	14,18
N-freie Extraktstoffe. . . . .	26,90	29,45
Rohfaser . . . . .	57,84	23,38
Asche . . . . .	1,52	7,76

(Ann. des Falsifications 6. 25—27. Januar. Seine-Inférieur. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) GRIMME.

F. Honcamp, M. Reich und H. Zimmermann, *Über Perillakuchen und Mowramehl*. Perillakuchen bilden die Preßrückstände des Perillaöles, das aus den Samen der in Japan, China und Indien wachsenden Labiate *Perilla ocimoides* L. gewonnen wird. Die untersuchten Kuchen enthielten 12,30% W., 36,31% Rohprotein, 35,20% Reineiweiß, 19,74% N-freie Extraktstoffe, 7,05% Rohfett, 16,28% Rohfaser und 8,32% Reinasche. *Ausnutzungsversuche mit Hammeln* zeigten, daß die *Perillakuchen als Futtermittel* trotz ihres Protein- und Fettreichtumes hinsichtlich ihres Gehaltes an verdaulichem Eiweiß und Stärkewert nicht mit besseren Ölrückständen konkurrieren können. — Das Mowramehl wird aus den Preßrückständen des Mowraöles hergestellt, das aus den Samen der in Ostindien einheimischen Sapotacee *Bassia latifolia* Roxb. gewonnen wird. Das Mowramehl ist recht proteinreich, kann aber wegen seines hohen Saponingehaltes (ca. 30%) nicht als Futtermittel verwendet werden. Besondere Verss. zeigten die starke hämolytische Giftwrkg. des Mowramehles und des daraus hergestellten Saponins. (Landw. Vers.-Stat. 78. 321—47. 30/12. 1912. Rostock. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

G. Bredemann, *Über Preßkuchen der Perillasaat*. Die Arbeit enthält Angaben über Verbreitung, Kultur und Chemie der ölliefernden Perillen, besonders *Perilla ocimoides* und *Perilla arguta*, sowie über den Bau und die mkr. Kennzeichen der Perillasaat. (Landw. Vers.-Stat. 78. 349—65. 30/12. 1912. Harleshausen [Cassel]. Landw. Vers.-Stat.) KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Nachtrag zu der Mitteilung über die Pegmatitminerale von Ampangabé (Madagaskar)*. In Ergänzung seines früheren Berichtes (Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 180; C. 1912. II. 1748) teilt Vf. mit, daß er glasartigen, weißen oder rosa gefärbten, durchsichtigen Topas in dodekaedrischen u. säuligen Formen, vergesellschaftet mit 2—3 cm großen, durchsichtigen Muscovitlamellen beobachten konnte. (Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 228—31. Nov. 1912.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Ergänzende Mitteilung über die Mineralien von Ambatofotsikely (Madagaskar)*. 27 km westlich von Miandrarivo findet sich neben den bereits früher erwähnten (Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 180; C. 1912. II. 1748) schönen Monaziten mit Eindrücken von Glimmer ein dem norwegischen sehr ähnlicher *Orthit* mit D. 3,43 und der untenstehenden Zus. (PISANI). Unter der Annahme, daß das W. Konstitutionswasser sei, schreibt Vf. die Formel dieses oft mit Euxenit verwech-

selten radioaktiven Orthits  $[(\text{Si,Th})\text{O}_4]_{11}(\text{Al,Ce,La,Di,Fe})_{31}(\text{Ca,Fe,H}_2)_{10}$ . Als weiterer Fundort wird Mananjara, am Fuß des Berges Vohitrambo, genannt.

SiO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(La,Di) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Y,Er) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	H <sub>2</sub> O
32,00	5,60	12,40	9,08	7,38	0,40	4,50	11,60	0,54	15,58	1,24.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 231—33. Nov. 1912.)

ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Einige neue Beobachtungen an den Uranmineralien der Provinz Itasy (Madagaskar)*. Das für Blomstrandit gehaltene Mineral (Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 321; 35. 88; C. 1911. I. 680; 1912. I. 203) von Antanifotsy, an dem das Oktaeder und das Rhombendodekaeder auftritt, wurde auch bei Andibakely u. bei Ambalahazo, 50 km westlich von Ampangabé, gefunden. Hier hatte es D. 3,75 und nach PISANI Zus. 1, so daß es nicht Blomstrandit, sondern Betafit ist. — Bei Andibakely ist der Betafit mit Apatit u. *Euxenit* vergesellschaftet, welch letzterer bis 6 cm lange Individuen bildet und nach PISANI die Zus. 2 hat, also auffallend uranarm ist. D. 4,59. — Vf. berichtigt frühere Analysen dahin, daß im *Samiresit*, Betafit, Blomstrandit und *Ampangabeit* das Uran nicht als UO<sub>2</sub>, sondern vielmehr als UO<sub>3</sub> enthalten ist.

	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>	(Y,Er) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(La,Di) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.	34,80	1,00	16,20	0,37	1,12	27,15	—	—	—	1,00
2.	35,50	—	23,60	—	3,70	—	3,00	20,80	0,40	1,70

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	PbO	H <sub>2</sub> O	Glühverl.	Summe
1.	1,50	0,50	Sp.	3,12	0,38	12,50	—	99,64
2.	1,31	1,09	—	4,01	—	—	4,35	

(Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 233—35. Nov. 1912.)

ETZOLD.

**Horace L. Wells**, *Notiz über künstlichen Sperrylith*. Beim Schmelzen des aus sehr verschiedenen Stoffen bestehenden Schlammes, der sich bei der Elektrolyse des Kupfers an den Anoden bildet, wurde man auf kleine, sehr lebhaft glänzende, scharf ausgebildete Würfel, Oktaeder u. Rhomboeder mit muscheligen Bruch aufmerksam, welche sich von W. schwer benetzen ließen u. infolgedessen trotz hoher D. die Neigung zeigten, auf W. zu schwimmen. Diese Kryställchen stimmen in jeder Beziehung (sogar in der Größe) mit dem natürlichen Sperrylith, PtAs<sub>2</sub>, von Sudbury, Nordkarolina und Wyoming überein, der bis jetzt künstlich in Krystallen noch nicht erhalten worden ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 171 bis 172. Febr. Sheffield Laboratory, New Haven.)

ETZOLD.

**Ernesto Manasse**, *Chloritoid (Ottrelith) der apuanischen Alpen*. Vf. beweist auf optischem u. chemischem Wege die völlige Übereinstimmung des apuanischen Ottreliths mit dem Chloritoid. Der angeblich größere SiO<sub>2</sub>-Gehalt des ersteren beruht auf beigemengtem Quarz. Wegen der optischen Eigenschaften, besonders des von D'ACHIARDI falsch angegebenen Pleochroismus sei auf das Original verwiesen. Härte ca. 6, D. 3,44, 3,51 u. 3,56. Analysen: Ottrelith 1 von Stazzema,

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	24,37	Sp.	37,03	5,36	21,91	0,52	0,16	4,32	7,16	100,83
1a.	24,21	—	37,56	5,34	21,62	—	—	4,05	7,22	100,00
2.	26,07	Sp.	37,01	3,97	24,76	Sp.	0,12	1,90	7,03	100,86
2a.	23,95	—	38,00	3,96	24,95	—	—	2,00	7,14	100,00
3.	25,36	Sp.	38,99	2,54	23,06	Sp.	0,24	3,16	7,28	100,63
3a.	24,30	—	39,48	2,57	23,15	—	—	3,25	7,25	100,00

2 von Camporaghena bei Fivizzano, 3 von Corchia. Daraus die Formeln: 1.  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\frac{3}{4}\text{FeO}, \frac{1}{4}\text{MgO}) \cdot (\frac{11}{12}\text{Al}_2\text{O}_3, \frac{1}{12}\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$ , 2.  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\frac{7}{8}\text{FeO}, \frac{1}{8}\text{MgO}) \cdot (\frac{15}{16}\text{Al}_2\text{O}_3, \frac{1}{16}\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$ , 3.  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\frac{4}{6}\text{FeO}, \frac{1}{6}\text{MgO}) \cdot (\frac{23}{25}\text{Al}_2\text{O}_3, \frac{1}{25}\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$ . Diese Formeln liefern die unter 1a, 2a und 3a angegebenen Zahlen, so daß die chemische Übereinstimmung des Ottreliths mit dem Chloritoid erwiesen ist. (Atti Soc. Tosc. Scienze naturali, Pisa, memorie 26. 23 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 329 bis 330. 28/1. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**Ernesto Manasse**, Über die chemische Zusammensetzung einiger Mineralien der Chloritoidgruppe. Die im vorstehenden Referat niedergelegten Resultate legten den Gedanken nahe, weitere Glieder der Sprödglimmerfamilie zu untersuchen. Der *Masonit* von Natick (Rhode Island), dessen seitherige Analysen wenig übereinstimmen, ergab mit möglichst reinem, höchstens Biotitspuren enthaltendem Material die Zahlen unter 1., welche auf die Formel  $\text{H}_2\text{R}^{\text{II}}\text{R}_3^{\text{III}}\text{SiO}_7$  oder spezieller  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\frac{15}{16}\text{FeO} + \frac{1}{16}\text{MnO}) \cdot (\frac{9}{10}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{10}\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$  führen; D. 3,54. — Vom *Sismondin* ergab eine neue, mit sehr reinem Material vom Vallone di Champ de Praz im Aostatal ausgeführte Analyse die Zahlen unter 2. und demnach die Formel  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O} (\frac{3}{5}\text{FeO} + \frac{2}{5}\text{MgO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ; D. 3,45. Dieser *Sismondin* war von einem chloritischen Mineral begleitet, welches die Zus. 3. aufwies. Diese liefert die Formel  $\text{H}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Fe}_4\text{Al}_3\text{Si}_{16}$ , entsprechend der TSCHERMAKSCHEN Formel  $2\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Sp}_2) + [2\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_6 + \text{H}_4\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{Si}_6](\text{At}_2)$ , aus der die Zahlen unter 3a. folgen. — Die bisherigen Analysen des *Ottreliths* von Ottrez führen nicht entfernt auf die Chloritoidformel  $\text{H}_2\text{R}^{\text{II}}\text{R}_3^{\text{III}}\text{SiO}_7$ , infolge dessen führte Vf. eine neue aus (4.). Berechnet man dieselbe auf 100 u. zieht für den tatsächlich reichlich eingelagerten Quarz 24,38% ab, so erhält man, wieder auf 100 berechnet, die Zahlen unter 5. und daraus die Formel  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\frac{4}{6}\text{FeO} + \frac{1}{6}\text{MnO} + \frac{1}{6}\text{MgO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . In ähnlicher Weise ergibt der *Ottrelith* aus den quarzreichen Phylliten vom Mt. Fenouillet bei Hyères die Zahlen unter 6. und daraus nach Abzug von 7,65 Quarz die Formel  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\frac{14}{18}\text{FeO} + \frac{2}{18}\text{MgO} + \frac{1}{18}\text{CaO} + \frac{1}{18}\text{MnO}) \cdot (\frac{11}{12}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{12}\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$ . — Auch der *Venasquit* aus den Pyrenäen enthält Quarz u. liefert aus Analyse 7. nach Abzug von 17,98% für diesen Quarz die Formel  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\frac{13}{15}\text{FeO} + \frac{2}{15}\text{MgO}) \cdot (\frac{16}{15}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{15}\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$ . — Für die 5 untersuchten Sprödglimmer haben also die Analysen auf die gemeinsame Formel  $\text{H}_2\text{R}^{\text{II}}\text{R}_3^{\text{III}}\text{SiO}_7$  geführt, worin  $\text{R}^{\text{II}}$  vorzugsweise Al, daneben etwas Fe bedeutet.  $\text{R}^{\text{III}}$  ist nicht nur Fe und Mg, sondern auch etwas Mn und Ca. Bei den Analysen ist häufig der beigemengte Quarz zu berücksichtigen:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	24,56	34,57	5,93	27,20	1,14	0,36	—	—	—	6,64	100,40
2.	25,36	42,58	0,72	18,02	0,53	5,96	0,18	—	—	7,50	100,85
3.	28,06	21,25	—	9,75	—	27,46	—	0,55	0,30	11,78	99,15
3a.	29,02	21,04	—	9,87	—	27,70	—	—	—	12,37	100,00
4.	42,93	29,60	0,86	15,43	3,75	2,12	—	—	—	5,48	100,17
5.	24,44	39,08	1,14	20,36	4,95	2,80	—	—	—	7,23	100,00
6.	29,71	34,35	4,71	20,33	1,41	1,69	1,16	—	—	6,64	100,00
7.	37,87	31,12	3,25	20,48	0,62	1,44	Sp.	—	—	5,80	100,58.

(Atti Soc. Tosc. d. Sc. Nat. Proc. verb. 20. 29—42; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 330—33. 28/1. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**Ernesto Manasse**, Über einige toskanische Mineralien. *Turgit* von Rosseto (Elba) bildet wenige Millimeter dicke, faserige, glänzende, stahlgraue Krusten oder Stalaktiten auf Brauneisen und wurde bisher für Goethit gehalten. G. 4,34,

Härte 5. Zus. 1. Formel  $H_2Fe_4O_7$ . — *Goethit* vom Capo d'Arco (Elba) bildet faserige Überzüge auf Limonit und ist bedeckt von Kalkspat. Härte 5—5,5, D. 4,17. Zus. 2. Formel  $HFeO_2$ . — Zinkhaltiger *Manganspat* von Rosseto sitzt als unvollkommene Kryställchen auf dem Turgit, hat rosenrote Farbe, lebhaften Glasglanz, Härte 5, D. 3,86, Zus. 3 und besteht demnach aus 50  $MnCO_3$ , 45  $ZnCO_3$ , 4  $CaCO_3$ , 1  $FeCO_3$ , Spur  $MgCO_3$ . — *Jarosit* vom Capo d'Arco bildet Knöllchen und dünne Überzüge im und auf dem Limonit, hat braune Farbe, diamantartigen Glanz und ist u. Mk. goldgelb durchsichtig. Zus. 4, worin 91,17 Jarosit und der Rest Kieselsäure + Limonit. Der Jarosit vom Capo Calamita (Elba) bildet Inkrustationen auf limonitischen Mineralien. Zus. 5, worin 95,33 Jarosit, der Rest Quarz und Limonit. Formel  $9Na_2Fe_3(OH)_{12}(SO_4)_4 + K_2Fe_3(OH)_{12}(SO_4)_4$ . — *Alunogen* (*Keramohalit*) von Vigneria (Elba) begleitet den Ihleit, welcher wahrscheinlich mit dem chilenischen Copiapit identisch ist. Zus. 6, die darin enthaltenen 88,37 reiner Alunogen haben die Zus. 6a u. die Formel  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ .  $18H_2O$  würde weniger stimmen. — *Fibroferrit* vom Capo Calamita, von Vigneria und vom Capo d'Arco. Feinfaserig, gelblichgrün, seidenglänzend, höchstens ganz schwach pleochroitisch, gerade auslöschend, positiv stark doppeltbrechend. Nur in etwas saurem  $H_2O$  ganz löslich. Härte 2. D. 2,08—2,09. Zusammensetzung 7, gut der Formel  $Fe_2O(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$  oder  $Fe(OH)SO_4 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$  entsprechend. 1,50 FeO entsprechen einer Verunreinigung durch 5,80 Eisenvitriol. Bei 98—100° entweichen 23,02, bei 285° im ganzen 35,6  $H_2O$ , das in feuchter Luft auch wieder aufgenommen wird. Bei Glühhitze hinterbleibt  $Fe_2O_3$ , demnach schreibt Verfasser die Konstitutionsformel  $O \left\langle \begin{array}{l} Fe \equiv (SO_4) \\ Fe \equiv (SO_4) \end{array} \right. \cdot 10H_2O$ . Beim allmählichen Erhitzen ändert sich das optische Verhalten stetig.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Unl.	FeO	MgO
1.	1,18	—	93,54	—	—	4,95	—	—	—	—	—
2.	3,21	—	87,10	—	—	10,11	—	—	—	—	—
3.	—	—	—	—	—	—	36,60	—	—	0,66	0,05
4.	2,16	—	48,68	7,82	1,77	(10,86)	—	28,71	—	—	—
5.	1,20	—	50,28	0,98	5,55	(10,38)	—	31,61	—	—	—
6.	—	14,30	0,42	0,45	0,21	44,31	—	37,80	0,24	2,16	Sp.
6a.	—	16,18	—	—	—	45,21	—	38,61	—	—	—
7.	—	—	30,58	—	—	36,40	—	32,03	—	1,50	—
			MnO			ZnO				CaO	
		3.	30,17			31,03				2,10	

(Atti R. Soc. Tosc. di Sc. nat. Pisa. Memorie 27. 9 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. II. 343—46. 28/1. Ref. BAUER.) ETZOLD.

A. Jorissen, *Über die Verbreitung des Molybdäns im Lütticher Steinkohlenrevier*. Durch Extraktion des den industriellen Feuerungskämen aus der Umgebung von Lüttich und Charleroi entstammenden Rußes und Staubes mit verd. HCl ließen sich nicht unerhebliche Mengen von Molybdänverb. gewinnen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 21—25. Januar. Lüttich.) HENLE.

Chas. Baskerville, *Amerikanischer Ölschiefer*. Angaben über das Vorkommen von Ölschiefer in den einzelnen Staaten Nordamerikas. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 73—74. Januar 1913. [September 1912.\*] New York. College of the City.) GRIMME.

S. P. Thacher, *Arkosit*. Arkosit, ein *Asphaltit*, kommt im Distrikt Arkosa in großen Lagern vor. Er ist inert, neutral, nicht katalytisch, nicht hygroskopisch,

D. 1,15, leitet nicht den elektrischen Strom. Er eignet sich ausgezeichnet als Iso-liermasse, Filtermasse für ätzende Fl. und Füllmasse für Kautschukpräparate. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 83. Januar.) GRIMME.

J. W. Turrentine, *Zusammensetzung der Salzquellen der Vereinigten Staaten (mit Analysen von W. H. Roos, A. R. Merz und R. F. Gardner)*. III. Salzwasser des Ozeans und der Salzseen. (II. Mitteilung vgl. S. 1060.) Analysen von W. aus den Salzseen der Becken von Lahontan, Bonneville, Zentral- u. Südkalifornien, Südnevada und von ozeanischen Salzablagerungen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 19—24. Januar 1913. [9/10. 1912.] Washington. U. S. Department of Agriculture, Bureau of Soils.) GRIMME.

Leslie Russell Milford, *Neuere Analysen der Mineralwässer von Saratoga*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. S. 320.) Chemische Analyse des Peerless-, Magnetic-, Kaiser, PUTNAM- und PATTERSON-Sprudels. Die erhaltenen Werte sind in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt, betreffs deren auf das Original verwiesen wird. Die oftmals wiederholte bakteriologische und hygienische Unters. ergab stets Einwandfreiheit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 24—26. Januar 1913. [8/10. 1912.] Albany, New York, State Hygienic Lab. State Department of Health.) GRIMME.

W. N. Hartley, *Über einige mineralische Bestandteile einer staubigen Atmosphäre*. (Ztschr. f. wss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 11. 414—19. — C. 1911. II. 984.) BYK.

Jean Meunier, *Über die Spektren der Nebelflecke und die sich hieraus ergebenden Analogien*. (Vgl. S. 500.) Vf. führt aus, daß sich in dem Linienspektrum der Nebelflecke ohne Zweifel Linien des H, Fe und Ti befinden, und folgert daraus, daß Fe und Ti in den absolut gasförmigen Flammen existieren können, welche unter ähnlichen physikalischen Bedingungen auftreten, wie sie auf der Oberfläche der Sonne und im Kern der Nebelflecke vorhanden sind. Das Auftreten dieser Spektrallinien in den Flammen beweist weiter die Ggw. von O in den kosmischen Medien, wo sich diese Spektren bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 391 bis 393. [3/2.\*]) DÜSTERBEHN.

A. Lacroix, *Die mineralische und chemische Beschaffenheit der Vulkanlaven im Inneren von Madagaskar*. Vf. beschreibt die Laven der Massive von Ankaratra und Itasy, von denen die des ersteren eine leukokrate und eine basaltische Reihe bilden, und ordnet dieselben auf Grund zahlreicher Analysen BOITEAUS in das quantitative amerikanische System ein. Es stellt sich heraus, daß beide Vulkane von verwandten Magmen, aber nicht von einem und demselben gebildet worden sind. Die Entw. ist bei beiden so erfolgt, daß Feldspatbasalte, trachytische, phonolithische und basische Alkaligesteine aufeinander gefolgt sind, beim Massiv von Ankaratra wurden aber dann, ehe die eruptive Tätigkeit vollständig erlosch, nochmals Feldspatbasaltlaven gefördert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 175 bis 180. 20/1.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

William H. Fry, *Mineralogische Bodenanalyse*. Angaben zur mineralogischen Identifizierung der einzelnen Bodenkonstituenten. Zur Trennung der verschiedenen

Bestandteile lassen sich mit Erfolg anwenden die mechanische Trennung durch Schlämmen mit Fl. verschiedener D.D., Zentrifugieren, Herausholen magnetischer Bestandteile mit einem starken Elektromagnet. Die eigentliche Identifizierung erfolgt neben mikrochemischen Rkk. fast ausschließlich mit dem petrographischen Mikroskop. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 30—32. Januar 1913. [17/8. 1912.] Washington. U. S. Department of Agriculture. Bureau of Soils.) GRIMME.

P. L. Gile und C. N. Ageton, *Die Bedeutung des Kalkmagnesiaverhältnisses bei Bodenuntersuchungen.* Vff. weisen an der Hand eines großen Analysenmaterials nach, daß die Annahme, die Fruchtbarkeit eines Bodens wäre am besten mit einem engen Kalkmagnesiaverhältnis (1 : 1—4 : 1), nicht der Wirklichkeit entspricht. So wurden ausgezeichnete Ananas- und Zuckerrohrböden analysiert, bei denen das Verhältnis bis zu 300 : 1 heraufging. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 33—35. Januar 1913. [13/9. 1912.] Mayaguez. Landwirtschaftl. Vers.-Stat. für Porto Rico.) GRIMME.

O. C. Smith, *Vorschlag zur Modifizierung der offiziellen Methode zur Bestimmung von Humus.* Der mit 1%ig. HCl gewaschene Boden wird 24 Stdn. mit 4%ig. NH<sub>3</sub> unter Schütteln extrahiert, 12 Stdn. absetzen lassen, ein Teil des Filtrats mit wenig Ammoniumcarbonat versetzt und nach 12-stünd. Stehen durch ein gehärtetes Faltenfilter filtriert. 100 ccm des klaren Filtrats werden abgedampft u. der Rückstand sowohl nach dem Trocknen, wie nach dem Glühen gewogen. Differenz = Humus. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 35—37. Januar 1913. [24/8. 1912.] Columbia. Missouri-Univ. Abteil. f. landwirtschaftl. Chemie.) GRIMME.

W. Autenrieth und Albert Funk, *Über die colorimetrischen Bestimmungsmethoden der Wasseruntersuchung mittels des Autenrieth-Koenigsbergerschen Colorimeters.* Das Colorimeter (vgl. AUTENRIETH u. FUNK, S. 661) wird an Hand mehrerer Abbildungen nochmals nach Einrichtung und Handhabung genau beschrieben, einschließlich einer Abänderung, die in einer Verlängerung des zur Aufnahme der zu untersuchenden Fl. bestimmten Glastroges und einer Lichtblende-Verordnung an diesem besteht. Diese Abänderung gestattet die Verwendung des App. (kleinere Ausführung) zur chemischen Unters. natürlicher Wässer und von Abwasser auf NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe, Pb, H<sub>2</sub>S. Die jeweils anzuwendenden Verff. werden genau beschrieben, entziehen sich aber einer kurzen Wiedergabe. Das Colorimeter, sowie geeichte Keile dazu mit den Eichungskurven für die verschiedenen colorimetrischen Verff., kann von der Firma F. HELDIG & Co., Freiburg i. B., bezogen werden. Die nach der von den Vff. gewählten Arbeitsweise bestimmbar Mengen betragen, bezogen auf 1 l, für NH<sub>3</sub> 0,1—1 mg, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1—1 mg, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1—10, bezüglich 2—20 mg, Pb 1—6 mg, H<sub>2</sub>S 0,4—1,2 mg. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 137—67. 30/1. Freiburg i. B. Mediz. Abt. d. chem. Univ.-Lab.) RÜHLE.

Paul Rohland, *Zur Härtebestimmung des Wassers.* Vf. weist darauf hin, daß die Ursachen der Schaumbildung bei der Härtebest. mit Seifenlsg. auf der Kolloidnatur der Seifenlsgg. beruhen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 200—1. 30/1. Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Paul Rohland und V. Meysahn, *Eine Methode zur Bestimmung der Kolloide in zuckerhaltigen Abwasser.* (Vgl. S. 473.) Das Verf. beruht darauf, daß kolloid gel. Stoffe, besonders beim Koagulieren Farbstoffe adsorbieren. 50—100 ccm des Abwassers, das von mechanisch suspendierten Teilchen befreit wurde, werden mit 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von Anilinblau versetzt; dann dampft man bis zur Sirupkonsistenz ein, nimmt mit h. W. auf, bringt den gefärbten Rückstand auf ein gewogenes



Filter, wäscht mit h. W. aus, trocknet u. wägt. Im Filtrat wird das in ihm noch enthaltene Anilinblau colorimetrisch bestimmt. Ist  $a$  die Konzentration der zugesetzten Anzahl ccm,  $b$  der nicht adsorbierte Teil des Anilinblaus,  $a-b$  der adsorbierte Teil und  $c$  das Gewicht des Unl., so ist  $c-(a-b) = k$ , die Menge des Kolloids. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 167—68. Febr. Stuttgart.) RÜHLE.

**Sergius Krapiwın**, *Ein einfaches Verfahren zur Ammoniakbestimmung in Abwasser und Drainagewasser*. Um das Abdestillieren des  $\text{NH}_3$  mit  $\text{MgO}$  zu umgehen, benutzt Vf. die Umsetzung der  $\text{NH}_4$ -Salze mit Formaldehyd zu Hexamethylentetramin und freier S., die titriert wird. Die störend wirkende  $\text{CO}_2$  ist zuvor mit  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. auszufällen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 198—99. 30/1. Moskau. Chem. Lab. an den Riesefeldern zu Lüblino.) RÜHLE.

**Erich Müller und Horst v. Ferber**, *Jodometrische Bestimmung der Überschwefelsäure*. Die Einw. von Persulfat auf verd. Jodidlsgg. erfolgt träge, auf konz. dagegen ziemlich flott. Überschwefelsäure oxydiert Ferroion ziemlich schnell zu Ferriion, letzteres Jodion zu Jod. Es war deshalb zu erwarten, daß die Einw. von Persulfat auf Jodid durch Ferroion beschleunigt wird. Diese Erwartung bestätigte sich durchaus. Die Rk. läßt sich also bei Ggw. von Eisen bei hoher Jodidkonzentration in kurzer Zeit zu Ende führen. — Man füllt eine verschließbare Flasche von 100—120 ccm Inhalt mit  $\text{CO}_2$ , beschickt mit 5 g KJ u. 10 ccm Ferrosulfatlsg. (3 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 1$  ccm  $\frac{2}{1}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ), beseitigt etwa ausgeschiedenes Jod mit Thiosulfat, gibt die zu untersuchende Persulfatlsg. oder das feste Salz zu, ergänzt mit W. zu 30 ccm Gesamtvolumen, verschließt, schüttelt event. zur Lsg. von festem Salz und titriert nach 5 Min. mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Die Nachgilbung ist danach verschwunden. Für genaue Resultate muß sie indessen berücksichtigt werden. Man verdrängt dann die Luft mit  $\text{CO}_2$ , verschließt, läßt 10 Min. stehen und titriert zu Ende. — Für eine Reihe nacheinander auszuführender Verss. ist es vorteilhaft, 10 ccm einer Lsg. von 3 g  $\text{FeSO}_4 + 50$  g KJ  $+ 1$  ccm  $\frac{2}{1}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 100 ccm Lsg. zu benutzen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 195—97. 30/1.) BLOCH.

**L. M. Dennis und W. J. O'Brien**, *Die Bestimmung von Phosphor in Handelsacetylen*. Zur Best. von organischen Phosphorverb. in Calciumcarbid benutzten Vf. den in Fig. 14 dargestellten App. Ein kleiner KIPPScher App. wird mit ca. 50 g in erbsengroße Stücke zerbrochenem Calciumcarbid (Pulver absieben) beschickt, alsdann verdrängt man die Luft mit Wasserstoff, verbindet mit den Absorptionsgefäßen und zersetzt durch k. gesättigte  $\text{NaCl}$ -Lsg. Die Gasentw. geht sehr langsam u. stetig vor sich, das Gas streicht in den Absorptionsgefäßen durch eine  $\text{NaClO}$ -Lsg. (hergestellt durch Sättigen von 15%ig.  $\text{NaOH}$  mit  $\text{Cl}$ -Gas und Einstellen auf 3%). Nach Zers. des ganzen Carbids wird das Gas durch  $\text{H}$  verdrängt. Die Absorptionsfl. werden in einem Becherglase mit 10 ccm  $\text{HCl}$  bis zum Verschwinden des  $\text{Cl}$ -Gemisches erhitzt und die gebildete  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit Magnesiamixtur gefällt.  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 \times 0,3059 = \text{g PH}_3$ . —  $\text{g PH}_3 \times 201,25 = \text{ccm PH}_3$ . — Die Methode wird an Beispielen erläutert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 834—36. November [28/5.] 1912. Ithaca. N. Y. CORNELL-Univ.) GRIMME.

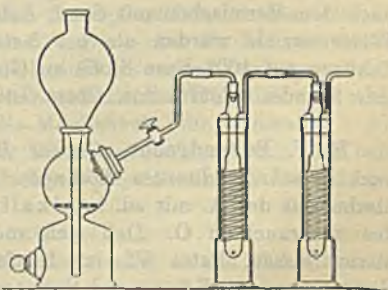


Fig. 14.

V. Anger, *Eine neue volumetrische Bestimmung des Urans.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 109—17. 5/2. — C. 1912. II. 1945.) DÜSTERBEHN.

J. E. Saul, *Empfindliche Farbreaktionen von Goldsalzen.* Die Einw. reduzierender aromatischer Stoffe auf eine Lsg. von Goldchlorid wird an Empfindlichkeit übertroffen von der Einw. des *p*-Phenylendiamins. Fügt man 1 Raumteil einer 0,1%ig. Lsg. des letzteren zu 10 Raumteilen einer 0,0005%ig. Lsg. von  $\text{AuCl}_3$ , so entsteht eine deutliche grünlich-gelbliche Färbung, die noch in einer Lsg. auftritt, die nur 0,0001%  $\text{AuCl}_3$  enthält. (The Analyst 38. 54. Februar.) RÜHLE.

G. N. Huntly und J. H. Coste, *Die Bestimmung des Wassergehaltes.* Vf. berichten zusammenfassend über die verschiedenen Verff. zur Best. des Wassergehaltes in Handelsprodd. und nehmen hierbei häufig Bezug auf einen Bericht, der von einer Unterkommission des 8. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie über die Wasserbest. in Kohle erstattet wurde. Die einzelnen Verff., derentwegen auf das Original verwiesen wird, werden eingeteilt in direkte und indirekte und in gasometrische Verff., bei denen der Gehalt an W. berechnet wird aus der Menge eines Gases, wie  $\text{C}_2\text{H}_2$ , H oder  $\text{CH}_4$ , das sich als Folge der Einw. des in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen W. auf eine zugefügte Substanz (Calciumcarbid, Na, Methylmagnesiumhalogenid) entwickelt. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 62—67. 31/1. [6/1.\*]) RÜHLE.

F. H. Campbell, *Die Bestimmung von Wasser in organischen Substanzen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Verf. beruht darauf, daß die zu untersuchende Substanz mit feingepulvertem Calciumcarbid gemischt, das entstandene  $\text{C}_2\text{H}_2$  abgesaugt und aus der Gewichts Differenz der Gehalt an W. berechnet wird; hierzu kann der Faktor 1,44 benutzt werden, der im allgemeinen den wirklichen Werten sehr nahekommende Werte gibt. Der verwendete App., der etwa 30 g wiegt, wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung beschrieben und die Brauchbarkeit des Verf. an verschiedenen Beispielen (Kaffee, Kakao, Tee, Butter, Kohlen) belegt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 67—70. 31/1. [6/1.\*]) RÜHLE.

W. P. Skertchly, *Die Bestimmung von Wasser in Nahrungsmitteln und anderen organischen Stoffen.* Vf. zeigt, daß, besonders bei mehligem, leicht veränderlichen Stoffen, beim Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. während 24 Stdn. nach dem Vermischen mit Sand, Asbest oder dergleichen gewöhnlich etwas höhere Werte erzielt wurden als bei 2-stdg. Trocknen bei 100°, und daß bei längerem Erhitzen auf 100° diese Stoffe an Gewicht zunehmen, und zwar um einige mg für jede Stunde. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 70—72. 31/1. [6/1.\*]) RÜHLE.

H. P. Barendrecht, *Genaue Bestimmung von Alkohol mittels Permanganats, auch in sehr verdünnten Lösungen.* Das Verf. beruht auf der vollständigen Oxydierbarkeit des A. mit sd. h. alkalischer Permanganatlösung und der Best. des verbrauchten O. Daß sich andere organische Stoffe auf gleiche Weise oxydieren lassen, hatte Vf. im Laufe der vorliegenden Unters. unabhängig von GREIFENHAGEN, KÖNIG und SCHOLL (Biochem. Ztschr. 35. 217; C. 1911. II. 1270) feststellen können. Zur Ausführung der Alkoholbest. werden folgende Lsgg. gebraucht: 1. 39 g  $\text{KMnO}_4$  in 4 l W. — 2. 80 g Oxalsäure in 4 l W. — 3. 150 g NaOH in 1 l W. — 4. Mischung von 2 Raumteilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) mit 5 Raumteilen W. — 5. 3,182 g reinstes  $\text{KMnO}_4$  in 1 l W. 1 ccm = 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure = 0,8 mg O. — 6. 1 g Rohrzucker in 250 ccm W. — Die zu untersuchende Fl. wird mit W. auf einen Gehalt an A. von etwa 0,2% verd. 5 ccm dieser verd. Lsg.

werden in einer Glasschale (Jena) eingedampft. Dann erhitzt man in einem Stehkolben (Jena) von etwa 700 ccm Inhalt 100 ccm Lsg. 1, 40 ccm Lsg. 3 zum Sieden, fügt schnell, ohne Unterbrechung des Siedens, 5 ccm der verd. Alkohollsg. zu, entfernt nach 1 Minute die Flamme und setzt 100 ccm Lsg. 2 und 40 ccm Lsg. 4 hinzu. Mit Lsg. 5 wird der Überschuß an Oxalsäure zurücktitriert ( $a$  ccm). Da beim Kochen von  $KMnO_4$  mit Alkali an und für sich eine geringe Reduktion stattfindet, so fügt man, um diese Wrkg. auszuschalten, zu dem geringen Rückstande in dem Glasschälchen 5 ccm Lsg. 6 (= 20 mg Rohrzucker) und führt deren Oxydation genau wie oben angegeben aus ( $b$  ccm); hierdurch soll diese Lsg. etwa das gleiche Reduktionsvermögen erhalten, wie es die ursprüngliche alkoh. Lsg. besaß. Den 20 mg Rohrzucker entsprechen 28,05 ccm Lsg. 5, sie sind von  $b$  abzuziehen. Man erhält dann aus  $[a - (b - 28,05)] \times 0,384$  die mg, bzw. aus  $[a - (b - 28,05)] \times 0,483$  die cmm A., die in den 5 ccm der verd. Lsg. vorhanden waren.

Beleganalysen ergeben die Brauchbarkeit des Verf. Ist der Gehalt an A. sehr gering gegenüber dem Gehalte an sonstigen organischen Stoffen, so muß man zuvor destillieren und die Oxydation im Destillate vornehmen. Es lassen sich nach dem angegebenen Verf. noch 0,05% A. und weniger genau bestimmen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 167—72. 30/1. Delft. Lab. d. Nederlandschen Gin-Spiritusfabrik.) RÜHLE.

C. H. Briggs, *Der Alkoholgehalt nach dem Nahrungsmittel- und Arzneimittelgesetze und die Genauigkeit der Alkoholbestimmungen in pharmazeutischen Präparaten*. Das amerikanische Gesetz schreibt vor, daß bei alkoh. Zubereitungen der Gehalt an A. genau deklariert sei. Vf. beweist an Beispielen, daß diese Forderung große Gefahren für den Fabrikanten in sich birgt, da sämtliche Methoden zur Best. des A. mehr oder minder große Fehlerquellen haben, die bei der kleinen, zur Unters. vorgeschriebenen Menge (25 ccm) leicht einen großen Mindergehalt vortäuschen können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 29—30. Januar 1913. [19/8. 1912.] Detroit, Mich. Wissenschaftl. Abteil. von PARKE, DAVIS & Co.) GRIMME.

K. Inouye, *Über den Nachweis des Histidins*. Die von PAULY (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 508; C. 1904. II. 1289) beobachtete dunkelkirschrote Färbung, die bei Einw. von Diazobenzolsulfosäure auf *Histidin* in wss. Lsg. bei Ggw. überschüss.  $Na_2CO_3$  entsteht, tritt auch mit dem im Eiweißmolekül gebundenen *Histidin* ein. Die störende Eigenschaft des *Tyrosins*, mit Diazobenzolsulfosäure gleichfalls unter B. eines Farbstoffs zu reagieren, wird durch vorherige Behandlung des Eiweißkörpers mit *Benzoylchlorid* zunichte gemacht, während *Benzoylhistidin*, ebenso wie *Dinaphthalinsulfohistidin* mit Diazobenzolsulfosäure reagiert. Da die Rk. zum Nachweis der Histidingruppe im unzersetzten Molekül nicht zu verwenden ist, gestattet sie eine bequeme Unterscheidung des im Protein gebundenen *Histidins* vom nicht gebundenen. Mit Hilfe der Rk. bietet sich die Möglichkeit, die fermentative Abspaltung des *Histidins* aus Eiweiß in ähnlicher Weise zu verfolgen, wie dies beim *Tryptophan* und *Tyrosin* ausgeführt ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 79—82. 8/1. 1913. [7/2. 1912.] Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

F. Herles, *Einheitliche Methoden der Zuckerbestimmung in den Rohmaterialien der Zuckerfabrikation*. (Verlesen in der Zusammenkunft der Internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckerunters. zu New York.) Für die Zuckerbest. in Rüben wird die heiße Wasserdigestion nach HERLES (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 11. 531) in der Ausführung empfohlen, wie sie in der „Anleitung“ (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 651; C. 1912. II. 1067) näher beschrieben ist. Nachdem indes durch die Erfindung der HERLESSchen Breipresse ermöglicht ist, stets einen Brei von ungewöhnlicher und gleichmäßiger Feinheit zu gewinnen,

ist die kalte Wasserdigestion nach HERLES das schnellste, einfachste und verlässlichste Verf. für die Zuckerbest. in Rüben geworden. Weiterhin gibt Vf. die Ergebnisse seiner Nachprüfung der Inversionskonstanten für das CLERGET-HERZFELDSche Verf. an, die für reine Zuckerlösungen mit den HERZFELDSchen Konstanten sehr gut übereinstimmen; es wurde gefunden für die Inversionskonstante bei 20°, berechnet auf 100° Polarisation vor der Inversion, mittels Polarisation der ursprünglichen Lsg. bei 50° 132,26, 75° 132,46, 100° 132,66. Durch Steigerung des Klärmittelzusatzes bei derselben Konzentration der Zuckerlsg. steigt auch die Inversionskonstante; z. B. wurde gefunden bei Zusatz von je 10 ccm HERLESScher Klärslg. (5 ccm Bleinitrat + 5 ccm Lauge) in 100 ccm wie oben bei 50° 132,59, 75° 132,75, 100° 132,96. Als Entfärbungsmittel hat sich MERCKsche animalische Kohle bewährt; es genügen 0,3 g davon auf 100 ccm Inversionslsg., die die Inversionskonstante nur um 0,13 erniedrigen (vgl. STROHMER, S. 849). (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 149—53. Februar.) RÜHLE.

M. G. Wagenaar Hummelinck, *Die Bestimmung der Qualität des fabrizierten Rohzuckers während der Kampagne in niederländischen Zuckerfabriken*. (Vortrag auf dem Internationalen Kongresse für angewandte Chemie in New York, September 1912.) Es wird empfohlen, das in Holland übliche Verf., die Güte des Rohzuckers nicht nur nach der braunen Farbe, sondern hauptsächlich nach der weißen Farbe des abgedeckten Kornes zu beurteilen, überall einzuführen. Das Verf. besteht in einem Vergleiche der zu prüfenden Proben mit Typmustern mittels des Auges; die Art und Weise seiner Ausführung und der Darst. und Bewertung der Ergebnisse wird erläutert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 154—58. Februar.) RÜHLE.

J. J. Eastick, J. P. Ogilvie und J. H. Lindfield, *Über die schnelle und genaue Bestimmung von Spuren von Eisen in Erzeugnissen der Rohr- und Rübenzuckerfabriken und der Raffinerien*. Nach Anführung von Literatur über den Fe-Gehalt von Zucker werden die Verff. besprochen; von diesen ist es bei dem colorimetrischen Rhodankalium- und bei dem Kaliumferrocyanidverf. nötig, zuvor die organische Substanz durch Veraschen zu entfernen. Dagegen ist das Ammoniumsulfidverf. (WINKLER, Ztschr. f. anal. Ch. 41. 550; C. 1902. II. 1343) bei gewissen Zuckerfabriksprodd., im besonderen denen der Raffinerien, unmittelbar in der Lsg. der betreffenden Proben ausführbar; nur wenn eine Probe sehr dunkel gefärbt ist, muß man 3—10 g davon veraschen. Als Normallsg. dient eine Lsg. von 10 g Ferrosulfat ( $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , das  $\frac{1}{6}$  seines Gewichts an Fe enthält) in 1 l W. (Ansäuern mit einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Die zum Gebrauche nötige Lsg. stellt man daraus her, indem man 10 ccm davon auf 100 ccm auffüllt und davon 50 ccm auf 500 ccm verd. (1 ccm = 0,00002 g Fe). Von leicht gefärbten Prodd. werden 3 bis 10 g in einem NESZLERSchen Zylinder auf 100 ccm verd.; in eine Reihe weiterer gleicher Zylinder bringt man verschiedene Mengen der Fe-Lsg. und verd. auf 100 ccm. Dann werden zu jedem Zylinder genau 2 ccm frischer, farbloser  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. gesetzt, ungerührt und nach 10 Minuten in üblicher Weise verglichen. Das farblose  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wird gewonnen durch Sättigen von  $\text{NH}_3$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Hinzufügen des gleichen Raumteiles  $\text{NH}_3$ -Lsg. Es ist unnötig, im Gegensatz zu den anderen Verff., der Oxydationsstufe des Fe Rechnung zu tragen, da in 10 bis 15 Minuten sämtliches Fe in die Oxydulform übergeführt ist. Wegen weiterer Einzelheiten und der Anwendung des Verf. (Beispiele) vgl. Original. Die Genauigkeitsgrenze der 3 Verff. in Teilen Fe auf 100000 Teile erscheint wie folgt:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  0,05, KCNS 0,10, K-Ferrocyanid 0,25. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 158 bis 166. Februar.) RÜHLE.

J. König, *Die Prüfung auf Teerfarbstoffe im Himbeersirup nach dem Deutschen Arzneibuch 5.* Die Probe des D. A. B. 5 auf Teerfarbstoffe (Ausschütteln des mit W. verd. und mit HCl angesäuerten Sirups mit Amylalkohol) gibt keine einwandfreien Resultate, da auch garantiert echte Sirupe hierbei eine rote Amylalkohollsg. geben können. Vf. empfiehlt folgende sichere Methode: Eine Probe des 1 : 4 verd. Sirups wird nach dem Versetzen mit  $H_2SO_4$  oder 5—10 ccm 10%ig.  $KHSO_4$ -Lsg. 10 Min. lang mit entfetteter Wolle gekocht. Wird die Wolle mit W. gewaschen, so zeigt eine Rotfärbung Teerfarbstoffe an, wenn gleichzeitig ein Teil der Probe nach dem Behandeln mit  $NH_3$  (Gelbfärbung) nach kräftigem Waschen wieder rot wird. Den anderen Teil der ausgefärbten Wolle behandelt man mit Weinsäure, wäscht aus, erhitzt mit  $HgCl_2$ -Lsg. (1 : 10), wodurch die Pflanzenfarbstoffe zerstört werden, wäscht wieder aus und übergießt mit verd. Essigsäure. Bleibt die Rotfärbung bestehen, so ist der Nachweis der Teerfarbstoffe erbracht. (Apoth.-Ztg. 28. 130. 15/2. Aschendorf a. d. Ems.) GRIMME.

St. von Haydin, *Über die Bestimmung des Wassergehaltes von Gemüsen mit F. Hoffmanns Wasserbestimmungsapparat.* (Vorläufige Mitteilung.) Es empfiehlt sich nicht, das möglichst fein zerkleinerte Gemüse unmittelbar in den Destillierkolben zu füllen, da dann die Reinigung nach Beendigung der Dest. sehr erschwert ist; Vf. füllt deshalb die Substanz in einen verschleißbaren Zylinder aus Cu-Drahtgewebe und setzt diesen in den Kolben ein; hierdurch wird auch ein Hinüberreißen von Substanz in die Vorlage verhindert. Weiterhin gibt Vf. noch genaue Angaben über die Ausführung der Dest. nach HOFFMANN (vgl. MAI und RHEINBERGER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 125; C. 1912. II. 962), bei der Paraffinum liquidum, D. A. B. V, benutzt wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 158—60. 1/2. 1913. [1/12. 1912.] Proskau. Chem. Vers.-Stat. [Vorsteher R. OTTO] d. Kgl. Lehranst. f. Obst- u. Gartenbau.) RÜHLE.

Utz, *Beitrag zur Untersuchung von Bilsenkrautsamenöl.* Eine Probe Bilsenkrautsamenöl der Firma MERCK in Darmstadt, ein grüngelbtes, optisch-inaktives Öl, zeigte folgende Konstanten:

D. <sup>16</sup> . . . . .	0,9282	Refraktion bei 15° . . . . .	1,4777
Jodzahl . . . . .	118,65	REICHERT-MEISSLSche Zahl . . . . .	1,10
Unverseifbares . . . . .	0,71%	Säurezahl . . . . .	5,3
Verseifungszahl . . . . .	219,92	Fettsäuren . . . . .	95,97%.

Das mit Lucidol gebleichte Öl, das schwach grün gefärbt erschien, zeigte Jodzahl 115,54 u. Refraktion 1,4788 bei 15°. Die Fettsäuren schieden sich bei 15° in einen festen und einen flüssigen Anteil; F. der Fettsäuren +18,8°, E. der Fettsäuren +8,0°, Jodzahl 122,91, Refraktion bei 40° 1,4612. Irgend eine charakteristische Farbenrk., mittels deren es von anderen fetten Ölen (Mohnöl) unterschieden werden konnte, zeigte das Bilsenkrautsamenöl nicht. Vom Vf. selbst aus Samen von *Hyoscyamus niger* mit Ä. extrahiertes Öl — die Samen enthielten 6,25% W., 19,81% N-Substanz, 33,96% Fett, 3,59% Mineralbestandteile, davon in HCl unl. 1,45%; in den Samenschalen fanden sich 0,058% Alkaloide — hatte Jodzahl 131,33, Verseifungszahl 233,35 und Refraktion bei 15° 1,4788. Es zeigte dasselbe Verhalten wie das MERCKsche Öl. Jedenfalls kann in Mohnöl die Ggw. von Bilsenkrautsamenöl auch mittels der chemischen und physikalischen Konstanten nicht ermittelt werden. In keiner der beiden Proben konnte die Ggw. von Alkaloiden nachgewiesen werden, ebenso wenig in einem weiteren Öl, das durch Ausziehen von mit Bilsenkrautsamen sehr stark verunreinigtem Mohnsamen bereitet war. Danach gehen die Alkaloide aus dem Bilsenkrautsamen weder beim Pressen des

Samens, noch beim Extrahieren mit Ä. in das fette Öl über. Auch erscheint die Befürchtung ausgeschlossen, daß durch ein Mohnöl, das aus mit Bilsenkrautsamen verunreinigtem Mohn hergestellt ist, Gesundheitsschädigungen hervorgerufen werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 5—8. Januar. München. Chem. Abteilung der Hyg.-chem. Unters.-Station des I. Bayer. Armeekorps.)  
ROTH-Cöthen.

P. Nicolardot, *Analyse der Farben in Pastenform und besonders der Lithopone*. Das vom Vf. als zweckmäßig befundene Verf. besteht darin, die Paste mit h. Toluol zu behandeln, um das Öl von der Mineralsubstanz zu trennen, hierauf die Mineralsubstanz unter der Toluolschicht mit sehr verd. HCl zu zersetzen und den entweichenden Schwefelwasserstoff durch rauchende Salpetersäure zu oxydieren. Die Oxydation geschieht beim Durchleiten durch eine Waschflasche A (mit eingeschlifftem Glasstopfen und Abzugsrohr, gefüllt mit rauchender HNO<sub>3</sub>), eine mit Glasperlen und rauchender HNO<sub>3</sub> gefüllte Kolonne B (mit Abfahbahn), eine Waschflasche C, gefüllt mit Natronlauge, und eine Waschflasche D, gefüllt mit Kaliumpermanganatlsg. Der in A abgeschiedene Schwefel wird beim Eindunsten unterhalb 100° oxydiert, wenn nötig unter Zusatz einiger Tropfen Brom.

Zu 5 g der in Röhrchen befindlichen Probe fügt man 50 ccm Toluol, hierauf 150 ccm h. W. u., wenn die Trennung vom Öl u. die Zusammensetzung des App. erfolgt ist, nach und nach 5 ccm HCl unter Erhitzen zum Sieden, leitet am Schluß Luft durch den Einlauftrichter ein und erhitzt noch etwa 2 Stdn. Schwärzt sich eine statt D eingesetzte Bleiacetatlsg. nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Luftdurchgang nicht mehr, so ist die Einw. beendet. Die Ölschicht wird von der wss. getrennt, filtriert, mit Toluol gewaschen, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, das Toluol wird auf dem Wasserbade vertrieben und das Öl nach dem Trocknen bei 105° gewogen. — Der bei der Filtration sowohl der wss. als auch der Toluolschicht verbleibende Rückstand ergibt das Unlösliche (Bariumsulfat, Kieselsäure). In der salzsauren Lsg. wird durch BaCl<sub>2</sub>, die als Zinksulfat vorhandene Schwefelsäure bestimmt, Eisen, Blei etc. wie üblich. Ist der Vers. nicht zu rasch gegangen, so darf im Permanganatwäscher keine die Bestimmung des Schwefelgehaltes beeinträchtigende Schwefelsäure nachzuweisen sein. Der Inhalt von B und C wird zusammengeschüttet, und nachdem sämtlicher Schwefel in A oxydiert ist, mit diesem zusammen als BaSO<sub>4</sub> gefällt. (Ann. des Falsifications 6. 39—41. Januar.) BLOCH.

L. Rosenthaler, *Über den Nachweis der Saponine*. Mitbearbeitet von H. Schellhaas. Vf. hat ein neues Verf. ausgearbeitet, da die hämolytischen Verf. (vgl. RÜHLE, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 566; C. 1912. II. 387) versagen müssen, wenn Saponine vorliegen, die keine oder nur geringe hämolytische Wrkg. haben, wie das Guajacsaponin und das Saponin von Bulnesia Sarmienti; außerdem scheint es nicht ausgeschlossen, daß regenerierte Saponine ohne hämolytische Wrkg. in den Handel kommen. Von den Verf. zur Isolierung der Saponine ist das von BRUNNER (vgl. RÜHLE, l. c.) das beste; es liefert aber auch keine reinen Rückstände und ist umständlich. Vf. isoliert deshalb nicht die Saponine, sondern ihre wasserunlöslichen Spaltungsprodukte, die als *Prosapogenine* bezeichnet werden.

Es wird wie folgt verfahren: die zu untersuchende Fl. wird mit so viel HCl versetzt, daß sie etwa 2,5% davon enthält; dann wird erhitzt, wenn nötig nach dem Filtrieren, bis zur Beendigung der Hydrolyse, d. h. bis die Fl. beim Schütteln fast nicht mehr schäumt. Nach dem Abkühlen wird ohne zu filtrieren die noch warme Fl. mit Essigäther ausgeschüttelt (auf 100 ccm Fl. mindestens je 50 ccm Essigäther); eine Emulsion wird durch etwas A. aufgehoben. Die klare Essigätherlsg. wird mit wenig W. (je 5—10 ccm) gewaschen bis zum Verschwinden der

Rk. auf Cl, und dann eingedampft, wenn sie nur wenig gefärbt ist, andernfalls zuvor mit etwas Tierkohle entfärbt. Der Rückstand dient zur Anstellung der Farbrk. mit konz.  $H_2SO_4$ ; das Eintreten dieser Rk. gilt als entscheidend. Einen anderen Teil des Rückstandes löst man in Sodalsg. und beobachtet, ob die Lsg. schäumt. Prosapogenin ist in W., auch h. W., swl., l. in Essigäther, Äthyl- und Methylalkohol, Eg., wl. in Chlf.; es besitzt saure Eigenschaften (vgl. ROSENTHALER und STRÖM, Arch. der Pharm. 250. 290; C. 1912. II. 257). Handelt es sich um den Nachweis des Saponins im Bier, so müssen 100 ccm Bier zunächst mit 100 ccm 95 $\frac{0}{10}$ ig. A. am Rückflußkühler erhitzt werden, bis eine flockige Ausscheidung erfolgt. Das Filtrat dient dann nach Entfernung des A. zur Hydrolyse. Nach dem angegebenen Verf. konnte Saponin in allen Fällen nachgewiesen werden; Ggw. von *Glycyrrhizin* störte den Nachweis des Saponins nicht. (Ztschr. f. Unt. Nahrsgs.- u. Genußmittel 25. 154—58. 1/2. 1913. [30/12. 1912.] Straßburg i/E. Pharm. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

E. F. Harrison und P. A. W. Self, *Die Bleizahl als Kennzahl für Asa foetida*. Zur Best. der Bleizahl dient folgende Methode: 20 g des Rohharzes werden mit A. extrahiert, die alkoh. Lsg. zur Trockne verdampft, das Harz in Ä. gel. und die äth. Lsg. mit W. gewaschen. Durch Abdampfen der äth. Lsg. erhält man das Reinharz. 1,1—1,2 g Reinharz werden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in 20 ccm 95 $\frac{0}{10}$ ig. A. gel., die Lsg. in einen 100 ccm-Meßkolben gebracht, auf ca. 70 ccm aufgefüllt, mit 25 ccm alkoh. Bleiacetatslg. (5 g Bleiacetat gel. in 20 ccm W. und versetzen mit 80 ccm 95 $\frac{0}{10}$ ig. A.) versetzt und über Nacht stehen lassen. Auffüllen, klar filtrieren, 25 ccm Filtrat auf 10 ccm konzentrieren, mit 5 ccm 10 $\frac{0}{10}$ ig.  $H_2SO_4$  + 100 ccm A. versetzen, Nd. abfiltrieren und in ihm Pb bestimmen. Nach der Vorschrift des Customs Department der Vereinigten Staaten soll gute *Asa foetida* pro 1 g trockenes Harz 200 mg Pb absorbieren = einer Bleizahl von 200. — In einer Tabelle geben Vf. die Bleizahlen für 21 garantiert echte Muster von *Asa foetida*. Es ergibt sich daraus, daß die Bleizahl sehr schwankt (von 18—250). Die Vf. sind der Meinung, daß sich zur Wertbest. viel besser die Best. des Gehaltes an äth. Öl und dessen Schwefelgehalt eignet als die Bleizahl. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 218—20. 15/2.) GRIMME.

Harold B. Jensen, *Die Analyse von Perubalsam*. Vf. teilt die Analysenzahlen von 3 echten und 1 künstlichen Perubalsam mit, woraus ersichtlich ist, daß die Fälschungen so geschickt gemacht werden, daß sie tadellos die geforderten Konstanten halten. Nur in der Jodzahl macht sich durch Sinken die Fälschung bemerkbar. Niedrige Jodzahl und optische Inaktivität der bei der Dest. unter normalem Druck zuerst übergehenden 30 $\frac{0}{10}$  sind als Beweis eines Kunstprod. anzusprechen. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 210—11. 15/2. London. Lab. von EVANS, SONS, LESCHER u. WEBB Ltd.) GRIMME.

John A. Schaeffer, *Über die Bestimmung von Bleisulfat und über die Bestimmung von sublimiertem Bleiweiß in Gummi*. Sublimiertes Bleiweiß des Handels ist ein basisches Bleisulfat von der durchschnittlichen Zus. Bleisulfat 78,5 $\frac{0}{10}$ , Bleioxyd 16,0 $\frac{0}{10}$  u. Zinkoxyd 5,5 $\frac{0}{10}$ ; Bleisulfat u. Bleioxyd sind chemisch gebunden als basisches Bleisulfat; das Produkt besteht aus äußerst feinen, amorphen Teilchen. Zu seiner Best. im Gummi bringt man etwa 2 g der Probe in ein Hartglasrohr, leitet durch dieses  $CO_2$ , erhitzt dann gelinde im  $CO_2$ -Strom, bis die gesamte organische Substanz ausgetrieben, und der Gummi eine trockene M. geworden ist, läßt im  $CO_2$ -Strom erkalten, bringt den Rückstand in pulverisiertem Zustand in eine Flasche, leitet wieder  $CO_2$  ein, gibt 25 ccm konz. HCl zu, erhitzt, bis das Sulfid zers. und

der gesamte  $H_2S$  ausgetrieben ist, verd. mit W., filtriert, wäscht mit h. W., glüht den Rückstand im Porzellantiegel, digeriert ihn mit konz.  $HCl$ , verd., filtriert und fügt die Lsg. zum ersten Filtrat. Im Rückstand verbleiben etwa 0,1—0,2%  $PbSO_4$ . In der Lsg. neutralisiert man den größeren Teil der freien S. mit Ammoniak und dann durch langsamen Zusatz von Soda, von welcher etwa 2 g im Überschuß zugegeben werden. Man kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde und erhält so das gesamte Blei als Bleicarbonat. Im Filtrat wird die Schwefelsäure als  $BaSO_4$  gefunden. Der Gehalt an sublimiertem Bleiweiß wird dann aus dem gefundenen Bleisulfat durch Multiplikation mit  $\frac{100}{78,5}$  berechnet. — Mit Hilfe dieser Methode läßt sich auch der als

Bleisulfat vorhandene inerte Schwefel im Gummi ohne Berücksichtigung des freien und des Sulfidschwefels genau bestimmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 836—38. November. [9/8.] 1912. Lab. der Picher Lead Co. Jolin. Mo.) BLOCH.

Eug. Collin, *Anwendung des Mikroskopes zur Analyse der Dünger*. Vf. beschreibt das mkr. Bild gewisser organischer Dünger, insbesondere von getrocknetem Blut und dessen Verfälschungen, wie Hautpulver, Torf, Kohle, von Fleischpulver, Hornabfällen, Insektenresten, Abfällen der Wollwarenindustrie etc. Diese Beschreibungen werden durch eine Reihe von Abbildungen erläutert. (Ann. des falsifications 6. 14—24. Januar.) DÜSTERBEHN.

R. Adams Dutcher, *Die Bestimmung von Kalk in Kuhdünger*. Vf. hat durch zahlreiche Verss. festgestellt, daß die Lsg. des  $CaO$  in der Asche durch Erwärmen mit  $HCl$  auf dem Wasserbade viel langsamer vor sich geht als auf einer geheizten Platte. Bei stark  $SiO_2$ -haltigen Aschen empfiehlt sich ein nachfolgendes Aufschließen mit verd. Alkali, Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit  $HCl$ . (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 37—38. Januar 1913. [8/6. 1912.] Columbia. Missouri-Univ.) GRIMME.

F. Schwarz, *Nachweis von Naturasphalt und Erdölpech in Rückständen der Steinkohlenteerdestillation*. Die in HOLDE, „Untersuchung der Mineralöle u. Fette“, 1909, S. 233 beschriebene Methode zum Nachweis von Naturasphalt u. Erdölpech in Rückständen der Steinkohlenteerdest. ist nicht zuverlässig, wenn die genannten Bitumenarten in untergeordneten Mengen (z. B. zu 20%) im Steinkohlenteerpech enthalten sind. Vf. empfiehlt folgende Arbeitsweise, die sich an das LACH-VON BOYSENSche Verf. zur Wertbest. von Ozokerit anschließt: 10 g Pech werden in einem Hartglas im Ölbade auf 160—180° erhitzt und mit 4 ccm konz.  $H_2SO_4$  unter 5 Minuten langem Rühren behandelt. Das Reaktionsgemisch wird dann so lange bei etwa 180° gehalten, bis fast sämtliche schweflige S. und überschüssige  $H_2SO_4$  verdampft ist. Die erkaltete M. wird mit 40 g Knochenkohle in glasierter Reibschale innig vermengt, im Soxhletapp. mit leicht sd. Bzn. erschöpfend extrahiert, das Bzn. wird abdestilliert, der Rückstand mit etwas Bzn. aufgenommen, filtriert und nach dem Verjagen des Lösungsmittels gewogen. Behufs Trennung des etwa vorhandenen, durch Reduktion der  $H_2SO_4$  bei hoher Temp. entstandenen Schwefels von den öligen Anteilen löst man diese (ohne Rühren mit dem Glasstab) in einigen ccm Aceton, gießt die Lsg. durch ein kleines Filter, wäscht etwas nach und wägt nach Verjagen des Acetons den Rückstand. Nach den Ergebnissen bei 11 Steinkohlenteerpechen, 7 Naturasphalten und 12 Erdölpechen schwankt der Gehalt an Stoffen, die von konz.  $H_2SO_4$  unter den angegebenen Verhältnissen nicht angegriffen werden, bei Steinkohlenteerpechen von 0,1—0,21% bei Naturasphalten von 1—16% (meistens 3—8%), bei Erdölpechen von 6—36% (meistens 15—30%). Werden also Zahlen erhalten, die den Betrag von 0,2% erheblich überschreiten, so ist Ggw.



einer der genannten, dem Steinkohlenteerpech fremden Bitumenarten anzunehmen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 28—30. Febr. Berlin-Lichterfelde-West. Kgl. Materialprüfungsamt.)  
ROTH-Cöthen.

J. Marcusson, *Quantitative Bestimmung von Naturasphalt neben Kunstasphalt*. Neben dem qualitativen Nachweis (vgl. MARCUSSON und EICKMANN, Chem.-Ztg. 32. 965; C. 1908. II. 1701) kann auch die quantitative Best. erforderlich werden, z. B. bei der Beurteilung von Asphaltklebmassen. Dazu kann der S- und der Aschengehalt herangezogen werden (Steinkohlenteerpech enthält in seinen l. Anteilen 0,6—0,8% S u. ist fast aschefrei, Trinidadasphalt enthält 4% S u. 33—55% Mineralstoffe), geeigneter hierfür ist aber die Tatsache, daß die in organischen Fl. l. Anteile des Steinkohlenteers mit konz.  $H_2SO_4$  fast völlig in wasserlösliche Sulfosäuren übergehen, während die Bitumina der natürlichen Asphalte dabei wasserunlösliche S-reiche Verb. geben. Vor Ausführung der Prüfung ist es erforderlich, die l. Bestandteile des Steinkohlenteerpechs und Asphaltbitumens auszuziehen. Die Best. geschieht nach Verss. von F. MEISTER und A. v. SKOPNIK, indem man 10 g der Probe mit 75 ccm Äthersalzsäure (Schütteln von konz. HCl mit Ä. unter Kühlung) in 3—4 Teilen versetzt und nach 10 Minuten langem Rühren 75 ccm W. hinzufügt und bis zum Verdunsten des Ä. erwärmt. Das Unl. wird mit sd. Chlf. erschöpfend ausgezogen, die Chlf.-Lsg. zur Trockene gebracht und 3 g des bei 105° getrockneten Rückstandes in einem Reagensglase mit 6 ccm konz.  $H_2SO_4$  im sd. Wasserbade unter Umrühren  $\frac{3}{4}$  Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit 200 ccm W. in einen Kolben gespült; nach etwa 1 Stde. hat sich ein schwarzer, pulveriger Nd. abgesetzt, der mit k. W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. gewaschen, dann bei 105° getrocknet und gewogen wird. Der Befund ist auf die ursprüngliche Probe zu beziehen. Da Asphalt häufig größere Mengen Mineralstoffe enthält, empfiehlt es sich, diese zu bestimmen u. zu dem gefundenen Bitumen hinzuzuzählen. Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß Mineralstoffe als solche der Mischung zugesetzt worden sein können. Ein ähnliches Verhalten gegen  $H_2SO_4$  wie Naturasphalte zeigen Erdölrückstände; die Prüfung auf diese kann, wenn erforderlich, auch bei Ggw. von Steinkohlenteerpech wie früher (Chem.-Ztg. 36. 801; C. 1912. II. 643) angegeben, erfolgen durch Best. des Paraffingehaltes der öligen Anteile und des Säuregehaltes der Destillate. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 91—93. 14/2. [3/1.] Berlin-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

C. Piest, *Über die Bestimmung des Bleichgrades von Baumwolle*. Es sollte festgestellt werden, ob sich durch Unters. von zur Nitrierung bestimmten Baumwollen die Art der Vorbereitung, vor allem der Bleichungsgrad, erkennen läßt. Ermittelt wurden der Gehalt an Holzgummi, die Kupferzahl nach SCHWALBE, die Säurezahl nach VIEWEG, die Kupfersulfatzahl u. die Viscosität der Lsg. in Kupferoxydammoniak nach OST. — Der Holzgummi enthält neben geringen Mengen Fettsäuren Xylan und die durch Bleichung entstandenen Abbauprod. der Cellulose,  $\beta$ -Oxycellulose. Diese 3 Körper haben verschiedene Kupferzahlen; bei stärker gebleichten Baumwollen steigt zwar im allgemeinen der Holzgummigehalt mit der Kupferzahl, doch wechselt bei normal vorbereiteten Nitrierbaumwollen das Verhältnis von Holzgummi und Kupferzahl, so daß bei gleicher Kupferzahl der Holzgummigehalt verschieden ist u. umgekehrt. Bei mercerisierter Baumwolle wurden nur 0,2% Holzgummi gefunden; durch das Alkali ist das Baumwollwachs verseift, Xylan u.  $\beta$ -Oxycellulose in Lsg. gegangen. Wenn auch bei der Vorbereitung von Nitrierbaumwolle nicht so starke NaOH verwendet wird wie bei der Mercerisation, so läßt doch ein niedriger Holzgummigehalt auf Verwendung von überschüssigem NaOH schließen. — Eine erhöhte Kupferzahl zeigt bei normal vorbereiteter

Baumwolle eine stärkere Bleichung an, obwohl die Kupferzahl auch durch einen wachsenden Gehalt an Xylan beeinflusst wird. Kocht man die Baumwolle länger als  $\frac{1}{4}$  Stde. mit FEHLING'scher Lsg., so ändert sich die Kupferzahl nicht. Stärkere Behandlung der Baumwolle mit Alkalien (Mercerisation) wird durch die Kupferzahl nicht angezeigt. Die Werte für Alkalioxydkupfer schwanken bei normal vorbereiteten Baumwollen so wenig, daß man, um Vergleichswerte zu erhalten, sie nicht von der Kupferzahl in Abzug zu bringen braucht; das Alkalioxydkupfer läßt bei diesen Baumwollen keinen Schluß auf die Art der Vorbereitung zu.

Saure Abbauprodd. der Cellulose entstehen durch Einw. von Oxydationsmitteln, SS. und Alkalien. Die Säurezahl gibt die Menge der sauren Abbauprodd. an, gemessen durch  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH; da NaOH dieser Konzentration an sich schon beim Kochen zers. auf Cellulose einwirkt und verschiedenartige Abbauprodd. mit verschiedenem Säuregehalt entstehen, ist die Best. der Säurezahl in normal vorbereiteter Baumwolle unsicher. Immerhin läßt eine höhere Säurezahl auf Behandlung der Baumwolle mit stärkeren Bleichmitteln oder stärkeren SS. schließen; Behandlung mit stärkeren Alkalien gibt sich durch niedrige Säurezahl zu erkennen. — Die Kupfersulfatzahl ist bei normal vorbereiteter Baumwolle und bei Hydrocellulose etwa gleich (ca. 2,5), bei mercerisierter Baumwolle etwas niedriger (ca. 1,9), bei sehr stark gebleichter Baumwolle noch niedriger (ca. 1,1); kleinere Unterschiede im Bleichungsgrad lassen sich durch die Kupfersulfatzahl demnach nicht erkennen. — Chemisch unveränderte Cellulose, wie sie in Rohbaumwolle normal vorbereiteter und mercerisierter Baumwolle vorliegt, ergibt hohe Viscositätszahlen der Lsgg. in Kupferoxydammoniak. Die in verd. NaOH l. Abbauprodd. der Cellulose verursachen, daß Oxycellulose, Hydrocellulose u. alkalisierte Cellulose niedrige Viscositätszahlen liefern. Auch die Rückstände, welche nach Behandlung der Oxycellulose, Hydrocellulose und alkalisierten Cellulose mit verd. NaOH übrigbleiben, und welche Vf. als unveränderte Cellulose betrachtet, haben niedrige Viscositätszahlen, weil sie nicht von Abbauprodd. frei erhalten werden können u. schon ein geringer Gehalt an letzteren in dieser unveränderten Cellulose die Viscosität bedeutend herabdrückt. Wird die nach OST dargestellte Cellulosekupferlsg. nach 5 Tagen mit W. verd. und liegt die Viscosität über 10, so kann man annehmen, daß die normal vorbereitete Baumwolle noch nicht durch Oxydationsmittel, SS. oder Alkalien angegriffen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2518—22. 6/12. [21/8.] 1912. Hanau. Pulverfabrik.)

HÖHN.

## Technische Chemie.

V. Hölbling, *Übersicht über Neuerungen der anorganisch-chemischen Großindustrie.* (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 35—37. 1/2. 49—52. 15/2.) FÖRSTER.

Edward Bartow, *Versuche über die Wirkung der Behandlung von Schmutzwasser mit Calciumhypochlorit.* Bericht über die bakteriologische Prüfung von Schmutzwasser ohne Behandlung, nach der Filtration, nach Behandeln mit Calciumhypochlorit und nach abermaligem Filtrieren. Es ergab sich, daß alleinige Filtration den Gehalt an auf Gelatine gebildeten Kulturen um 65% herabdrückt, Behandlung mit Calciumhypochlorit um 97,6%, mit nachfolgender Filtration sogar um 99,1%. Der Gehalt an gasbildenden Keimen war nach der Behandlung = 0. Der Chlorgehalt des gereinigten und filtrierten W. betrug im Mittel von 18 Tagen 0,52 : 1000000. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 18—19. Januar 1913. [September 1912.]\* Urbana. Illinois-Univ.) GRIMME.

**W. J. Dibdin**, *Die Behandlung von Abwasser in aus Schieferplatten aufgebauten Oxydationskörpern*. (Vgl. Vf., Journ. Soc. Chem. Ind. 25. 314; C. 1906. II. 569.) Es werden die Erfahrungen, die in den letzten Jahren beim Betriebe dieser Oxydationskörper gemacht werden konnten, mitgeteilt. Sie betreffen die Kosten u. Leistungsfähigkeit solcher Anlagen, Ursachen, die gelegentlich zu fehlerhaften Anlagen geführt haben, die Maßnahmen, die bei Errichtung neuer Anlagen zu beobachten sind, die Zus. des abgesetzten Schlammes und dessen Prüfung u. Mk. Außerdem wird ein Bericht vom Oktober 1911 der Royal Commission on Sewage Treatment über diese Anlagen angeführt (5. Bericht, S. 67) u. kurz besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 55—61. 31/1. 1913. [2/12.\* 1912.]) RÜHLE.

**Archie J. Weith**, *Über die Wirkung der Kalkschwefelspritzmittel auf das Augenlicht*. Der Vf. beobachtete ähnliche Symptome wie WITHROW (vgl. S. 856). Die Augenlider waren sehr rot u. stark geschwollen. Doch nahm der Vf. als Ursache davon an das Eindringen kleiner, fester Teilchen in die Augen mit dem entweichenden Dampf. Das *V. von Wasserstoffpersulfiden* nach WITHROW bildet für das Augenlicht eine ständige Gefährdung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 917. Dezember 1912. Abt. f. industr. Unters. Univ. Kansas, Lawrence.) BLOCH.

**Edwin Ward Tillotson**, *Über den Zusammenhang des Brechungsindex von Natronbarium- und Natronkalkgläsern mit ihrer chemischen Zusammensetzung*. (Vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 246; C. 1912. II. 461.) Es wurden mehrere Reihen von Natronbarium- u. Natronkalkgläsern erschmolzen und ihre Brechungsexponenten bestimmt. Dabei ließ sich die Existenz von Verbb. der Typen  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO} \cdot x\text{SiO}_2$  und  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot x\text{SiO}_2$  nachweisen. Die spezifische Brechung dieser Gläser, berechnet aus den berechneten Dichten, sind additiv vom reinen Natriumsilicat an zum Doppelsilicat und vom Doppelsilicat zum Barium- u. Calciumsilicat. — Es wurden Faktoren abgeleitet, mittels welcher das spezifische Brechungsvermögen solcher Gläser innerhalb bestimmter Grenzen berechnet werden kann aus den Volumprozenten der Oxyde. Diese Faktoren sind nach GLADSTONE u. DALES Formel für  $\text{SiO}_2$  0,1995, für  $\text{BaO}$  0,0500, für  $\text{CaO}$  0,2410, für  $\text{Na}_2\text{O}$  0,2360. Da diese Faktoren Werte haben, welche charakteristisch für die Verbb. innerhalb der angegebenen Grenzen sind, ist eine genaue Kenntnis der Verbb. nötig zu einer vollständigen Aufklärung der optischen Eigenschaften des Glases. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 832—85. Dezember [1/7.] 1912. Abt. f. techn. Unters. Univ. Kansas, Lawrence.) BLOCH.

**Loucheux**, *Tierische Exkremente — technische Herstellung*. Ein als tierische Exkremente bezeichnetes Prod. von auffälligem Fischgeruch erwies sich bei näherer Unters. als ein Kunstprod., in dem Reste von Fischgräten, Fischschuppen, Cellulose und Stärke nachweisbar waren. Die Analyse ergab 9,90% W., 73,50% organische Substanz, 16,60% Asche. Die organische Substanz bestand zu 0,97% aus Fett, zu 38,50% aus N-Substanzen, zu 7,70% aus Stärke u. zu 27,30% aus Cellulose etc. (Ann. des Falsifications 6. 45—46. Januar.) DÜSTERBEHN.

**Friedrich Wernicke**, *Über Quarzite und Silicasteine*. (Vgl. WERNICKE und WILDSCHREY, „Die Unters. der Quarzite und die Feststellung ihrer Verwendbarkeit in der feuerfesten Industrie, besonders zur Herst. von Dinassteinen“, Berlin, Verlag der Tonindustrie-Ztg.; ferner LANGE, Stahl u. Eisen 32. 1729; C. 1912. II. 2003.) Die chemische und pyrometrische Unters. bietet so gut wie gar keinen Anhalt für die Bewertung der Quarzite. Dagegen gibt die Mikrostruktur eines Dünnschliffs im polarisierten Licht sofort Aufschluß: Unbrauchbare Quarzite zeigen

stets ein klares, gleichmäßiges Bild, in dem die einzelnen Quarzitindividuen ohne amorphes Bindemittel dicht aneinander liegen, während in brauchbaren Quarziten die einzelnen Quarzitindividuen voneinander getrennt in einer opaken (amorphen) Grundmasse, dem Basaltzement, liegen. Auch erhält man über die Verunreinigungen mehr oder weniger ausreichend Auskunft. (Stahl u. Eisen 33. 235—38. 6/2. Coblenz-Pfaffendorf.) GROSCHUFF.

H. Thaler, *Die Bewertung von Hochfengasen*. Zusammenfassende Erörterung an Hand von Beispielen der Wirtschaftlichkeit der Verwertung der Hochfengase. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 71—75. 8/2.) RÜHLE.

Norbert Metz, *Studien über die im Hochofen zwischen den Eisenerzen und Gasen obwaltenden Verhältnisse*. Es ergab sich, daß die Zers. des Calciumcarbonats nur in einer bestimmten Zone erfolgt, daß die Kohlenstoffausscheidung wahrscheinlich nicht Ursache, sondern Folge des Hängens ist, daß sich für die Wasserstoffbildung vier bestimmte Zonen unterscheiden lassen: a) der oberste Teil des Schachtes, wo die Reduktion des W. durch Kohlenoxyd in starkem Maße vor sich geht, b) der unterste Teil des Schachtes, wo die B. von Wasserstoff in geringer Menge erfolgt, c) die Rast, wo der letzte Teil des in der Beschickung enthaltenen W. dissoziiert wird, d) die Formebene, in welcher die Windfeuchtigkeit und etwaige Undichtigkeiten der Kühlvorrichtungen den Wasserstoff liefern. — Bezüglich der anderen rein technischen Verss. und Resultate sei auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen 33. 93—104. 16/1. Düdelingen-Berlin.) BLOCH.

Friedrich Hüser, *Experimentelle Untersuchungen des Kupolofenschmelzprozesses*. (Vgl. Dissert. Breslau.) Vf. teilt Unterss. über die Gas- und Temperaturverhältnisse und die fl. Erzeugnisse eines Kupolofens mit und gibt die Wärmebilanz desselben. (Stahl u. Eisen 33. 181—90. 30/1. Griesheim a. M.) GROSCHUFF.

E. Günther, *Einige Worte über die Chlorzinkelektrolyse nach Dr. Hoepfner*. Verschiedene Angaben über das Verf. von HOEPFNER in der Diskussion zu dem Vortrag von ENGELHARDT (S. 73) veranlassen Vf. zu Mitteilungen über Betriebsergebnisse nach diesem Verf. Heiße konz.  $ZnCl_2$ -Laugen greifen organische Substanzen (namentlich Harze, Öle) stark an und sind dann für die Elektrolyse unbrauchbar, indem die dabei gel. organischen Stoffe zuerst zers. werden unter B. freier S., welche das kathodische Zn wieder angreift und schwammiges Zn bildet. Hält man die organischen Stoffe fern, so scheidet sich Zn stets tadello ab. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 206—7. 8/1. Breslau.) GROSCHUFF.

Wilhelm Menzel, *Über die Verarbeitung bleihaltiger Kupfersteine*. Es sollte festgestellt werden, ob sich durch eine Modifikation des Niederschlagsverf. unter Zuschlag stark basischer Sulfide ein praktisch ausführbares und wirtschaftliches Verf. zur Gewinnung von Blei aus bleihaltigen Kupfersteinen erzielen läßt. Die Verss. hatten folgende Ergebnisse: Durch Verschmelzen mit Natriumsulfat, resp. Calciumsulfat und Kohle ist eine Trennung des Steins in kupferhaltige „Köpfe“ und bleihaltige „Böden“ nicht zu erzielen. Bleisulfid wird durch Verschmelzen mit Kalk und Kohle unter B. von Calciumsulfid u. metallischem Blei zers. Der Grad der Zers. erreicht 70%; der Rest des Bleisulfids bildet mit dem entstandenen Calciumsulfid homogene Lsgg. oder Verb. und entzieht sich hierdurch der weiteren Entschwefelung. Beim Niederschlagschmelzen mit Eisen konnte praktisch eine Erhöhung der Bleiausbeute durch Zusatz von Kalk nicht erzielt werden, vielmehr wurde das Bleiausbringen stark herabgedrückt. Calciumsulfat wirkt sehr nach-

teilig auf die Bleiauscheidung nach der Niederschlagsarbeit ein, Bariumsulfat in weit geringerem Maße. *Schwefelkupfer* und Kupferstein werden durch Kalk und Kohle unter Abscheidung metallischen Kupfers zers. — Auf die Anwendung von Kalk als Entschwefelungsmittel läßt sich ein praktisch brauchbares Verf. zur Verarbeitung bleihaltiger Kupfersteine gründen. Apparatur: Flammofen oder elektrischer Ofen. Zum elektrischen Verschmelzen von Bleikupferstein ist nur reine Widerstandserhitzung anwendbar. Lichtbogenerhitzung ist wegen hoher Verdampfungsverluste von Blei auch beim Einschmelzen möglichst zu vermeiden. Für eine hohe Bleiausbeute sind folgende Mengenverhältnisse der Metallsulfide im Ausgangsmaterial anzustreben. Das Verhältnis Schwefeleisen : Schwefelkupfer muß derart sein, daß der größte Teil FeS an  $\text{Cu}_2\text{S}$  gebunden ist. In diesem Fall ist der größte Teil des PbS ungebunden im Stein vorhanden und der Entschwefelung leichter zugänglich. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 193—206. 8/1. 230—39. 22/1. Institut für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie. Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

C. G. Fink, *Verwendung von biegsamem Wolfram*. In neuerer Zeit ist es gelungen, das an sich spröde Wolframmetall in eine biegsame Modifikation zu bringen, die eine Verarbeitung zu den verschiedensten App. gestattet. So eignet es sich zu elektrischen Kontakten an Stelle von Platin oder Platin-Iridium infolge seiner höheren Härte, besseren Wärmeleitung und niederen Dampfdruckes, zu elektrisch geheizten Öfen, in Gazeform als Filtermaterial für konz. SS. oder Laugen, für Antikathoden zu Röntgenröhren, zur Herst. von Thermoelementen in Verbindung mit Molybdän, als Material für Normalgewichte, für elektrische Zellen, als Kontaktsubstanz usw. Folgende physikalische und chemische Eigenschaften wurden ermittelt: D. 19,3—21,4, Spannkraft 322—427 kg pro 1 qmm, Elastizitätsmodul (YOUNG) 42200 kg pro 1 qmm, F. 3177°, Kp. 3700° (?), Wärmeleitfähigkeit 0,35 g-cal. pro 1 cm, Ausdehnungskoeffizient  $4,3 \cdot 10^{-6}$ , spezifische Wärme 0,0358 (WEISS), Widerstand (25°) 6,2 Mikrohm pro 1 ccm, Härte 4,5—8,0 (MOHR). Es ist unl. in HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , HF, NaOH, KOH,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $+$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l. in Mischungen von HF  $+$   $\text{HNO}_3$ , in schmelzenden Nitraten, Nitriten und Peroxyden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 8—9. Januar 1913. [September 1912.\*] Newark. N.-Y. General Electric Co.) GRIMME.

W. Müller, *Die thermische Behandlung der Metalle und ihrer Legierungen*. Vf. gibt einen Überblick über die wichtigsten bisherigen Verss. zur Erforschung des *Einflusses der thermischen Vorbehandlung auf die Festigkeitseigenschaften von Kupfer, Zink, Nickel, Aluminium, Messing, Zinnbronze, Aluminiumbronze, Kupfernickel, Magnalium, Zinn-Zinkbronze, Neusilber*. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 219—30. 22/1.) GROSCHUFF.

L. Cavel, *Die Fabrikation von Alkohol aus den Früchten der auf den Philip-pinen heimischen Nipapalme* (Palma Fructificans nach R. P. BLANCO). Die Früchte werden zur Zeit der Reife von dem Stiel losgetrennt, wobei man den Stiel so lang wie möglich läßt; am Ende des Stieles wird ein Holzgefäß von etwa  $\frac{1}{2}$  l Inhalt befestigt, das sich 1—2-mal des Tages mit dem Saft (Tuba), der aus dem Stiele quillt, füllt. Der mittlere Ertrag einer Palme an Saft ist 35—40 l. Der Saft enthält bis 14% Saccharose, reduzierenden Zucker in Spuren, eiweißartige u. Mineralstoffe 1,50%; D. 1,0633. Der in größeren Gefäßen gesammelte Saft gerät spontan in alkoh. Gärung u. wird auf A. von 94—96% verarbeitet. Der A. dient u. a. zur Herst. eines Likörs (Anisado). Vf. weist darauf hin, daß bei dem hohen Zuckergehalt des Saftes seine Verarbeitung auf *Rohrzucker* in Frage kommt, da ein

Hektar, der 2500 Nipapalmen trägt, bis 14 000 kg Rohrzucker liefert. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 17—20. 2/2.) RÜHLE.

F. Schönfeld und S. Sokolowski, *Das alte und das neue Malz. I. Das alte Malz nebst Würze und Bier.* Die Hefen des letzten Jahres erwiesen sich als unterernährt, namentlich verarmt an Eiweiß und Phosphorsäure. Ihrer Armut an anorganischen Bestandteilen entsprach eine solche des Bieres. Im Gegensatz dazu steht den Hefen dieses Jahres ein Überfluß an Phosphorsäure und Eiweiß zur Verfügung, woraus sich das plötzliche Umschlagen der Gärungserscheinungen erklärt, die Entstehung der Bruchform der Hefe statt der Staubform des vergangenen Jahres. (Wchschr. f. Brauerei 30. 49—51. 25/1.) KEMPE.

Antoine de Saporta, *Nutzbarmachung der festen Rückstände der Gärung.* Vf. bespricht zusammenfassend die Verarbeitung der bei der Weinbereitung erhaltenen Trester durch Abpressen der in ihnen noch enthaltenen Fl. u. durch Auslaugen oder auf Viehfutter und Dünger. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 20 bis 26. 2/2.) RÜHLE.

Josef Merz, *Die Extraktion der Samenöle.* Die Annahme, daß extrahierte Öle mehr freie Fettsäuren enthalten, als gepreßte, trifft nicht zu. Auch das Bedenken, die entölten Rückstände werden von der Landwirtschaft nicht aufgenommen, ist nicht stichhaltig, da die Kuchenmehle, auch die extrahierten, ein so vorzügliches Kraftfutter darstellen, daß es die Landwirte nicht entbehren können. Das Fett spielt übrigens nach WOLFFs Handbuch über „Landwirtschaftliche Fütterungslehre“ bei der Ernährung der Pflanzenfresser keine so wichtige Rolle wie im Futter der Fleischfresser. Ölkuchenmehle mit 1—2% Fettgehalt genügen vollkommen den Anforderungen der Landwirtschaft, ein Mehr an Fett, das eigentlich Luxus ist, müßte der Landwirt auch selbst bezahlen. Nach Vf. wird man sich zweckmäßig in den Fällen, wo man spezifisch schmeckende oder riechende sogen. Salatöle erzeugen will, nach wie vor der Pressung bedienen, jedoch an Stelle der Nachpressung die Extraktion treten lassen. In allen anderen Fällen sollte man die direkte Extraktion anwenden. (Seifensieder-Ztg. 40. 8—9. 1/1. u. 48—49. 8/1.) ROTH-Cöthen.

M. Tsujimoto, *Über die Destillation von Tranfettsäuren.* Clupanodonsäure u. ihre Homologen (SS. der Reihe  $C_nH_{2n-3}O_2$ ), die Hauptträger des schlechten Geruchs der Trane, können bei der Dest. mehr oder weniger vollständig eliminiert werden. Allgemein scheinen höher ungesättigte Fettsäuren schwerer destillierbar zu sein als minder ungesättigte, was vielleicht mit Polymerisationserscheinungen zusammenhängt. Der Geruch der Destillate ist bedeutend besser. Vorherige Behandlung der Fettsäuren mit Reagenzien, wie  $H_2SO_4$ , liefert noch günstigere Resultate. Wenn auch die Geruchlosmachung der Trane jetzt vielfach auf dem Wege der Hydrierung geschieht, so dürfte doch auch das Verf. der Dest. in manchen Fällen von Vorteil sein. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 8—9. Jan.) ROTH-Cöthen.

D. Holde und G. Meyerheim, *Die Konstanten des Leinöls.* Anlässlich der Vergleichung des Plukenetiaöls (S. 817) mit Leinöl haben Vf. für reines Leinöl die Konstanten in umstehender Tabelle festgelegt.

Im Amte wurden die Saaten nach der Zerkleinerung auf einer kaffeemühlartigen Maschine in einer hydraulischen Presse bei etwa 18° k. gepeßt und das durch Schleimteilchen usw. getrübbte Öl in H-Strome filtriert und dann benutzt. Die Bestst. geschahen in der üblichen Weise, die spez. Zähigkeit der Öle wurde

auf dem TRAUBE-UBBELOHDESchen Capillarviscosimeter direkt ermittelt u. hieraus der Flüssigkeitsgrad nach ENGLER nach der Formel:

$$f_e = \frac{\text{spez. Zähigkeit}}{2 \cdot 4,072 \cdot \text{spez. Gew.}} + \sqrt{\left( \frac{\text{spez. Zähigkeit}}{2 \cdot 4,072 \cdot \text{spez. Gew.}} \right)^2 + 0,863}$$

berechnet. Die spez. Zähigkeit und somit auch der ENGLERSche Grad steigt mit fallender Jodzahl (ausgenommen Probe 2), der Brechungs exponent nimmt mit fallender Jodzahl dagegen ab. Die HÜBL-WALLERSchen Jodzahlen schwankten von 169—192, d. h. auch eine 95%ige Saat liefert demnach Öle mit n. Jodzahl, wie

Herkunft des Öles	D. <sup>15</sup> × 10000 (W. von 4° = 1)	Spez. Zähig- keit (W. von 0° = 1)	Flüssigkeits- grad nach ENGLER b. 20°	Brechungs- exponent bei 15°	Jodzahl	Verseifungs- zahl
1. 95%ig. Rigaer Leinsaat (Nordrußland), k. im Amte gepreßt . . . . .	9344	25,17	6,77	1,4834	192	191
2. Prima rohes Leinöl aus nordrussischer Saat aus F. THÖRLS Fabriken . . . . .	9344	26,62	7,14	1,4821	183	190
3. Schlesische Leinsaat, im Amte k. ge- preßt . . . . .	9326	26,24	7,06	1,4817	182	190
4. Leinöl aus schlesischer Leinsaat von KOSCHINSKY, Breslau . . . . .	9339	26,34	7,07	1,4819	180	191
5. 96%ig. Bombay-Leinsaat (Indien), im Amte k. gepreßt . . . . .	9322	26,62	7,16	1,4813	177	191
6. 96%ig. La Plata-Leinsaat, im Amte k. gepreßt . . . . .	9315	27,64	7,43	1,4807	172	190
7. Frisches, rohes La Plata-Leinöl von F. THÖRL . . . . .	9321	28,52	7,66	1,4808	169	189

überhaupt die geringen Verunreinigungen der Saaten eine Verminderung der Eigenschaften der daraus gewonnenen Leinöle nicht zu verursachen vermögen. Zur Prüfung der Leinöle auf Trockenfähigkeit wurde ein Tropfen des Öls auf einer Glasplatte 5 × 10 cm möglichst gleichmäßig verstrichen und dann die Zeit beobachtet, nach welcher die Ölschicht eingetrocknet ist. Gleichzeitig wurden durch 2-stdg. Kochen der Öle mit 3% Bleimangansikkativ (2:1) auf 160° Firnisse hergestellt, die sämtlich nach 18 Stdn. eingetrocknet, schwach klebrig, nach 19 Stdn. nicht klebrig waren. (Chem.-Ztg. 36. 1076—77. 19/9. 1912; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 10—12. Januar 1913.)

ROTH-Cöthen.

P. Kraus, *Über die Einschrumpfung der Baumwolle bei der Behandlung mit Natronlauge*. Unter den Bedingungen, welche Einfluß auf den Grad der Einschrumpfung von Baumwolle bei der Behandlung mit NaOH haben, sind in erster Linie die Konzentration der Lauge, in zweiter deren Temp. von ausschlaggebender Wichtigkeit; ferner kommen in Betracht Qualität, Spinn- u. Webart der Baumwolle und schließlich Zusätze zur NaOH. — Ein maximaler Schrumpfungseffekt von 31,3% wurde bei 10° und einer Laugenkonzentration von 25 und 35° Bé. erzielt; bei derselben Laugenkonzentration ist in den meisten Fällen die Schrumpfung bei 0° stärker als bei 10 und 20°. Die Temp. der Lauge steigt jedesmal ca. 5 Min. nach Einbringen des Garns, um dann langsam wieder zu fallen. — Einfaches Macogarn schrumpft etwas stärker als doppeltes. — Zur Feststellung des Einflusses von Zusätzen wurde Macogarn mit NaOH von 20° Bé. bei 20° 1/2 Stde. behandelt. Die Einschrumpfung betrug: ohne Zusatz 15,8%; bei Zusatz von 5 cem Äthyl-

alkohol 13,6%; 5 ccm Methylalkohol 13,6%; 5 ccm Aceton 12,8%; 5 ccm Glycerin 12,0%; 5 ccm Tetrapol 15,8%; 10 g Dextrin 12,8%; 10 g Glucose 8,3%; mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gesättigt (30,5° Bé.) 7,6%; mit NaCl gesättigt (29,5° Bé.) 8,3%; mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gesättigt (30,75° Bé.) 9,1%; mit KCl gesättigt (28,75° Bé.) 10,6%. Gel. Salze etc. bewirken also keine Steigerung, sondern im Gegenteil eine Verminderung des Mercerisationseffektes. Auch Sättigen der Lauge mit trockenem  $\text{NH}_3$  erhöht die Einschrumpfung nicht. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2649—51. 13/12. [16/9.] 1912. Tübingen.)  
HÖHN.

**F. H. Parker**, *Einige Eigenschaften der roten Vulkanfiber*. Vulkanfiberplatten zeigten nach tagelangem Liegen in W. beträchtliche Volumzunahme; während die beiden Dimensionen in der Ebene der Platten nur wenig wuchsen, nahm die Dicke der Platten um ca. 30% zu. Das schließliche Vol. der Platten war beträchtlich geringer als die Summe von ursprünglichem Vol. und Vol. des absorbierten W. Höhere Temp. des W. bewirkte raschere Absorption und raschere Volumzunahme; Maximalbetrag des absorbierten W. und schließlich resultierende Volumzunahme waren kleiner als bei Anwendung von kaltem W. Vergleichsvers. mit Holz ergaben für alle drei Dimensionen Zunahmen von der Größenordnung, wie sie bei Vulkanfiber für die Dimensionen der Plattenebene beobachtet worden waren. Das Vol. des absorbierten W. war mindestens ebenso groß wie bei Vulkanfiber. Die numerischen Resultate der Arbeit müssen in den Tabellen des Originals eingesehen werden. (Philos. Magazine [6] 25. 210—14. Februar. Woolwich Polytechnic.)  
BUGGE.

**B. Schwarz**, *Das Linoleum, seine Herstellung, Eigenschaften und Verwendung*. Nach einem im Verein östereich. Chemiker am 23/11. 1912 gehaltenen Vortrage. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 52. 15/2.)  
FÖRSTER.

**W. S. Ayres**, *Technische Probleme der Steinkohlenverarbeitung*. Bericht über die Ausnutzung der Kohle von der Gewinnung bis zu den kompliziertesten Präparaten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 68—70. Januar 1913. [September 1912.]\* Hazleton, P. A.)  
GRIMME.

**John Morris Weiss**, *Steinkohlenteerleichtöl in den Vereinigten Staaten: Seine Herstellung, Eigenschaften und Verwertung der aus ihm hergestellten Produkte*. Eine Übersicht über den augenblicklichen Stand der technischen Herst. u. Verarbeitung von Steinkohlenteerleichtöl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 61—65. Januar 1913. [September 1912.]\* New-York. City.)  
GRIMME.

**Léo Vignon**, *Fraktionierte Destillation der Steinkohle*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 99—101. 5/2. — C. 1913. I. 669.)  
DÜSTERBEHN.

**H. Winkelmann**, *Wie verringert man den Verbrauch an Leucht- u. Heizgas?* Es wird hierzu das Gasluftmischverf. empfohlen, bei dem dem Leuchtgas unmittelbar hinter dem Gasmesser der größte Teil der zur vollkommenen Verbrennung erforderlichen Luftmenge innig beigemischt wird. Es geschieht dies durch Einbauen eines Mischapp. in die Hauptpeiseleitung, der das erzielte Gasluftgemisch zugleich auf einen gleichbleibenden Druck komprimiert. Nach diesem Verf. kann auch mit Ölgas oder Fettgas eine auch mit Glühkörper tadellos brennende, nicht rußende Flamme erzielt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 93—94. 14/2. 1913. [30/11. 1912.] Ratibor.)  
RÜHLE.

**W. Bertelsmann**, *Gasglühkörperfabrikation*. Bericht über Fortschritte. (Chem. Ind. 36. 84—86. 15/2. Waidmannslust b. Berlin.)  
BI.OCH.



Paul Fischer, *Entwicklungsgeschichte der Zündholzindustrie*. Kurze Schilderung der Entw. der neueren Technik der Feuererzeugung mit statistischen Angaben. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 73—74. 7/2. 1913. [6/12. 1912.])  
BLOCH.

Raimund Ballabene, *Die Fortschritte der Fabrikation von Nitroglycerin und Sprengstoffen*. Vortrag, gehalten in der Monatsversammlung der Österr. Ges. zur Förd. der chem. Industrie am 7/12. 1912. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 38—39. 1/2.)  
FÖRSTER.

Prévost Hubbard und C. S. Reeve, *Die Wirkung des Lagerns bei Bitumen*. Vff. haben 8 Proben natürlichen und künstlichen Asphalt in näher beschriebenem App. 2—12 Monate an der Luft bei gewöhnlicher Temp. lagern lassen u. von Zeit zu Zeit die wichtigsten physikalischen und chemischen Konstanten bestimmt. Es ergab sich, daß infolge Verflüchtigung von niedrig sd. Ölen die Löslichkeit stetig zurückgeht, schneller bei den künstlichen Proben als bei den natürlichen. Allgemeine Schlußfolgerungen lassen sich aus den erhaltenen, in mehreren Tabellen niedergelegten Analysenwerten bis jetzt noch nicht ziehen. Vff. hoffen, durch genaue chemische Analyse zu gewissen Gesetzmäßigkeiten zu kommen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 15—18. Januar 1913. [September 1912.]\*) Washington. D.C. Inst. f. industr. Unterss.)  
GRIMME.

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 257457 vom 21/3. 1911. [28/2. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192872; frühere Zus.-Patt. 200914 u. 208698; C. 1909. I. 1366.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten Präparaten*. Die aus Indigo, dessen Homologen und Substitutionsprodd. durch Erhitzen mit Benzoylchlorid, Benzotrichlorid und Kondensationsmitteln erhaltlichen gelben Küpenfarbstoffe lassen sich sehr gut nach der Art und Weise, wie es für Indigo im Hauptpatent angegeben ist, in Leukopräparate überführen, die haltbar und in der Gärungsküpe zum Färben geeignet sind.

Kl. 8m. Nr. 257458 vom 23/1. 1912. [28/2. 1913].

Felix Schneider, Elberfeld, und Rudolf van der Leeden, Berlin, *Verfahren zur Herstellung echter Färbungen auf Holz*, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbungen auf dem Holze selbst entwickelt werden, und zwar aus sauren Diazolsgg. von z. B. Paranitranilin oder Aminoazobenzol mit Naphtholsulfosäuren, Naphthylaminsulfosäuren oder mit Naphthylaminsalzen ohne Verwendung ätzalkal. Fl., unter Umständen unter Benutzung von Soda, essigsaurem Natrium und anderen schwach alkal. Salzen.

Kl. 12h. Nr. 257276 vom 8/10. 1911. [27/2. 1913].

Albert Pietzsch und Gustav Adolph, München, *Einrichtung zur Verhinderung kathodischer Reduktion*, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode dicht mit porösem Faden aus nicht leitender, chemisch nicht angreifbarer Faser umwickelt wird, derart, daß die gesamte Oberfläche der Kathode bedeckt wird, und der an der Kathode entstehende Wasserstoff zwischen den einzelnen Windungen des Fadens in den Anodenraum heraustreten kann. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von Ammoniumpersulfat und von Bleichlauge (mit 25 g aktivem Chlor pro Liter).

Kl. 12m. Nr. 257277 vom 22/3. 1911. [28/2. 1913].

**Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Chlorbarium aus kohlen-saurem Baryt und Chlorcalcium, bezw. Chlormagnesiumlösungen.** Es wurde gefunden, daß Bariumcarbonat durch einfaches Zusammenrühren mit Chlorcalcium-, bezw. Chlormagnesiumlaugen leicht u. genügend vollständig in Chlorbarium umgewandelt wird. Verwendet man konz. Chlorcalciumlsgg. in starkem Überschuß, so schließt man mit Leichtigkeit 95% des Carbonats auf. Erwärmen beschleunigt die Umsetzung. Chlormagnesiumlsgg. zeigen die Umsetzung in etwas geringerem Maße, indem selbst unter den günstigsten Bedingungen nur 71% Ausbeute an  $BaCl_2$  erhalten wurden. Der angewandte Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumüberschuß verringert die Wasserlöslichkeit des gebildeten Chlorbariums so, daß sich letzteres zum großen Teil in fester Form neben dem kohlen-sauren Kalk im Reaktionsgemisch vorfindet.

Kl. 12n. Nr. 257137 vom 14/12. 1911. [25/2. 1913].

**John Herbert Thwaites, Peterborough, Engl., Verfahren zum Behandeln von Kupferlaugen mit Zinksulfid.** Das Zinksulfid gelangt in Form einer Mischung von Bariumsulfat u. Zinksulfid in Anwendung, wobei man eine Mischung von Bariumsulfat u. Kupfersulfid erhält, während nach der Trennung des Kupfersulfids vom Bariumsulfat letzteres zu Bariumsulfid reduziert wird, das dann zu der zinksulfathaltigen Lauge, aus der das Kupfer ausgefällt wurde, hinzugefügt wird, derart, daß man wieder eine Mischung von Bariumsulfat und Zinksulfid erhält.

Kl. 12p. Nr. 257138 vom 27/6. 1911. [25/2. 1913].

**Herman Decker, Hannover, Verfahren zur Darstellung von basischen Kondensationsprodukten aus Homopiperonylamin und Aldehyden,** darin bestehend, daß man auf Homopiperonylamin aliphatische oder aromatische Aldehyde in äquimolekularen Mengen, mit oder ohne Anwendung eines neutralen Lösungsmittels, einwirken läßt und die so erhaltenen Kondensationsprod. mit katalytisch wirkenden Stoffen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure oder Phosphoroxychlorid, in der Wärme behandelt. Bei der Kondensation von Piperonal mit Homopiperonylamin erhält man eine Verb.  $C_{17}H_{16}NO_4$ , die aus A. in Prismen kristallisiert, F. 114 bis 115°, ll. in Bzl., Ä., PAe. Durch Erwärmen dieser Verb. in Ggw. von Phosphoroxychlorid erhält man eine Base, die über das in Bzl. u. A. sl., bei 173—174° schmelzende Pikrat,  $C_{23}H_{18}N_4O_9$ , gereinigt, an der Luft unter B. eines Carbonats Kohlen-säure anzieht.

Methylenhomopiperonylamin wird durch Kondensation von Homopiperonylamin mit Formaldehyd erhalten, es bildet ein schwerflüssiges Öl, das sich aus A. umlösen läßt, ll. in Bzl., Ä. und PAe., unl. in W. Die hieraus durch Umlagerung gewonnene Base bildet ein in weißen Nadeln kristallisierendes, salzsaures Salz  $C_{10}H_{12}NO_2Cl$ , F. 276—278°. Das Pikrat,  $C_{16}H_{14}N_4O_9$ , schmilzt bei 231°. Die freie Base zieht an der Luft Kohlen-säure an und bildet ein bei 114—115° schmelzendes Carbonat. Das Kondensationsprod. aus Benzaldehyd und Homopiperonylamin,  $C_{16}H_{15}NO_2$ , kristallisiert aus PAe. in weißen Blättchen, F. 36°, ll. in Ä., Bzl. und PAe., wl. in A., unl. in W. Durch Umlagerung des Benzylidenhomopiperonylamins erhält man das salzsaure Salz einer Base, F. 308—311°. Das in A. ll. Pikrat bildet goldgelbe Prismen, F. 104—108° unter Zers. Die freie Base bildet, aus A. umkristalliert, Blättchen vom F. 92°. Das Kondensationsprod. aus Homopiperonylamin und Acetaldehyd ist ein zähflüssiges Öl, das durch Umlagerung das salzsaure Salz einer Base liefert, F. 195—200°. Pikrat, F. 110—115°, ll. in Aceton, wl. in Bzl. und A. Das Kondensationsprod. aus Homopiperonylamin und Zimtaldehyd kristallisiert in weißen Nadeln, F. 61—63°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Aceton,

sl. in Lg. Durch Umlagerung erhält man hieraus das salzsaure Salz einer Base, das in gelben Blättchen krystallisiert. F. 148—152°. Das Pikrat bildet dunkelgelbe, feine Krystalle, F. 173—175°

**Kl. 12q. Nr. 256998** vom 18/11. 1911. [24/2. 1913].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Hydrolecithin*, dadurch gekennzeichnet, daß man Lsgg. des *Lecithins* in Ggw. von Katalysatoren, wie kolloidalen oder feinverteilten Platinmetallen oder durch Wasserstoff reduzierbaren Platinmetallsalzen, mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen behandelt. Das so gewonnene *Hydrolecithin* bildet, aus warmem Essigester umkrystallisiert, ein krystallinisches, schneeweißes, geschmack- u. geruchloses Pulver, das im Gegensatz zum *Lecithin* an der Luft unverändert haltbar und nicht hygroskopisch ist. Es ist unl. in Methylacetat, k. Essigester, Aceton, wl. in Methylalkohol, ll. in w. A. und w. Essigester. Mit *Chlorcadmium* und *Platinchlorwasserstoffsäure* gibt *Hydrolecithin* l. Doppelverb. Von alkoh. Kalilauge wird es zu festen Fettsäuren (Stearinsäure), Glycerinphosphorsäure und Cholin verseift. Beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasrohr beobachtet man bei 160° beginnende Braunfärbung. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich *Hydrolecithin* unter B. übelriechender, Trimethylamin enthaltender Gase. Das *Hydrolecithin* soll das gewöhnliche *Lecithin* in seinen verschiedenen Verwendungszwecken ersetzen.

**Kl. 12q. Nr. 257462** vom 21/2. 1912. [28/2. 1913].

Wilhelm Steinkopf und Georg Lützkendorf, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Darstellung von Amino thiophen (Thiophenin), bezw. des Zinnchloriddoppelsalzes seines Chlorhydrats* durch Reduktion von *Nitrothiophen* mit Zinn, bezw. Zinnchlorür und Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion unter Verwendung von wss. Salzsäure bei Temp. von etwa 40—45° bewirkt. Man erhält nach diesem Verf. das Doppelsalz des *Amino thiophens* in guter Ausbeute (etwa 68% der Theorie) in Form weißer Kryställchen. Das *Amino thiophen* soll als Ausgangsstoff für die Darst. therapeutisch wertvoller Verb. dienen.

**Kl. 21c. Nr. 257104** vom 5/4. 1912. [25/2. 1913].

Kurt Fischer, Cöln-Braunsfeld, *Verfahren zur Herstellung von Widerständen mittels Glimmer als Isolationsmaterial*. Die in anderen Fabrikationszweigen abfallenden Glimmerstückchen werden ohne Anwendung eines besonderen Bindemittels in bunter Überlappung übereinandergelegt, mit dünnem Widerstandsdraht oder -band durchnäht oder mittels Hohlните zusammengehalten, bei deren Verwendung der Widerstandsdraht oder -band durch die Hohlните geführt wird oder als Zwischenschicht zwischen die Glimmerstückchen gebettet ist.

**Kl. 21f. Nr. 257470** vom 27/6. 1912. [1/3. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 4/10. 1911 ist anerkannt.)

Pierre Weiss, Zürich, *Verfahren zur Herstellung einer für den Bau von elektrischen Apparaten und Maschinen geeigneten Eisenlegierung von einer großen magnetischen Sättigungsintensität*. Das Eisen wird mit 25—40% Kobalt legiert.

**Kl. 22a. Nr. 257193** vom 15/8. 1911. [25/2. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle färbenden Disazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die aus Diazoverbb. und *p-Aminobenzoyl-2,8,6-aminonaphtholsulfosäure* entstehenden Monoazofarbstoffe weiter diazotiert und mit 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure oder ihren in der Aminogruppe acidylierten Derivaten vereinigt. Es kann auch in der

Weise verfahren werden, daß man an Stelle der Aminobenzoylderivate die p-Nitrobenzoylaminonaphtholsulfosäuren verwendet u. die erhaltenen Farbstoffe reduziert.

**Kl. 22b. Nr. 257084** vom 30/12. 1912. [25/2. 1913].

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von basischen grünfärbenden Farbstoffen der Coeruleinreihe*, darin bestehend, daß man die durch Kondensation der in der Aminogruppe substituierten *Amino-m-oxybenzoylbenzoesäuren* mit Pyrogallol oder seinen Derivaten erhältlichen Phthaleinfarbstoffe mit W. entziehenden Mitteln behandelt. Die neuen Farbstoffe färben gebeizte Wolle und Baumwolle in sehr tiefen, grünen bis blauen Tönen an. Wegen der Leichtlöslichkeit ihrer Chlorhydrate eignen sie sich besonders zum Kattundruck. Der Chromlack ist dunkelgrün, der Tanninlack dunkelblau. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. der Farbstoffe aus den Phthaleinfarbstoffen aus *Diäthyl- und Dimethylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure* und *Pyrogallol*.

**Kl. 22h. Nr. 256922** vom 3/8. 1911. [25/2. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung alkoholischer Lösungen von Acetylcellulosen*, dadurch gekennzeichnet, daß man letztere bei Ggw. von Chlorzink oder Rhodansalzen mit oder ohne Zusatz anderer geeigneter Substanzen in Alkoholen löst. Je nach der beabsichtigten Verwendung können den Lösungen auch Zusätze, wie Campher oder dessen Ersatzprodd., sowie Farben, Pigmente, Bronzen, Füllmassen usw. oder auch Fll., die an und für sich die *Acetylcellulosen* nicht lösen, beigemischt werden. Das Chlorzink und die Rhodansalze üben auch bei Verwendung solcher *Acetylcellulosen*, die in Alkoholen allein bereits löslich sind, eine günstige Wrkg. aus, insofern als sie verhindern, daß die in der Wärme hergestellten Lsg. beim Erkalten gelatinieren.

**Kl. 22h. Nr. 257060** vom 27/7. 1912. [25/2. 1913].

**Camillo Melhardt**, Starnberg, *Verfahren zur Vorbereitung von Harz-Wachsgemengen zur Reinigung, Trennung in ihre verschiedenen Bestandteile oder zur sonstigen Weiterbehandlung*, gekennzeichnet dadurch, daß man ihr Volumen durch Schmelzen in W. oder neutralen wss. Lsgg. und innigstes Verrühren darin auf ein Vielfaches erhöht und das Gemenge dadurch gleichzeitig in den feinsten Aggregatzustand versetzt.

**Kl. 22i. Nr. 257286** vom 15/6. 1912. [28/2. 1913].

**Willy Prager**, Darmstadt, *Verfahren zur Vorbereitung von chromgurem Leder für die Leimbereitung*. Es werden die Abfälle durch Lsgg. saurer Salze in der Wärme unterhalb der Verleimungstemp. entgerbt.

**Kl. 30i. Nr. 257315** vom 26/10. 1911. [27/2. 1913].

**Max Emmel**, München, *Verfahren zur Herstellung eines in gewöhnlichem, kalkhaltigen Wasser leicht löslichen, Metalle nicht angreifenden Quecksilbersalzpräparates*, dadurch gekennzeichnet, daß 5 Tle. Quecksilbercyanid mit etwa 3 Tln. eines weinsauren Salzes und etwa 1 Tl. Ätzalkali oder kohlen-saurem Alkali gemischt wird.

**Kl. 75c. Nr. 257446** vom 27/10. 1912. [27/2. 1913].

**Oscar Schäffer**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zum Reinigen von Marmor*. Der Marmor wird mit einem Gemisch aus Wasserglas, Zinkoxyd o. dgl. und Kaolin überzogen.