

# Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 15.

9. April.

## Apparate.

Fritz Bahr, *Einfache Methode zur Erzielung konstanter Temperaturen im Bereich der Zimmertemperatur*. Die einfache Vorrichtung beruht im wesentlichen auf einer Verb. künstlicher Abkühlung und Heizregulierung und gestattet, in einem Becherglase von 1 l Inhalt bei gutem Rühren u. Verwendung eines guten Toluolregulators leicht eine Konstanz der Temp. bis auf  $0,05^{\circ}$  einzuhalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 135. 28/2. 1913. [16/12. 1912.] Göttingen. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

R. Fänder, *Neuer Gasthermoregulator mit sofortiger Temperatureinstellung*. (D.R.G.M.) (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 136. 28/2. [20/1.] Berlin. — C. 1913. I. 581.) RÜHLE.

P. Hartmann, *Umänderung an Chlorcalciumröhrchen*. Der Innenzylinder der früher (Chem.-Ztg. 36. 23; C. 1912. I. 966) beschriebenen Röhrchen ist nach oben verlängert worden, so daß sich die Zahl der mit einer Füllung auszuführenden Bestst. ohne erhebliche Zunahme des Gewichts bedeutend erhöht. Zu beziehen von Dr. ROB. MUENCKE, G. m. b. H., Berlin N 4. (Chem.-Ztg. 37. 234. 22/2.) RÜHLE.

Jaroslav Hladik, *Vakuumverdampfapparat für säure- oder alkalihaltige Flüssigkeiten*. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 104. 21/2. — C. 1913. I. 582.) RÜHLE.

I. Kurzmann, *Das neue Multiviscosimeter*. Der App. (D.G.M. 535 050), der an Hand zweier Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird, schließt sich an die geschlossenen Viscosimeter an, deren Grundform DRUCKER (vgl. OSTWALD-LUTHER, Physik.-chem. Meßmethoden, 3. Auflage, u. FRIEDLÄNDER, Ztschr. f. physik. Ch. 38. 385; C. 1901. II. 966) angegeben hat. Der neue App. gestattet, die Capillaren auszuwechseln, und es genügt somit 1 App. für Fl. der verschiedensten Viscosität, für die bisher besondere Viscosimeter nötig waren. Der App. wird hergestellt u. vertrieben von ALOYS SCHMIDTS Glasbläserei, Breslau 1. (Chem.-Ztg. 37. 234. 22/2.) RÜHLE.

S. W. Wiley, *Rückflußkühler*. Der ganz aus Metall hergestellte Kühler bietet infolge seiner eigenartigen Form eine Kühlfläche von ca. 120 Quadratzoll, wodurch ein ausgezeichneter Kühleffekt gewährleistet wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 151. Febr. 1913. [25/10. 1912.] Baltimore. Analyt. Lab. von WILEY & Co.) GRIMME.

A. E. Perkins, *Eine neue Form des Laboratoriumsextraktionsapparates*. Der neue App., der den Vorzug besitzt, daß Kolben und Extraktor aus einem Stück bestehen, wird an mehreren Bildern beschrieben, aus denen alles weitere ersichtlich ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 148—49. Febr. 1913. [25/10. 1912.] Wooster. Ohio Agricult. Experim. Station. Lab. of Dep. of Dairying.) GRIMME.

Charles Burton Thwing, *Eine Vorrichtung zur Kontrolle kleiner elektrischer Öfen*. Die Einrichtung des kleinen, leicht anzufertigenden App. erklärt sich aus der beigegebenen Zeichnung, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 149—50. Febr. 1913. [Sept. 1912.\*] Philadelphia, Pa.) GRIMME.

L. Devillers, *Elektrisch geheizter Autoklaven für die Offizin*. Der Autoklaven (Fig. im Original) ist zum Sterilisieren kleiner Gegenstände bestimmt. Der Heizraum ist 16 cm tief und 8 cm breit. Der Stromverbrauch ist auf 1, 1½ und 3,8 Hektowatt einstellbar, entsprechend einer Temp. von 110, 120 und 140°. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 254—55. 1/3.) DÜSTERBEHN.

Ch. Féry, *Über ein gedämpftes Galvanometer mit beweglichem Magneten*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 345—47. Februar. — C. 1913. I. 89.) MEYER.

A. Golodetz, *Über neue Apparate zur quantitativen Dialyse*. Die Apparate sind durch den beständigen Zufluß von W. in den Dialysierzylinder u. durch die ununterbrochene Konzentration des Dialysats gekennzeichnet. Aus dem Dialysierzylinder fließt das Dialysat kontinuierlich in einen mit ihm verbundenen Siedekolben, worin es der Dest. unterworfen wird; das Destillat gelangt wieder in den Dialysierzylinder, um von hier aus den Kreisprozeß von neuem durchzumachen. Die Berührungsoberfläche des W. mit der zu dialysierenden Substanz (über die Form des Dialysierschlauches vgl. das Original!) ist möglichst groß gemacht, so daß es bei Anwendung von Pergamentpapierschlauch genügt, 5—7 Stdn. zu dialysieren, um 98—99% der dialysablen Substanz zu bekommen. Die Beendigung der Dialyse wird durch Unters. einer Probe des Dialysats auf Abdampfdruckstand geprüft. Die Temp. des W. im Dialysierzylinder beträgt infolge der direkten Lage über dem Siedekolben 40—50°. — Für Dialyse physiologischer Fl. muß die Dest. unter Zuhilfenahme einer Wasserstrahlpumpe vorgenommen werden. Die Apparate werden von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 259—60. 1/3.) FÖRSTER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Pierre Duhem, *Über die Stabilität des thermischen Gleichgewichtes*. (Vgl. S. 980.) Fortsetzung der thermodynamischen Betrachtungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 597—98. [24/2.\*]) MEYER.

Albert P. Mathews, *Eine Methode zur Bestimmung von „a“ in der van der Waalsschen Gleichung aus der Oberflächenspannung*. Die Kenntnis der VAN DER WAALSSchen Konstanten  $a$ , des Kohäsionsdruckes einer Fl., ist noch sehr gering. Zur Berechnung von  $a$  wird eine neue Methode auf Grund der Oberflächenspannung vorgeschlagen. Nach TH. YOUNG ist die Oberflächenspannung  $S$  gleich  $r \cdot \frac{K}{3}$ , gleich dem dritten Teile des gesamten Kohäsionsdruckes, multipliziert mit dem Wirkungsradius der Kohäsionskraft. Es wird nun gezeigt, daß man:

$$\frac{a}{V^2} = K \cdot \frac{M^2}{v^2}$$

setzen kann, wenn  $v$  das Volumen ist, das einem einzelnen Molekül zur Verfügung

steht,  $V$  das Gesamtvolumen und  $M$  die Kohäsionsmasse eines Moleküls ist. Es ist mit genügender Annäherung  $r = v^{1/2}$ , und es ergibt sich dann:

$$S \cdot v_0^{3/2} = K \frac{M^2}{3v_0},$$

wo  $v_0$  das Volumen beim absoluten Nullpunkte ist.  $S \cdot v_0^{3/2}$  läßt sich aus der EÖR-VÖSSCHEN u. RAMSAY-SHIELDSschen Regel berechnen, und man erhält dann schließlich  $M^2 K = 9,045 \cdot 10^{-16} (T_c - 6) \cdot v_0$  oder auch korrekter  $= 8,932 \cdot 10^{-16} T_c \cdot v_0$ .  $v_0$  ist gleich  $\frac{v_c}{4}$ , so daß man  $M^2 \cdot K$  berechnen kann, wie es für *Pentan*, *Isopentan*,

*Methylacetat* und *Äthyläther* geschieht. Mit Hilfe dieser  $M^2 K$ -Werte wird dann aus der VAN DER WAALSschen Gleichung  $b_c$  berechnet, wobei sich ergibt, daß für die vier untersuchten Fl.  $V_c = 2,074 b_c$  ist. Ferner wird mit Hilfe von  $b_c$  durch Einsetzen in die VAN DER WAALSsche Gleichung die Konstante  $a$  berechnet. Für die Beziehungen  $a = 3P_c \cdot V_c^2$  erhält man den Wert  $6,234 \cdot P_c \cdot V_c^2$ , für  $V_c = 3b_c$  den Wert  $2,074 b_c$  usw. (Journ. of Physical Chem. 17. 154—61. Februar. Universität Chicago.)

MEYER.

S. M. Bosworth, *Mitteilungen über neuere Untersuchungen von Salzlösungen*. Angaben nach der Literatur über die Bewertung der D.D. von Lsgg. und über die Wasserverdrängung, Expansion, bezw. Kontraktion der Lsgg., hervorgerufen durch das gelöste Salz. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 286—87. 1/3.)

GRIMME.

Leon Irwin Shaw, *Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen nicht-wässriger Lösungen*. Bei seinen Unterss. über das Ionisierungsvermögen von Lösungsmitteln hatte P. WALDEN gefunden, daß bei den Lsgg. des „Normalelektrolyten“ Tetraäthylammoniumjodid in verschiedenen, nichtwss. Lösungsmitteln die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels um so größer ist, je größer die DE. ist.

Lösungsmittel	$p$	CdJ <sub>2</sub>	CoCO <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	LiCl	HgCl <sub>2</sub>	HgJ <sub>2</sub>
Epichlorhydrin . . . . .	0,5	9	4	1	9	h	8	15,0
Dimethylsulfat . . . . .	25,0	h	h	h	l	h	l	h
Aceton . . . . .	0,75	os	8	6	os	os	os	18
Methylalkohol . . . . .	5,0	os	35	15	15	40	6	6
Benzonitril . . . . .	3,0	h	h	h	10	5	9	h
Acetylchlorid . . . . .	1,5	2	5	13	os	h	5	3
Acetanhydrid . . . . .	1,0	h	20	h	os	os	4	18
Anilin . . . . .	0,0	1	h	0,5	4	0,5	h	0,5
Äthylacetat . . . . .	0,5	20	h	2	os	8	10	8
Salicylaldehyd . . . . .	0,5	3	h	3	os	6	4	3

Lösungsmittel	HgCl	NiCO <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub>	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub>	J	DE.
Epichlorhydrin . . . . .	h	l	z	z	10	3	25	26,0
Dimethylsulfat . . . . .	h	h	os	h	h	h	h	—
Aceton . . . . .	10	4	os	os	9	10	os	21,0
Methylalkohol . . . . .	15	6	20	os	os	20	20	32,5
Benzonitril . . . . .	h	h	6	15	os	h	15	26,0
Acetylchlorid . . . . .	3	12	os	17	30	18	25	15,5
Acetanhydrid . . . . .	15	h	30	6	18	12	os	—
Anilin . . . . .	h	h	10	h	h	h	20	7,5
Äthylacetat . . . . .	10	h	os	2	h	h	20	6,5
Salicylaldehyd . . . . .	h	h	15	15	1	1	10	13,9

Es sollte festgestellt werden, ob dieser Parallelismus auch bei anderen gelösten Salzen zutrifft. Es wurden drei Salze und neun organische Lösungsmittel untersucht, die äußerst sorgfältig gereinigt wurden. Dann wurde das Leitvermögen der reinen Fl. und der Lsgg. bei 25° nach der Methode von KOHLRAUSCH gemessen.

Eine Reihe mehr qualitativer Bestst. lieferte obige Tabelle, in welcher bedeutet:  $z$  = durch das Lösungsmittel zersetzt,  $os$  unmeßbare Leitfähigkeit,  $h$  dieselbe Leitfähigkeit wie das Lösungsmittel,  $p$  die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels, ausgedrückt in Einheiten, von denen  $0,50 = 0,5 \cdot 10^{-7}$  reziproke Ohm,  $0,75 = 0,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,00 = 0,5 \cdot 10^{-5}$  und  $8,00 = 0,5 \cdot 10^{-4}$  reziproke Ohm ist.

Methylalkohol und Aceton liefern die größte Anzahl gut leitender Lsgg., dann folgen Acetylchlorid und Acetanhydrid. Während nun aber Methylalkohol eine große DE. besitzt, ist die des Acetons kleiner als die des Benzonitrils u. Epichlorhydrins, die hingegen eine geringe dissoziierende Kraft besitzen. Anilin, dessen Assoziationsfaktor nach RAMSAY u. SHIELDS 1,05 ist, liefert Lsgg. von größerem Widerstande als Äthylacetat und Acetanhydrid, deren Assoziationsfaktor 0,99 ist. Das widerspricht der Anschauung von DUTOIT und ASTON, daß nur polymerisierte Lösungsmittel leitende Lsgg. ergeben. Ferner liefern mehrere „gesättigte“ Lösungsmittel besser leitende Lsgg. als das ungesättigte Anilin, was wiederum der BRÜHLschen Anschauung widerspricht.

Zu den quantitativen Messungen diente als Lösungsmittel nur Epichlorhydrin mit der spezifischen Leitfähigkeit  $0,61 \cdot 10^{-7}$  und Aceton mit  $0,37 \cdot 10^{-6}$  reziproke Ohm. In Epichlorhydrin wurde die Leitfähigkeit der Lsgg. von  $HgCl_2$  und  $J_2$ , in Aceton die von  $HgCl_2$ ,  $J_2$  und  $LiCl$  bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Auch aus diesen Messungen geht hervor, daß ein Parallelismus zwischen der dissoziierenden Kraft und der D.C. der Lösungsmittel nicht besteht. (Journ. of Physical Chem. 17. 162—76. Februar. Chem. Lab. der Univ. Wisconsin, Madison.)

MEYER.

Wilder D. Bancroft, *Chemische Erzeugung von Licht*. Nach einer ausführlichen Besprechung der Literaturangaben kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen. Photo-, Thermo-, Pyro-, Elektro-, Kathodo-, Anodo-, Kristallo-, Tribo- u. Organoluminescenz sind sämtlich Fälle von *Chemiluminescenz*, von Luminescenz, die auf chemische Rkk. zurückzuführen ist. Man sollte von dem Spektrum einer Rk., aber nicht von dem einer Substanz sprechen. Jede merkliche Änderung im Spektrum einer Rk. zeigt des Auftreten einer neuen Rk. an. Dasselbe bläuliche Licht wird emittiert, wenn Natrium langsam in Chlor verbrennt, wenn Chlornatrium geschmolzen wird, oder wenn es in die Flammenzone zwischen der oxydierenden u. reduzierenden Schicht der Bunsenflamme gebracht wird, wenn Chlorwasserstoff in eine Natriumflamme gebracht wird, wenn NaCl aus seiner wss. Lsg. durch A. oder HCl ausgefällt wird, und wenn NaCl-Krystalle zerdrückt werden. Der Lichteffect beim Übergange vom Chlorion zum undissoziierten NaCl scheint unmerklich zu sein. Kathodenstrahlen erregen beim NaCl die bläuliche, Kanalstrahlen die gelbe Luminescenz. In der Bunsenflamme findet man die bläuliche Luminescenz dort, wo die Geschwindigkeit der Oxydation der reduzierten Natriumsalze am geringsten ist, also in dem Teile zwischen der Oxydations- und der Reduktionszone. Die gelbe Luminescenz findet sich in der Oxydationszone, wo die Oxydationsgeschwindigkeit größer ist. Die einfachste Annahme, daß die gelbe Luminescenz von dem Übergange des Na in das Ion herrührt, dürfte unzureichend sein, da sie nicht im Einklang steht mit gewissen, von LENARD und WOOD beobachteten Natriumspektren.

Unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen sendet KJ grünes Licht aus, das zum Teil wahrscheinlich dem Jod zukommt. Das weiße Licht vieler Chloride rührt wahrscheinlich vom Chlor her.

Alle Rkk. suchen Licht zu emittieren und können es, wenn die *Reaktions-*

geschwindigkeit genügend groß ist. Die kritische Rk.-Geschwindigkeit, bei der das emittierte Licht vom Auge wahrgenommen wird, kann bei verschiedenen Rkk. sehr verschieden sein. Die Intensität des emittierten Lichtes wächst mit der Rk.-Geschwindigkeit, während sich die Art des Lichtes dabei nur wenig ändert. Die Sulfate des Na, Li, K, Zn u. s. w. erhöhen die Luminescenz des  $\text{CdSO}_4$ , das den Kathodenstrahlen ausgesetzt ist, hauptsächlich dadurch, daß das Verhältnis von  $\text{CdO}$  zu  $\text{SO}_2$  erhöht wird. Bei den phosphoreszierenden Sulfiden des Zn, Ca, Sr, Ba schließt die lichtemittierende Rk. auch die sogenannten Verunreinigungen (Cu-, Bi-, Mn-Salze) ein. Theoretisch ist es möglich, Fluorescenzzrkk. auch durch andere Mittel als Licht hervorzurufen. (Journ. Franklin Inst. 175. 129—49. Februar 1913. [Achter Intern. Kongreß f. angew. Chem. New York. September 1912.]) CORNELL MEYER.

Bruno Wäser und E. H. Schulz, *Die photographische und mikrophotographische Wiedergabe elektrolytischer Metallniederschläge. V.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 36 u. 63; C. 1912. II. 1421.) Elektrolytisch auf einem blanken Cu-Bleche niedergeschlagenes Quecksilber bildet unter dem Mikroskop zuerst einen spiegelnden Belag, nach längerer Elektrolyse Tröpfchen. Aus einer magnesiumhaltigen Nickel-sulfatlsg. scheidet sich elektrolytisch eine Magnesium-Nickel-Legierung von matter, stellenweise auch blanker, silberweißer Farbe ab, die leicht abblättert und sich durch das Aussehen von einem reinen Ni-Niederschlag deutlich unterscheidet. Unter dem Mikroskop verschwindet der Unterschied.

Aus einer Lsg. von Cu- und Zn-Acetat, die mit einer Lsg. von KCN,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt war, schied sich bei der Elektrolyse Messing in Form eines auch unter dem Mikroskop außerordentlich feinkörnigen und gleichmäßigen gelben Niederschlages ab. Das anodische Messingblech wurde unregelmäßig angefressen. Die Ätzfiguren durch anodische Entladung u. durch freie S. sind von verschiedener Struktur. Die Ätzwirkg. wird hier durch die Ablagerung unlöslicher Cyanide des Cu und des Zn verdeckt. (Elektrochem. Ztschr. 19. 304—7. Februar.) MEYER.

Edwin F. Northrup und V. A. Suydam, *Widerstand einiger Metalle innerhalb eines großen Temperaturgebietes.* Nach einer später zu veröffentlichenden Methode wurden die elektrischen Leitfähigkeiten mehrerer Metalle im festen und im fl. Zustande bei verschiedenen Temp. gemessen. Es zeigte sich, daß der Widerstand des Cadmiums, Bleis, Zinks und Zinns beim Schmelzen plötzlich zunimmt, beim Wismut u. Antimon aber abnimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Kurvenform wiedergegeben, aus denen die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temp. zwischen 0 und  $900^\circ$  hervorgeht. (Journ. Franklin Inst. 175. 153—61. Februar. [17/1.] PALMER Phys. Lab. Princeton N.-J.) MEYER.

E. Fouard, *Die Differenztonometrie der Lösungen und die Arrheniussche Theorie.* Da die früheren Darlegungen des Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 769—72; C. 1912. I. 5. 1423) bei GIRARD und HENRI auf Widerspruch (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 946—48; C. 1912. I. 108) gestoßen sind, so führt er in einem modifizierten BREMERSchen Tensimeter Messungen der Dampfdruckerniedrigung an Calciumchlorid- und Zuckerlösungen aus. Er findet wie früher, daß äquimolekulare Lsgg. beider Stoffe auch dieselbe Dampfspannungserniedrigung zeigen, und polemisiert daher gegen die Dissoziationstheorie von ARRHENIUS. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 622—25. [24/2.]) MEYER.

S. Tanatar und E. Burkser, *Zur Frage der Aussendung von Korpuskeln bei chemischen Reaktionen.* Bisher konnte nicht nachgewiesen werden, daß bei chem.

Rkk. eine Strahlung ausgesandt wird, welche durch Al und andere Metalle durchzudringen imstande ist. Vf. prüfen diese Frage durch Unters. der *Entladungsgeschwindigkeit eines zylindrischen Kondensators*, an welchem statt des oberen Deckels aus Metall ein Glasgefäß mit einem Boden aus Al von 0,03 mm Dicke angebracht war. Der Stiel des Kondensators war mit einem Elektroskop verbunden, dessen Blättchen mit einem Ausschnitt versehen waren. An den Kasten des Ausschnittes war ein Quarzfaden angeklebt, dessen Lage durch ein Mikroskop mit Skala beobachtet wurde. 1 Teilung der Skala entsprach 0,2 Volt. Der normale Verlust der Ladung des Elektroskops ist bestimmt worden, indem in das Glasgefäß 25 cem W. und etwas Platinschwarz gegeben wurde. Nunmehr sind 2—5 cem *Perhydrol-MERCK* zugegeben worden, und die Ablesungen wurden fortgesetzt. Während z. B. bei einem Vers. der normale Ladungsverlust 0,06 Volt in der Minute betrug, stieg derselbe nach der Zugabe von 2,5 cem Perhydrol auf 0,2 Volt in der Minute. Da jedoch bei dieser Rk. stark ionisierte Gase entwickelt werden, welche durch den Al-Boden dringen könnten, untersuchten Vf. noch die Rk. zwischen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Hier zeigte sich, daß kein Unterschied besteht zwischen dem Ladungsabfall vor und nach der Rk. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1—7. 10/2. 1913. [6/12. 1912.] Odessa. Chem. Lab. der Kaiserlich Russischen Technisch. Gesellschaft.)

FISCHER.

A. E. Oxley, *Die Änderung der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur. 2. Teil. Über wässerige Lösungen.* (1. Teil: Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 421; C. 1912. I. 1355.) Vf. ermittelte den Zusammenhang zwischen magnetischer *Suszeptibilität* und Temp. für wss. Lsgg. von *Ferrichlorid*, *Ferrisulfat* und *Ferrinitrat*. Die Kurven, welche diesen Zusammenhang wiedergeben, sind angenähert hyperbolisch und entsprechen den vom Vf. abgeleiteten allgemeinen Gesetzen. Eine Lsg. von Ferrichlorid (2,23-n.) deren Suszeptibilität, durch die Formel  $\chi = \frac{A}{g} + B$  ausgedrückt, auf eine anormale molekulare Konstitution schließen ließ, wurde darauf hin untersucht, ob ihre *Viscosität* sich in abnormer Weise mit der Temp. änderte; eine derartige abnorme Änderung konnte in der Tat konstatiert werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 65—89. 14/2. 1913. [4/12.\* 1912.] Trinity Coll.)

BUGGE.

Rudolf Ladenburg, *Bemerkungen über das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen leuchtender Gase.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 12. 5; C. 1911. I. 534.) BROTHERUS hat (Physikal. Ztschr. 13. 541) die vom Vf. beobachtete Veränderung des Verhältnisses von Emissions- zu Absorptionsvermögen innerhalb einer verbreiterten Spektrallinie durch Inhomogenitäten der leuchtenden Gasschichten erklären wollen. Um die Zulässigkeit dieser Erklärung zu prüfen, hat Vf. die Helligkeitsverteilung der roten  $\text{H}_\alpha$ -Linie längs der leuchtenden Schicht eines GEISZLERschen Rohres photographisch-photometrisch bestimmt. Ein Farbfilter, das praktisch nur die Linie  $\text{H}_\alpha$  durchließ, wurde vor einem Weitwinkelobjektiv einer photographischen Camera befestigt u. die leuchtende  $\text{H}_\alpha$ -Schicht mittels dieses Objektivs von der Seite photographiert. Die Photogramme wurden mittels eines HARTMANNschen Mikrophotometers im Potsdamer Astrophysikalischen Observatorium ausphotometriert. Die erhaltenen Schwärzungen schwanken, abgesehen von einem Abfall an den Rohrenden, nur innerhalb der Beobachtungsfehler. Zur Beurteilung der möglichen Wrkg. dieses Abfalles wurde durch einen Elektromagnet die Lichtverteilung im Rohr künstlich inhomogen gemacht. Doch ändert sich dabei nichts an der früher beobachteten Erscheinung der doppelten Umkehr der Linien, für die also die Inhomogenität nicht verantwortlich gemacht werden kann. Den früher aus seinen Beobachtungen gezogenen Schluß auf Ungültigkeit des KIRCHHOFFschen Ge-

setzes hält Vf. nicht mehr für zwingend; sie lassen sich auch so erklären, daß verschiedene Gattungen von Emissionszentren an dem Aufbau der untersuchten Spektrallinie beteiligt sind. (Physikal. Ztschr. 14. 195—98. 1/3. [Januar.] Breslau. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Salpeter, *Das Reflexionsvermögen eines ionisierten Gases für elektrische Wellen.* Nach LECHER (Physikal. Ztschr. 4. 32) erklärt sich die Schirmwrkg. verdünnter Gase gegen elektrische Schwingungen durch ihre Leitfähigkeit. Vf. will die Leitfähigkeit eines verdünnten ionisierten Gases in einem hochfrequenten Wechselfeld durch Druck und Ionenzahl ausdrücken. Das Gas verhält sich wie ein Halbleiter von einer bestimmten DE. und einem Leitvermögen, in das die genannten Größen eingehen. Vf. berechnet auch noch das Reflexionsvermögen des Gases. (Physikal. Ztschr. 14. 201—3. 1/3. [Januar.] Wien.) BYK.

W. L. Bragg, *Die Beugung kurzer elektromagnetischer Wellen durch einen Krystall.* FRIEDRICH, KNIPPING und LAUE (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. Juni 1912) beschreiben Interferenzerscheinungen mit X-Strahlen. Ein schmales X-Strahlenbündel wurde durch eine Anzahl von Bleischirmen isoliert, die mit feinen Löchern versehen waren. In dem Weg dieses Bündels befand sich ein kleiner Krystall, und einige cm hinter dem Krystall, rechtwinklig zum Strahlenbündel, eine photographische Platte. Beim Entwickeln der Platte zeigt sich auf dieser außer einem durch die nicht abgelenkten X-Strahlen hervorgerufenen Fleck eine Reihe von schwächeren Flecken, die ein kompliziertes geometrisches Punktsystem bilden. Der Vf. gibt eine Erklärung dieser Erscheinung, bei welcher dem Krystall die Rolle eines Beugungsgitters zuzuschreiben ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 43—57. 14/2. 1913. [11/11.\* 1912.] Trinity Coll.) BUGGE.

R. Whiddington, *Über die Röntgenstrahlung aus Kathodenteilchen, die durch ein Gas gehen.* Vf. hat beobachtet, daß beim Durchgang sehr langsamer Kathodenstrahlen durch ein Gas bei niederem Druck längs ihres ganzen Weges X-Strahlen emittiert werden. Daß die letzteren Strahlen nicht aus geladenen Teilchen von kleiner M. bestehen, geht daraus hervor, daß sie durch ein transversales Magnetfeld nicht beeinflußt werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 144—46. 14/2. 1913. [11/11. 1912.\*] St JOHN's Coll.) BUGGE.

Wilder D. Bancroft, *Die photographische Platte. IX. Das latente Bild. V.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. 16. 89—125; C. 1912. I. 1278.) Auf Grund einer eingehenden kritischen Besprechung der vorliegenden Literatur wird geschlossen, daß das latente Bild ein Reduktionsprodukt sein muß, daß es weder aus freiem, metallischem Silber oder aus einem einzigen bestimmten Subhaloid oder aus einer Anzahl verschiedener Verb. bestehen kann, sondern daß es eine Phase von stetig wechselnder Zus., eine Adsorptionsverb. ist. Das latente Bild ist, abgesehen von der Farbe, identisch mit den Photohaloiden. Das Zurückgehen des latenten Bildes ist auf eine Wiedervereinigung von Halogen zurückzuführen, das absorbiert war. (Journ. of Physical Chem. 17. 93—153. Febr. CORNELL Univ.) MEYER.

Georges Meslin, *Über die thermoelektrischen Säulen.* (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 356—68. Febr. — C. 1913. I. 92.) MEYER.

H. Tetrode, *Bemerkungen über den Energieinhalt einatomiger Gase und über die Quantentheorie der Flüssigkeiten.* Unter der Annahme, daß die Gase als über-sättigte Dämpfe bis zum absoluten Nullpunkt existenzfähig sind, läßt sich die

Methode, die DEBYE (S. 212) auf feste Körper angewandt hat, auf Gase, bezw. Fl. ausdehnen. Vf. gibt Formeln für Energie, Entropie, Volumen und spezifische Wärmen eines bei tiefster Temp. „entarteten idealen Gases“. Die Quanteneffekte sollten sich bei höheren Drucken nach den Formeln des Vfs. schon bei Zimmertemp. bemerkbar machen. (Physikal. Ztschr. 14. 212—15. 1/3. [22/1.]) БУК.

E. Abel, *Katalytische Studien. II. Bariumionenkatalyse.* (Vorläufige Mitteilung.) (Mitteilung I: Monatshefte f. Chemie 28. 1239; C. 1908. I. 595; vgl. ferner Ztschr. f. Elektrochem. 14. 598; 18. 705; C. 1908. II. 1331; 1912. II. 1331.) Die vielfachen Katalysen von Oxydationsrkk. lassen sich auf die Fähigkeit des Katalysators, in mehreren Oxydationsstufen auftreten zu können, zurückführen. Die Fähigkeit, als „Sauerstoffüberträger“ zu wirken, kann daher umgekehrt als Hinweis auf die Möglichkeit eines Wertigkeitswechsels angesehen werden. Nach Verss. des Vfs. wird die *Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-* und die *Wasserstoffsuperoxyd-Jodionenreaktion* durch Bariumsalze  $[\text{BaCl}_2, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$  katalytisch beschleunigt. Vf. nimmt an, daß als „Zwischenkörper“ *vierwertiges Barium*,  $\text{Ba}^{IV}$ , auftritt. (Monatshefte f. Chemie 34. 171—91. 9/1. 1913. [11/7.\* 1912.]) GROSCHUFF.

## Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Experimentelle anorganische Chemie und Elektrochemie.* Bericht über den Stand im Jahre 1912. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 105—31. 28/2. [8/1.]) BLOCH.

Franz Fischer und Otto Priess, *Über die Reduktion unter Druck gelösten Sauerstoffs zu Wasserstoffperoxyd.* Es wurden die von MORITZ TRAUBE angestellten Verss. über die *Entstehung von Wasserstoffperoxyd an der Kathode beim Durchleiten von Luft* durch die Kathodenflüssigkeit (vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1887. 1041) wiederholt u. bestätigt. Die Verss. (vgl. auch Dissertation von O. PRIESS, Berlin 1912) wurden auf Sauerstoff von Atmosphärendruck ausgedehnt, und dabei wurde festgestellt, daß man 0,32%ig. Peroxydsgg. an der Kathode erhalten kann, während man beim Durchleiten von Luft nur 0,26% erhält. Die Stromdichte beträgt dabei ca. 0,02 Amp./qdm. Es wurde die Abhängigkeit der Ausbeute bei der kathodischen Reduktion des Sauerstoffs zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  von den verschiedensten Bedingungen untersucht und ein *Stahlapparat* konstruiert, welcher gestattete, *Elektrolysen bei Drucken* bis zu 100 Atm. bei gleichzeitigem Rühren auszuführen. — Bei der Elektrolyse unter hohem Sauerstoffdruck wachsen die Ausbeuten und die erreichbaren Konzentrationen mit wachsendem Sauerstoffdruck; gleichzeitig fällt die notwendige Klemmenspannung. Bei einer Klemmenspannung von 2 Volt und einer Stromdichte von über 2 Amp./qdm kann man bei 100 Atm. Druck 2,7%ig. Peroxydsgg. erhalten mit einer Energieausbeute von 300 bis 400 g Wasserstoffperoxyd pro Kilowattstunde (Stromausbeute 83%). Sowohl die erreichbaren Konzentrationen, als die Ausbeuten pro Kilowattstunde sind durch Anwendung noch höherer Drucke einer weiteren Verbesserung fähig. Unter Verzicht auf gute Stromausbeute sind die Vff. bis zu einer 5%ig. Peroxydsgg. gekommen.

Es wurden noch andere Elektrolyte als 1%ig. Schwefelsäure (Kalkmilch, bezw. Calciumhydroxydsgg.) und andere Elektrodenmaterialien untersucht, 1%ig. Schwefelsäure als Elektrolyt und amalgamiertes Gold als Elektrode haben sich aber am zweckmäßigsten erwiesen. Bei der Unters. über die Angreifbarkeit der Elektrodenmaterialien durch 1%ige, unter 25 Atm. mit Sauerstoff gesättigte Schwefelsäure zeigte sich, daß alle Metalle, welche ohne Strom in Lsg. gehen, gleichzeitig Wasserstoffperoxyd liefern, mit Ausnahme von Zinn und Eisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges.



46. 698—709. 8/3. [17/2.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.)

BLOCH.

L. Gilchrist, *Eine absolute Bestimmung der inneren Reibung der Luft*. Die genaue Kenntnis der Reibung der Luft ist für die Ermittlung des Elementarquantums der Elektrizität erforderlich. Vf. verwendet die Methode der konstanten Ablenkung mit konzentrischen Zylindern. Der Reibungskoeffizient  $\eta$  ergab sich bei  $20.2^\circ$  zu  $1812 \cdot 10^{-7}$  mit einem wahrscheinlichen Fehler von weniger als 0,2%. Die Anwesenheit von Wasserdampf bis zu 60% der Sättigung bei  $20^\circ$  hat keinen Einfluß auf  $\eta$ , und bei der Sättigung ist die Wrkg. eine Zunahme von nicht mehr als 0,3%. (Physikal. Ztschr. 14. 160—65. 15/2. 1913. [18/11. 1912.] Univ. Chicago. RYERSON Physical Laboratory.)

BYK.

N. Puschin und A. Baskow, *Gleichgewichte in binären Systemen aus Fluorverbindungen*. Aluminiumfluorid bildet mit den Fluoriden der Alkalimetalle Verbb., welche den Aluminaten sehr ähnlich sind. Auf verschiedenem Wege wurden bis jetzt folgende Typen von Verbb. erhalten:  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{MeF}$ ;  $\text{AlF}_3 \cdot 2\text{MeFe}$ ;  $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ ;  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{MeCl}$  (Me = Alkalimetall). Eine systematische Untersuchung der hier obwaltenden Gleichgewichtsverhältnisse ist bisher nicht ausgeführt worden, und die Vf. füllen durch vorliegende Untersuchung diese Lücke aus. Es wurde nach der Methode der Bestimmung der Schmelzdiagramme gearbeitet. Eine bestimmte Einwaage der Salze (20—25) im Pt-Tiegel wurde geschmolzen und die Erstarrungskurve mit Hilfe des Registrierapparats von KURNAKOW oder aber mit Hilfe eines Pyrometers aufgenommen. War die Schmelze erkaltet, so wurde sie abermals gewogen, da wegen der Flüchtigkeit des  $\text{AlF}_3$  eine Korrektur nötig war. Es gelang jedoch nur, Schmelzen bis 40%  $\text{AlCl}_3$  zu untersuchen, da bei einem höheren Gehalt die Fehler, wegen der Flüchtigkeit des  $\text{AlCl}_3$ , zu groß waren. Folgende binäre Systeme sind untersucht worden: 1. System  $\text{NaF} + \text{AlF}_3$ . F. des NaF  $1040^\circ$ . Die Zugabe von  $\text{AlF}_3$  zu NaF erniedrigt den F. des letzteren bis zum eutektischen Punkt  $935^\circ$  (Zus. 16,5 Mol.-%  $\text{AlF}_3$ ). Die eutektische Krystallisation ist bemerkbar im ganzen Gebiet von 0—16,5 Mol.-%  $\text{AlF}_3$ , woraus folgt, daß keine festen Lsgg. gebildet werden. Bei größerem Gehalt als 16,5 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  beginnt der F. zu steigen und erreicht bei 25 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  ein Maximum bei der Temp.  $1023^\circ$  (Zus.  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ , Kryolith). Bei einem noch größeren Gehalt an  $\text{AlCl}_3$  fällt der F., und das Festwerden erfolgt bei  $740^\circ$  und 40 Mol.-%  $\text{AlCl}_3$ . Der Gang des Schmelzdiagrammes und die Langsamkeit der Krystallisation bei 40 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  machen es wahrscheinlich, daß noch eine zweite Verb.  $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$  (Chiolith) gebildet wird. Ein weiterer Haltepunkt ist noch bei  $600^\circ$  bemerkbar und entspricht wohl derjenigen Modifikation des Kryoliths, welche unterhalb  $600^\circ$  stabil ist. — 2. System  $\text{KF} + \text{AlF}_3$ . F. des reinen KF  $885^\circ$ . Eutektischer Punkt bei  $837^\circ$  und 7,5 Mol.-%  $\text{AlF}_3$ . Ein scharfes Maximum bei 25 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  und der Temp.  $1035^\circ$  entsprechend der Verb.  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ . Im krystallinen Zustand löst KF kein  $\text{AlF}_3$  auf. Das endgültige Erstarren der Schmelze erfolgt bei  $570^\circ$ . Bei 40 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  bildet sich noch eine zweite Verb.  $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ , welche in festem Zustande  $\text{AlF}_3$  nicht löst. Ein weiterer Haltepunkt bei  $302^\circ$  entspricht der Umwandlung des  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$  in die unter dieser Temp. stabilen Form dieser Verb.

3. System  $\text{LiF} + \text{AlF}_3$ . F. des LiF  $870^\circ$ . Eutektischer Punkt bei 14,5 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  und  $705^\circ$ . Maximum des Schmelzdiagrammes bei  $800^\circ$  und 25 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  entsprechend der Verb.  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{LiF}$ . Bis zu 25 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  werden keine festen Lsgg. gebildet. Die Erstarrung der Schmelze erfolgt bei  $690^\circ$ . Hier konnte nicht mit Bestimmtheit die B. einer Verb.  $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{LiF}$  nachgewiesen werden. — 4. System  $\text{RbF} + \text{AlF}_3$ . F. des RbF  $833^\circ$ . Eutektischer Punkt bei  $790^\circ$  und 6,5 Mol.-%

$AlF_3$ . Maximum des Schmelzdiagrammes bei  $985^\circ$  und 25 Mol.-%  $AlF_3$  entsprechend der Verb.  $AlF_3 \cdot 3RbF$ . Feste Lsgg. werden gleichfalls nicht gebildet. Die Erstarrung der Schmelze erfolgt gegen  $560^\circ$ . Eine weitere Verb.  $2AlF_3 \cdot 3RbF$  wird gleichfalls gebildet. Bei  $350^\circ$  ist ein weiterer Haltepunkt zu verzeichnen entsprechend der Umwandlung der Verb.  $AlF_3 \cdot 3RbF$  in die polymorphe Modifikation. Die Schmelzen des  $RbF$  mit  $AlF_3$  bis 35 Mol.-% des letzteren sind rosa gefärbt. — 5. System  $CsF + AlF_3$ . F. des reinen  $CsF$   $715^\circ$ . Eutektischer Punkt bei  $685^\circ$  und 5,5 Mol.-%  $AlF_3$ . Maximum des Schmelzdiagrammes bei  $823^\circ$  und 25 Mol.-%  $AlF_3$  entsprechend der Verb.  $AlF_3 \cdot 3CsF$ . Die völlige Erstarrung der Schmelze erfolgt bei  $490^\circ$ . Die Schmelzen des  $CsF$  mit  $AlF_3$  sind farbig, wobei die Farbe von der Zus. der Schmelze abhängig ist. Bei geringem  $AlF_3$ -Gehalt (2–3 Mol.-%) sind die Schmelzen grünlich, bei 10–15 Mol.-% werden dieselben intensiv grün. Die Verb.  $AlF_3 \cdot 3CsF$  ist farblos. Schmelzen mit 30–35%  $AlF_3$  sind rosa und bei 40% fast farblos. — 6. System  $NaF + PbF_2$ . F. des  $RbF$ ,  $855^\circ$ . Das Schmelzdiagramm ist sehr einfach und besteht aus zwei schwach gebogenen Ästen, welche sich im eutektischen Punkte bei  $540^\circ$  (67,5 Mol.-%  $PbF_2$ ) schneiden. Eine gegenseitige Löslichkeit der Komponenten im festen Zustande erfolgt nicht. — 7. System  $NaF + CdF_2$ . F. des  $CdF_2$ ,  $1110^\circ$ . Das Schmelzdiagramm ist ebenso einfach wie das vorhergehende. Ein eutektischer Punkt bei  $660^\circ$  und 47,5 Mol.-%  $CdF_2$ . Feste Lsgg. werden nicht gebildet. — 8. System  $KF + BaF_2$ . Das Schmelzdiagramm ist vom selbigen Typus wie die beiden vorhergehenden. Ein eutektischer Punkt bei  $750^\circ$  und 56 Gew.-%  $BaF_2$ . Feste Lsgg. werden nicht gebildet. Des weiteren untersuchten Vff. noch die Löslichkeiten des Cerfluorids,  $CeF_3$ , in  $KF$ , sowie des  $FeF_3$  und  $ZnF_2$  in  $NaF$ . Das Löslichkeitsdiagramm des  $CeF_3$  in  $KF$  ergibt, daß keine festen Lsgg. gebildet werden, da die eutektische Krystallisation bei allen Schmelzen beobachtet wird. Eutektischer Punkt bei  $660^\circ$  und 24 Mol.-%  $CeF_3$ . Der eutektische Punkt im System  $NaF + FeF_3$  entspricht  $892^\circ$  und der Zus. 35 Mol.-%  $FeF_3$ . Der F. des reinen  $ZnF_2$  ist zu  $872^\circ$  gefunden worden. Das eutektische Gemisch des Systems  $NaF + ZnF_2$  besitzt den F.  $682^\circ$ ; feste Lsgg. werden auch hier nicht gebildet. Äquimolekulare Mengen von  $PbF_2$  und  $CdF_2$  in den Konzentrationsgebieten von 0–20 Mol.-% bewirken gleiche Erniedrigung der Krystallisationstemp. des  $NaF$ . Die molekulare Erniedrigung  $K$ , für 100 g  $NaF$  berechnet, ist für  $PbF_2$ , 187, für  $CdF_2$ , 189,5. Für  $AlF_3$  ist  $K$  etwas größer, 221. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 82–101. 10/2. St. Petersburg. Elektrotechnisches Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

P. J. Kirkby und J. E. Marsh, *Einige elektrische und chemische Wirkungen bei der Explosion von Azoimid*. In einer früheren Unters. hat KIRKBY (Philos. Magazine [6] 8. 471–81; C. 1904. II. 1193) die Elektrizitätsmenge, die bei der Explosion von Knallgas erzeugt wird, gemessen u. mit der Anzahl der gebildeten Wassermoleküle verglichen. Es zeigte sich, daß auf jedes Paar Gasionen, welche die Elektroden erreichen, ungefähr  $10^7$  Wassermoleküle entstehen, und daß die in Form von Elektrizität auftretende Energie nur ein geringer Bruchteil der gesamten freiwerdenden Energie ist.

Die *Explosion der Stickstoffwasserstoffsäure* unterscheidet sich von der Knallgasexplosion dadurch, daß dabei kein W. entsteht. Das gasförmige Azoimid wurde unter verschiedenen Drucken in einer kleinen Explosionskammer zwischen zwei Elektroden zur Explosion gebracht. Es zeigte sich, daß die Anzahl der Ionenpaare, die beim Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure erzeugt werden, im Verhältnis zur Anzahl der zerfallenen Moleküle sehr klein (1 : 100 000) ist. Das Verhältnis ist so klein, daß man schließen muß, daß dissoziierte Atome keine Ladungen tragen. Die B. der Ionen ist wahrscheinlich auf die Kollision der dissoziierten

Atome zurückzuführen. Während Knallgas unter den Versuchsbedingungen unter 80 mm Druck nicht mehr explodiert, ist diese Druckgrenze beim Azoimid 10 mm. Das Gold und Kupfer der Explosionskammer wird allmählich durch die Stickstoffwasserstoffsäure angegriffen und bildet *Kupferazid*, das im Gegensatz zu dem hydratisierten Kupferazid von CURTIUS u. RISSOM sich unter den vorliegenden Versuchsverhältnissen als stabil erweist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 90 bis 99. 24/2. 1913. [23/11. 1912—16/1. 1913\*].) MEYER.

Herbert Edmeston Watson, *Einige Versuche über die elektrische Entladung in Helium und Neon*. Vf. führte Messungen der Funkenpotentiale in reinem Helium und Neon bei verschiedenen Drucken zwischen ebenen Aluminiumelektroden aus. Bei einem Elektrodenabstand von 15 mm wurden für die normalen kleinsten Funkenpotentiale des Heliums und Neons die Werte 184, bezw. 200 Volt bei Drucken von 2,4, bezw. 2,8 mm gefunden. Für ein vollkommen gleichförmiges Feld dürften die Potentialdifferenzen wahrscheinlich 2—3 Volt kleiner sein. Bei höheren Drucken nimmt die Funkenpotentialdruckkurve eine lineare Form erst dann an, wenn der Druck auf ca. 10 mm steigt. Von da ab waren die Gradienten 30 Volt pro cm Druck für He u. 22 Volt pro cm für Ne. Der Kathodenfall wurde bei Anwendung von Al-Elektroden zu 164 Volt für He und zu 170 Volt für Ne gefunden; er ist also nicht gleich dem kleinsten Funkenpotential. Mit einer Kathode aus einer Na-K-Legierung beträgt das kleinste Funkenpotential in Ne ca. 145 Volt; der Kathodenfall wurde zu 85 Volt gefunden. Bei Anwendung von Kathoden aus Kupfer, Kohle, Magnesium und Calcium ergaben sich für den Kathodenfall in Neon, bezw. folgende Werte: 221, 217, 150, 150 Volt. Ferner wurden noch verschiedene Beobachtungen über die Ermüdung der Elektroden, die Intensität des negativen Glimmlichtes und gewisse physiologische Wrkkg. des bei der Entladung in He und Ne produzierten Lichtes gemacht, über die näheres im Original nachgelesen werden muß. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 90—107. 14/2. 1913. [11/11.\* 1912.] Trinity Coll.) BUGGE.

E. Weintranb, *Bor, seine Eigenschaften und Herstellung*. Die Mitteilungen des Vfs. decken sich im allgemeinen mit seiner früheren Veröffentlichung (vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 299—301; C. 1911. II. 125). Nachzutragen ist folgendes: Der spez. Widerstand des Bors beträgt bei 0° 2500000 Ohm. Er fällt bei steigender Temp. sehr schnell u. beträgt z. B. bei 27° nur noch 775000 Ohm, bei 100° 66000 Ohm, bei 170° 7700 Ohm, bei 320° 180 Ohm, bei 600° 4 Ohm. Verunreinigung mit Kohlenstoff drückt den spez. Widerstand rapide herab. Bei einem Gehalt von 7—8% C fällt er ungefähr mit dem des Siliciums zusammen. Als Material zur Herst. von Formen zwecks Anfertigung von Gegenständen aus geschm. Bor hat sich Bornitrid als brauchbar erwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 106—15. Febr. 1913. [Sept. 1912.\*] West Lynn, Mass. Unters.-Lab. der General Electric. Co.) GRIMME.

U. Sborgi, *Über Borate. II. Das System  $B_2O_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot H_2O$  bei 30°*. (Vgl. S. 1086.) Die nach der Restmethode von SCHREINEMAKERS bestimmten Körper sind bei verschiedener Zus. der Lsg.:  $H_2O \cdot B_2O_3$ ;  $(NH_4)_2O \cdot 5 B_2O_3 \cdot 8 H_2O$ ;  $2(NH_4)_2O \cdot 4 B_2O_3 \cdot 5 H_2O$ . Das letztere bildet sich unter Wärmeerw. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 90—95. 19/1. Univ.-Inst. f. allgem. Chem. Pisa.) BYK.

H. Colin und A. Sénéchal, *Über die Oxydation der komplexen organischen Kobaltverbindungen*. (Vgl. JOB, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1045; C. 1907. II. 208.) Vf. haben nach der Methode von JOB die Oxydationsgeschwindigkeit

der komplexen *Kobaltglycerin-* und *Kobaltmilchsäureverb.* bestimmt, wobei sie die Oxydation durch einen Luftstrom von bekannter Geschwindigkeit ausführen. Eine genügende Konstante des Geschwindigkeitskoeffizienten ließ sich nur dann erreichen, wenn man annahm, daß sich die Oxydation als monomolekulare Rk. vollzieht. Bei Lsgg., die pro l 3,2 g-Mol. Glycerin, 2,5 g-Mol. NaOH und 6,34 g CoSO<sub>4</sub> enthielten, wurde für  $K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$  der Mittelwert 0,0044, bei einer Konzentration von 4,26 g CoSO<sub>4</sub> ein solcher von 0,0048 gefunden, wo  $a$  die in Milligrammen ausgedrückte Menge O bedeutet, welche der vollständigen Oxydation des in 20 ccm Lsg. enthaltenen Co ( $\alpha = 6,55$ ) entspricht. Der Wert von  $K_1$  fällt sehr schnell bei einer geringen Zunahme der NaOH-Konzentration. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 625—27. [24/2.\*]) DÜSTERBEHN.

A. Baltruszajtis, *Über den elektrischen Widerstand des flüssigen und festen Quecksilbers.* Zur Unters. gelangte ein mehrfach, auch im Vakuum destilliertes Quecksilber, das in capillare U-Rohre von 21 cm Länge, von 0,3 u. 0,4 mm Durchmesser gegossen wurde. An den Enden dieses Rohres befanden sich erweiterte Rohrstücke von 1 cm Durchmesser. Zur Messung des Widerstandes wurde eine doppelte Thomsonbrücke benutzt. Das U-Rohr mit dem Quecksilber befand sich in einem Alkoholbade, das in einer Kohlendioxyd-Äthermischung stand. Die Temp. des Alkoholbades wurde durch ein Widerstandsthermometer gemessen. Für fl. Quecksilber wurden stets dieselben Widerstandswerte erhalten, beim festen Quecksilber traten kleine Verschiedenheiten auf, die wohl auf ungleichmäßiges Erstarren zurückzuführen sind. Der Widerstand sowohl des fl. wie des festen Quecksilbers ändert sich zwischen 0 und  $-38,85^\circ$ , bzw.  $-38,85$  u.  $-73^\circ$  linear mit der Temp. Im F.  $-38,85^\circ$  tritt eine Unstetigkeit auf, und zwar ist das Verhältnis der Widerstände in diesem Punkt 4,90. Durch Extrapolation erhält man für  $0^\circ$  den Wert 4,17. Der Widerstand des fl. Quecksilbers wird durch die Gleichung:

$$R_t = R_0 (1 + 0,000882 t + 0,0000092 t^2),$$

der Widerstand des festen Quecksilbers  $r_t = r_0 \frac{1 + 0,0456 \cdot t}{1 - 0,00456 \cdot 38,85}$ , wenn  $r_0$  der Widerstand beim F. ist. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. A. 888—98. Nov. [14/10.] 1912. Physik. Inst. d. Jagell. Univ. Krakau.) MEYER.

G. v. Hevesy, *Die Valenz der Radioelemente.* (Vgl. S. 781.) Nachzutragen ist: RaB, ThB, Akt.B sind trotz ihrer Ähnlichkeit mit Hg einwertig. (Philos. Magazine [6] 25. 390—414.) BYK.

G. v. Hevesy und L. v. Putnoky, *Die Diffusion des Urans.* (Philos. Magazine [6] 25. 415—18. — C. 1913. I. 783.) BYK.

## Organische Chemie.

C. Sprent, *Die technische Gewinnung von Äthan.* Das vom Vf. eingehend beschriebene Verf. beruht auf der Vereinigung gleicher Raumteile H und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in Ggw. fein verteilten Ni unter hohem Druck und Temp. zu Äthan. Die Verss. wurden in den Elektrochemischen Werken, G. m. b. H., zu Bitterfeld ausgeführt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 171—73. 28/2. [3/2.\*]) RÜHLE.

C. J. Enklaar, *Über 1,3,5-Heptatrien und verwandte Stoffe.* Der kürzlich (S. 1003) beschriebene KW-stoff vom F.  $-14,5^\circ$  ist vielleicht 1,3,5-Heptatrien,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ . Er unterscheidet sich von den meisten bekannten ungesättigten KW-stoffen durch hohe Dispersion und dadurch, daß er sich in den festen Zustand überführen läßt. (Chemisch Weekblad 10. 187—89. 1/3. Den Haag.) HENLE.

Joseph H. James, *Lösungsmittel für Acetylen*. Der so sehr großen Schwankungen unterworfenen Preis für Aceton haben Vf. veranlaßt, nach anderen guten Lösungsmitteln für Acetylen zu forschen. Zu diesem Zweck wurde garantiert reines Acetylen, frei von  $\text{NH}_3$ , Schwefel- u. Phosphorverb., im näher beschriebenen App. durch das zu prüfende Lösungsmittel geschickt u. die Absorption bestimmt. Die Verss. wurden angestellt mit Äthylsenfö, Äthylidencyanhydrin, Acetonylaceton, Benzophenon (gel. in Acetophenon), Methylpropylketon, Butylaldehyd, Acrolein, Propylaldehyd, Acetaldehyd u. Aceton in alkoh. Lagg. verschiedener Konzentration. Es ergab sich, daß diejenigen organ. Substanzen, die eine *Carbonylgruppe* enthalten, hauptsächlich als Lösungsmittel für Acetylen in Betracht kommen. Am besten hat sich bewährt *Acetaldehyd*, rein oder in Mischung mit A. So werden von 1 Tl. reinen Acetaldehyds bei  $-10^\circ$  54 Tle. Acetylen gel., in Mischung mit 50% A. 42,2 Tle. Für industrielle Zwecke empfiehlt Vf. als Lösungsmittel für Acetylen denaturierten Spiritus. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 115—20. Febr. 1913. [Dez. 1912.]\*] Pittsburg. Chem. Abtlg. des CARNEGIE-Inst. für Technologie.) GRIMME.

E. Briner und A. Kuhne, *Über die Veränderungen des erhitzten Calciumcarbids*. Beim Erhitzen von Calciumcarbid auf  $800-1000^\circ$  scheidet sich Kohlenstoff aus, während sich nach älteren Angaben dabei ein Subcarbid bilden sollte. Zur Aufklärung dieser Zers. wurden verschiedene Calciumcarbidproben in unglasierten Porzellantiegeln 7—10 Stdn. auf  $900^\circ$  erhitzt. Das so behandelte Carbid wurde dann durch W. u. konz. Salzsäure zers., wobei aber nur Acetylen u. kein anderer KW-stoff entstand, wie man beim Auftreten eines Subcarbids erwarten durfte. Der schwarze Rückstand erwies sich als reiner Kohlenstoff. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Carbid direkt in seine Elemente zerfällt, wenn sich das freie Calcium auch bisher nicht direkt nachweisen läßt, da es bei den hohen Versuchstemp. mit dem Sauerstoff der Luft oder mit dem Gefäßmaterial reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 620—22. [24/2.]\*.) MEYER.

N. S. Osborne, E. C. Mc Kely und H. W. Bearce, *Die Dichte und thermische Ausdehnung von Äthylalkohol und von seinen Mischungen mit Wasser*. Der verwendete A. wurde durch sorgfältige Dest. über Kalk, Aluminiumamalgam und Calcium gereinigt und zeigte dann dieselben physikalischen Eigenschaften. Die Reinheit wurde durch Best. der D. u. der kritischen Lösungstemp. des Gemisches Alkohol-Kerosin kontrolliert. Die D. des reinsten Äthylalkohols bei  $25^\circ$  ist 0,78506.

Die D.D. der A.-W.-Gemische bei  $25^\circ$  sind:

% Alkohol	D.	% Alkohol	D.	% Alkohol	D.
0	0,997 077	35	0,941 459	80	0,839 114
2	0,993 359	40	0,931 483	85	0,826 596
5	0,988 166	45	0,920 850	90	0,813 622
6	0,986 563	50	0,909 852	95	0,799 912
10	0,980 434	55	0,898 502	98	0,791 170
15	0,973 345	60	0,886 990	99	0,788 135
20	0,966 392	65	0,875 269	100	0,785 058
25	0,958 946	70	0,863 399		
30	0,950 672	75	0,851 336		

Aus den Bestst. der D.D. von zwölf A.-W.-Mischungen bei 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40° nach einer hydrostatischen Methode wurden die Koeffizienten der D-Gleichung:  $D_t = D^{25} + \alpha(t-25) + \beta(t-25)^2 + \gamma(t-25)^3$  berechnet:

% Alkohol	D. <sup>25</sup>	$\alpha \cdot 10^3$	$\beta \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^{10}$
0,000	0,997 077	—2565	—484	+319
4,907	0,988 317	—2684	—502	+311
9,984	0,980 461	—3119	—484	+258
19,122	0,967 648	—4526	—393	+180
22,918	0,962 133	—5224	—331	+100
30,086	0,950 529	—6431	—226	+42
39,988	0,931 507	—7488	—145	—4
49,961	0,909 937	—8033	—128	—4
59,976	0,887 051	—8358	—121	—24
70,012	0,863 380	—8581	—117	—9
80,036	0,839 031	—8714	—108	—69
90,037	0,873 516	—8746	—93	—51
99,913	0,785 337	—8593	—57	—62.

(Journ. Franklin Inst. 175. 165—67. Februar. Bureau of Standards.) MEYER.

H. Le Chatelier und Fräulein Cavaignac, *Schmelzbarkeit der natürlichen Fette* Über die Schmelzbarkeit der Fette gibt es eine Reihe widersprechender Angaben, nach denen das Erstarren bei einer anderen Temp. als das Schmelzen erfolgen soll, und nach denen diese Temp. auch noch von den Dimensionen der gebrauchten Apparate abhängen sollen. An zwei Fetten, dem *Vegetalin* und dem *Stearin*, wurde die Reversibilität der *Schmelz- und Erstarrungspunkte*, die *Unterkühlung*, die *Krystallisationsgeschwindigkeit* und der Einfluß von Beimengungen geprüft. Bei raschem Erhitzen und Abkühlen liegen die Schmelz- und Erstarrungstemp. mehr oder weniger weit auseinander, rücken aber um so näher aneinander, je langsamer die Temperaturänderungen sind. Man beobachtet beim *Vegetalin* bei genügend langsamem Arbeiten schließlich ein Wegschmelzen von 10 mm des festen Stoffes in 24 Stdn. bei 25,0°, ein Krystallisieren von 1 mm in 19 Stdn. und von 3 mm in 28 Stdn. bei 24,8°. Demnach kann man 24,9° als die reversible Umwandlungstemp. betrachten. Dabei ist aber zu beachten, daß *Vegetalin* keine einheitliche Verb., sondern ein Gemisch ist. Demnach ist 24,9° die Temp. der beginnenden Erstarrung und des letzten Schmelzens. Die totale Erstarrung erstreckt sich über ein Temperaturintervall von 3°, und die eutektische Temp. liegt bei 22°. Es ist zu beachten, daß das *Vegetalin* als Gemisch sich bei wiederholtem Schmelzen und Erstarren allmählich entmischen und heterogen werden kann.

Beim *Stearin* liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Der reversible Umwandlungspunkt fest-fl. liegt bei 54,65°.

Die Schmelzen des *Vegetalins* lassen sich leicht unterkühlen. Die Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten und geimpften Schmelzen ist sehr gering und erinnert an das Entglasen des Glases.

Die reversiblen Umwandlungstemp. des *Vegetalins* werden durch Entmischen im Gegensatz zu anderen Angaben nur wenig verschoben.

Eine Andeutung für das Auftreten verschiedener polymorpher Formen wurde beim *Stearin* und *Vegetalin* nicht gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 589—94. [24/2.\*].) MEYER.

Rogier und Fiore, *Untersuchung über die krystallinischen Glycerophosphate*. Als Ausgangsmaterial zur Darst. der krystallinischen Glycerophosphate diente das

krystallinische Na-Salz des Handels,  $\text{Na}_3\text{PO}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}_2$ . Letzteres bildet in der Regel kleine Krystalle mit 5 Mol., bisweilen aber auch große Tafeln mit 6 Mol. Krystallwasser, von denen 1 Teil an trockener Luft entweicht. Bei längerem Verweilen im Vakuum oder beim Erhitzen auf  $150^\circ$  verliert das Salz 5 Mol., beim Erhitzen auf  $180^\circ$  6 Mol. Wasser. Die bei  $18^\circ$  gesättigte wss. Lsg. enthält 27,38% wasserfreies Salz. Die wss. Lsg. kann, ohne eine Zers. zu erleiden, auf  $120^\circ$  erhitzt werden. Die kryoskopischen Bestst. ergaben ca. ein Drittel des berechneten Mol.-Gew.; zur Herst. eines physiologischen Serums sind also 35 g  $\text{Na}_3\text{PO}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  notwendig. Eine 10%ig. Lsg. des Na-Salzes gibt mit  $\text{CaCl}_2$  in der Hitze einen weißen Nd., mit konz.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. eine weiße Fällung, mit  $\text{SrCl}_2$  einen krystallinischen Nd., mit  $\text{CuSO}_4$  nach einiger Zeit einen grünen, krystallinischen Nd., mit Bleiacetat eine weiße, voluminöse, gallertartige Fällung, mit Chininchlorhydrat eine aus Nadeln bestehende Fällung, mit  $\text{AgNO}_3$  einen weißen, rasch krystallinisch werdenden Nd., mit Brucin einen krystallinischen, in Chlf. unl. Nd., mit Strychnin langsam eine aus Nadeln bestehende, in voluminöse Krystalle von freiem Strychnin übergehende Fällung, mit Quecksilberacetat einen gelben Nd. von Quecksilberglycerophosphat.  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{AuCl}_3$  geben keine Ndd.

$\text{CaPO}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}_2$ , scheidet sich wasserfrei in mikrokrystallinischer Form aus, wenn man eine Lsg. von 3,06 g des obigen Na-Salzes + 5 Mol. Krystallwasser in 8 g W. mit einer solchen von 1,80 g  $\text{CaCl}_2$  in 3 g W. mischt und das Gemisch auf  $40^\circ$  erwärmt. Durch langsames Verdunsten einer gesättigten wss. Lsg. im Vakuum erhält man das Salz auch in großen Krystallen. Unterhalb  $25^\circ$  scheidet sich das Salz aus der Lsg. mit 1 Mol. Krystallwasser aus. Das wasserfreie Salz ist in W. von  $18^\circ$  zu 1,68%, in W. von  $0^\circ$  zu 1%, in W. von  $60^\circ$  zu 0,43% l.

$\text{BaPO}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , durch Mischen einer Lsg. von 6 g des Na-Salzes in 15 g W. mit einer solchen von 5 g Ba-Acetat in 15 g W., Eindunsten der Fl. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Aufnehmen des Rückstandes mit 50%ig. A. 100 g W. lösen bei  $21^\circ$  4,50 g dieses Salzes. Das aus der wss. Lsg. in der Siedehitze gefällte Ba-Salz enthält nur noch einen Teil des Krystallwassers. Möglicherweise wird das Salz bei längerem Kochen der Lsg. völlig wasserfrei.

$\text{SrPO}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich aus einem Gemisch einer 10%ig. Natriumglycerophosphat- und einer 20%ig.  $\text{SrBr}_2$ -Lsg. langsam in Blättchen aus, unl. in A. und Aceton, l. in W. von  $19^\circ$  zu 2,09%, in W. von  $60^\circ$  zu 0,80%. Das in der Hitze aus der wss. Lsg. gefällte Salz enthält weniger Krystallwasser.

Chininsalz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{PO}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von je 15 g Chininchlorhydrat und Natriumglycerophosphat in je 500 g W. und Mischen der beiden Lsgg. in der Siedehitze, weiße, am Licht sich etwas gelb färbende Nadeln, F.  $180-181^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21} = -133^\circ 33'$  (0,2474 wasserfreies Salz gel. in 20 ccm 90%ig. A.),  $[\alpha]_D^{17} = -140^\circ 24'$  (0,2093 g gel. in 20 ccm absol. A.). 1 Teil des Salzes löst sich in 78 Tln. sd. W. Liefert bei der Umsetzung mit der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte das eingangs genannte krystallinische, opt.-inaktive Na-Salz zurück.

Saures Strychninsalz,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{PO}_3\text{H} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , aus der freien Glycerophosphorsäure u. der äquimolekularen Menge Strychnin, Krystalle aus 95%ig. A., F.  $260^\circ$ , ll. in W., zl. in A., unl. in Ä.,  $[\alpha]_D^{23} = -25^\circ 40'$  (0,5002 g lufttrockenes Salz gel. in 50 ccm W.). Bei der Umsetzung des Natriumglycerophosphats mit Strychninchlorhydrat scheidet sich freies Strychnin ab.

Brucinsalz,  $(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2)_2\text{PO}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ , durch Mischen einer 10%ig. Brucinchlorhydratlsg. mit einer solchen von Natriumglycerophosphat, prismatische Krystalle aus W., F.  $192^\circ$ , wl. in k., ll. in h. W. u. A., unl. in Aceton u. Ä., wl. in Chlf.  $[\alpha]_D^{22} = -29^\circ 35'$  (0,4224 g wasserfreies Salz gel. in 50 ccm 80%ig. A.).

Anormales Cu-Salz,  $C_5H_7O_2 \cdot OPO_3(CuOH) \cdot Cu \cdot (CuOH)PO_3 \cdot OC_3H_7O_2 + 6H_2O$ , durch Mischen einer Lsg. von 6,6 g Natriumglycerophosphat in 20 cem W. mit einer solchen von 4 g Kupferacetat in 50 cem W., dunkelblaues Krystallpulver, bezw. blaßblaue Nadeln, wl. in W. — Normales Cu-Salz,  $CuPO_3 \cdot OC_3H_7O_2 + H_2O$ , durch Mischen einer Lsg. von 6 g Natriumglycerophosphat in 16 g W. mit einer solchen von 6 g Kupferacetat in 60 g W., blaßblaue Nadeln, wl. in W. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 7—25. Januar. 72—86. Februar.) DÜSTERBEHN.

F. Carlo Palazzo, *Über die Stereoisomerie des Trichloracetaldoxims.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 51—57. — C. 1913. I. 149) CZENSNY.

Walther Löb, *Über das Verhalten des Formamids unter der Wirkung der stillen Entladung. Ein Beitrag zur Frage der Stickstoffassimilation.* Die Frage, wie der anorganisch gebundene Stickstoff in die organisch gebundene Form übergeht, ist bisher nicht geklärt; die von BERTHELOT aufgestellten Formeln der komplizierten Verbb., die aus SS., Aldehyden und Kohlenhydraten entstehen sollen, sind wertlos für die Erkenntnis der sich abspielenden Vorgänge. Vf. hat bei der Bearbeitung dieses Gebietes den Hauptwert auf den chemischen Nachweis der entstehenden Stoffe gelegt, ohne die Gasanalyse als Ersatz der chemischen Unters. gelten zu lassen. Als stickstoffhaltige Komponente wurde stets feuchtes Ammoniak gewählt. Aus früheren Verss. über das Verhalten des feuchten  $CO_2$  unter dem Einfluß der Entladung ging hervor, daß unter Reduktion des  $CO_2$  und gleichzeitiger Spaltung des W. zuerst Formaldehyd, dann Glykolaldehyd entsteht, der sehr leicht in Hexosen übergeht. Feuchtes  $CO_2$ , bezw.  $CO$ , A. etc. und  $NH_3$  mit und ohne  $O_2$  oder Luft lieferte stets als das einzige für das Stickstoffassimilationsproblem in Frage kommende Prod. das Reaktionsprod. von Formaldehyd und  $NH_3$ , das Hexamethylentetramin. Wie besondere Verss. lehrten, dürfte indessen diese Substanz eine direkte Rolle bei der N-Assimilation nicht spielen.

Weitere Verss. hatten *Formamid* zum Ausgangsmaterial, welches aus  $CO$ , bezw.  $CO_2$  und  $NH_3$  bei der Entladung gebildet wird. Da die Entladung wesentlich nur auf Dämpfe wirkt, so wurden die Verss. mit im Vakuum (wegen der Zersetzlichkeit) siedendem Formamid ausgeführt. Hierbei bedecken sich die Wandungen des Entladungsrohres mit *Oxamid*, während  $H_2$  abgespalten wird:



Arbeitet man mit wss. Formamidlsgg., so scheidet sich an den Wänden des Elektrisators *oxaminsaures Ammonium* ab, dem bei längeren Verss. etwas Ammoniumoxalat beigemischt ist. Oxaminsäure steht nun mit dem Glykoll, der einfachsten Aminosäure, im nächsten Zusammenhang. Wenn es gelingt, die Reduktion:

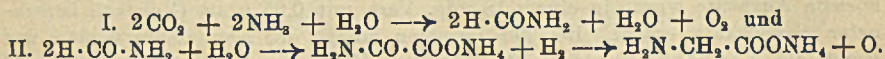


durchzuführen, so ist damit eine Synthese des Glykolls gegeben, die auf direktem Wege von  $CO_2$  und  $NH_3$  zu einem zweifellos auch in den natürlichen Prozessen bedeutungsvollen N-Assimilationsprod. führt. W. kann als starkes Reduktionsmittel wirken; feuchtes  $CO$  liefert Methan, feuchtes  $CO_2$  Formaldehyd. Ferner ist die Rk.  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$  für die Reduktionswrkg. des W. in Ggw. von  $CO$  zu berücksichtigen; auch für sie liegen bei der Einw. der Entladung auf feuchtes Formamid die Verhältnisse günstig. Es erscheint sonach möglich, daß eine wss. Formamidlsg. unter dem Einfluß der Entladung sofort Glykoll liefert.

Die Unters. ergab mit voller Sicherheit die B. einer Aminosäure, freilich in äußerst geringer Ausbeute; der Nachweis ließ sich jedoch durch eine Reihe eindeutiger Rkk. führen. Die entstandene Aminosäure dürfte *Glykoll* sein. — Aus



seinen Verss. glaubt Vf. den Schluß ziehen zu dürfen, daß die unter dem Einfluß der Entladung erreichte künstliche N-Assimilation als ein möglicher Weg auch des natürlichen Prozesses zu betrachten ist. Auch beim Arbeiten mit feuchtem CO und NH<sub>3</sub> ließ sich das Auftreten der Aminosäure nachweisen. — Die Formulierung der Rkk. gibt folgendes Bild:



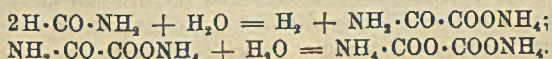
Der Vorgang dieser N-Assimilation präsentiert sich demnach in den ersten Phasen qualitativ als ein Parallelvorgang der CO<sub>2</sub>-Assimilation:



In beiden Prozessen handelt es sich um eine CO<sub>2</sub>-Aufnahme und Sauerstoffabgabe. — Die endothermen Rkk., zu denen diese organischen Synthesen gehören, können sich nur unter Energieaufnahme vollziehen. Natürliche Energiequelle ist die Sonnenstrahlung und elektrische Energien, die durch Ausbildung von Potentialdifferenzen geschaffen werden. Bei den Pflanzen dient das Chlorophyll als Sensibilisator für die gelben und roten Strahlen und verleiht diesen die chemischen Eigenschaften der ultravioletten. Da bei den vorliegenden Verss. auf den Sensibilisator verzichtet wurde, erscheint die Anwendung der ultravioletten Strahlung als geboten und eine Nutzenanwendung der mit ihr erzielten künstlichen Licht rkk. auf die natürlichen durchaus statthaft. Diese ultraviolette Strahlung stellt der stille Entladungsvorgang reichlich zur Verfügung. Man kann durch Anwendung einer ultravioletten Strahlungsquelle direkt alle die Entladungsrkk., die auf der Wrkg. der durch die Entladung erzeugten ultravioletten Strahlen beruhen, hervorrufen.

Zwecks Einw. der stillen Entladung auf wasserfreies *Formamid* ließ man dieses in einem kleinen Rundkolben bei 15 mm sieden (Kp.<sub>15</sub> 110°), der an den mit Rückflußkühler versehenen Elektrisator angeschlossen war; als fl. Elektroden dienten Mischungen von 90 Tln. reinem Glycerin mit 10 Tln. 10%ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. Der 25 cm-Funkeninduktor verbrauchte 1—1,5 Amp. Vf. beschreibt eingehend die Ausföhrung der Verss. Beim Kochen mit Alkalien geht die entstandene Substanz (F. liegt oberhalb des Kp. der konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung in Lsg. Die mit Essigsäure angesäuerte Fl. gab mit CaCl<sub>2</sub> einen Nd. von oxalsaurem Ca; bei der Reduktion mit Na-Amalgam entstand Glyoxylsäure, die durch die ADAMKIEWIZSCHE Eiweiß- und die Naphthoresorcinreaktion nachgewiesen wurde. Verhalten und Analyse bestätigen das Vorliegen von Oxamid, (CO·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Beim Erhitzen der Substanz mit wss. NH<sub>3</sub> trat nach längerer Zeit Lsg. ein; aus der erkalteten Fl. schied sich oxaminsaures Ammonium ab; kleine, kugelförmige Krystalle; liefert beim Ansäuern Oxaminsäure; Kryställchen; F. 210°. — Ein 20-stdg. Vers. ergab eine Ausbeute von 0,05—0,08 g Oxamid. — Die bei der Rk. entweichenden Gase bestanden zu etwa <sup>2</sup>/<sub>5</sub> aus CO, zum kleineren Teil aus H<sub>2</sub> und Spuren Luft. Das Sperrwasser enthielt NH<sub>3</sub>. Außer der zum Oxamid föhrenden H<sub>2</sub>-Abspaltung wird also ein Teil des Formamids in Umkehrung seiner Bildungsreaktion durch die stille Entladung wieder in seine Komponenten NH<sub>3</sub> und CO gespalten.

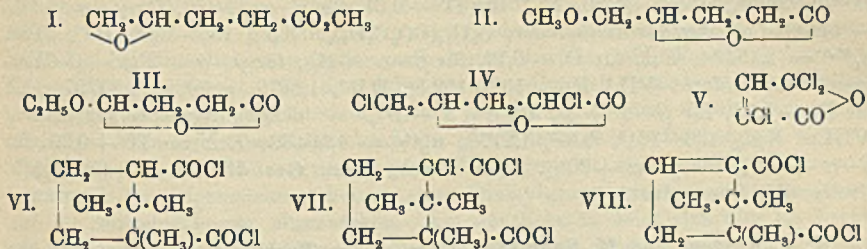
Bezüglich der Beschreibung der Verss. über die Wrkg. der stillen Entladung auf wss. Formamidlsgg., sowie der Analyse der entstandenen Prodd. sei auf das Original verwiesen. Das vorhandene oxalsaure Salz dürfte erst aus dem oxaminsauren Salz entstanden sein:



Die Reaktionsflüssigkeit ist nach Abbruch des Vers. neutral. Mit Triketohydrindenhydrat gibt sie beim Kochen die für Aminosäuren charakteristische Violettblaufärbung, deren Intensität etwa der mit einer 0,01%ig. Glykokollsg. erzielten entspricht. Diesen geringen Konzentrationen mußten die weiteren Aminosäureproben, die SÖRENSENsche und die VAN SLYKESche, angepaßt werden. — Die höchste Ausbeute wurde in einem 18-stdg. Vers. mit 0,05 g als Glykokoll berechneter Aminosäure erzielt. Bei der geringen Menge der Aminosäure mußten zur Herst. der Naphthalinsulfoverb. besondere Verss. angestellt und lediglich auf sie verarbeitet werden. Die Substanz bildet teils sternförmig gruppierte Nadeln (aus stark verd. A.); sintert bei 148—149° und ist bei 153° geschmolzen; Naphthalinsulfolglycin sintert bei 151°; das Gemisch zeigt keine Schmelzpunktsdepression. In der entstandenen Aminosäure liegt zweifellos Glykokoll vor. Es ist hierdurch zum ersten Male gelungen, aus den Ausgangsprod. der natürlichen Synthese, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und W., ohne Verwendung anderer Stoffe, lediglich durch Zuführung einer geeigneten Energieform, die mit der strahlenden in engem Zusammenhang steht, eine Aminosäure künstlich herzustellen, welche jedenfalls als eine der einfachsten Phasen im natürlichen Eiweißaufbau eine Rolle spielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 684—97. 8/3. 1913. [10/2. 1913. 9/12.\* 1912.] Berlin. Chem. Abt. des Virchow-Krankenhauses.) JOST.

K. v. Auwers und M. Schmidt, *Über die Konstitution der Chloride von 1,2- und 1,3-Dicarbonensäuren*. Nachdem vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2781; C. 1912. II. 1821) die spektrochemische Wirkung des Chlors in Verb. von bestimmten Typen klargestellt worden ist, haben die Vf. nun versucht, die alte Streitfrage über die Natur des Succinylchlorids, Phthalylchlorids und ähnlicher Körper zu lösen. Der alte BRÜHLSche auf Grund der Mol.-Refraktion und Dispersion des Phthalylchlorids geführte Beweis für die Richtigkeit der symmetrischen Formel, wird unsicher, sobald man auf die quantitative Seite etwas näher eingeht und nicht die „molekularen“, sondern die „spezifischen“ Exaltationen miteinander vergleicht. Bezüglich des normalen Verhaltens der Derivate von SS. mit einer Doppelbindung in  $\alpha$ -Stellung ergibt sich, daß die Chloride in den Exaltationen der spezifischen Refraktion die Ester übertreffen, aber von den freien SS. übertroffen werden; hinsichtlich der Dispersion stehen SS. und Chloride gleich, während die Ester geringer exaltieren. Der Satz von BRÜHL, nach dem die Aldehyde und Acylchloride durchgängig größere Exaltationen ergeben, als die zugehörigen Säuren und Ester, muß daher in bezug auf die Chloride berichtigt werden. Vergleicht man mit diesen Ergebnissen die für das Phthalylchlorid und den Phthalsäureester gefundenen Werte, so läßt sich ein sicherer Schluß auf die Konstitution des Chlorids nicht ziehen, solange man nicht passende Vergleichsubstanzen heranzieht. Es wurden daher die Chloride der Fumarsäure und Isophthalsäure untersucht. Aus dem Vergleich mit diesem konnte geschlossen werden, daß das Phthalylchlorid nicht ausschließlich der asymmetrischen Formel entsprechen kann. Zur Klärung der Frage, ob aber nicht etwa ein Gleichgewicht von viel symm. und wenig asymm. Chlorid vorliegt, mußten aber noch Verss. mit möglichst einfachen Verb. angestellt werden. Auch gechlorte Lactone und die Chloride verschiedener Camphersäuren wurden untersucht. Schließlich konnten auch noch die von OTT (LIEBIBS Ann. 392. 245; C. 1912. II. 1618) hergestellten reinen asymm. Dicarbonsäurechloride geprüft werden. Hier ergab sich in Übereinstimmung mit OTT, daß das *Chlorfumarsäurechlorid* im Gegensatz zu dem *Chlormaleinsäurechlorid* ein echtes Säurechlorid ist. Auf die Diskussion der einzelnen optischen Werte kann im Referat nicht eingegangen werden. Für das *Phthalylchlorid* kann die symm. Formel als sicher bewiesen angesehen werden. Auch die *Chloride der isomeren Camphersäuren*, der

Chlorcamphersäure und der Dehydrocamphersäure sind echte symm. Dicarbonsäurechloride. Beim Succinylchlorid ist die Entscheidung vorläufig nicht ganz so sicher, doch kann auch hier behauptet werden, daß das gewöhnliche Succinylchlorid kein Gemisch strukturisomerer Formen, sondern ein einheitliches, echtes Dicarbonsäurechlorid ist.



Experimentelles. *Acetylchlorid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ . Kp. 51—52°, D.<sup>20</sup> 1,104, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,38831. — *Isovalerylchlorid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ . Kp.<sub>177</sub> 114,5—115,5°, D.<sup>20</sup> 0,989, n<sub>D</sub><sup>24,3</sup> = 1,41361. — *Crotonylchlorid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Kp.<sub>754</sub> 117—120°, D.<sup>20</sup> 1,080, n<sub>D</sub><sup>17,0</sup> = 1,46001, EΣ für D. +0,97, für β-α +33%, für γ-α +39%. — α,β-Butylenoxyd-δ-carbonsäuremethylester (I.). D.<sup>20</sup> 1,076, n<sub>D</sub><sup>24,7</sup> 1,42589, EΣ für D. +0,05, für β-α und γ-α ± 0. — δ-Methoxy-γ-valerolacton (II.). D.<sup>20</sup> 1,123, n<sub>D</sub><sup>23,2</sup> 1,44533, EΣ für D. -0,05, für β-α und γ-α ± 0. — δ-Äthoxy-γ-valerolacton (III.). D.<sup>20</sup> 1,075, n<sub>D</sub><sup>24,9</sup> = 1,44082, EΣ für D. -0,08, für β-α ± 0, für γ-α -1%. — α,δ-Dichlor-γ-valerolacton (IV.). (Aus krystallinischem α,δ-Dichlorvalerolactoncarbonsäureester dargestellt.) D.<sup>20</sup> 1,441, n<sub>D</sub><sup>24,0</sup> = 1,49624, EΣ für D. -0,05, für β-α -2%, für γ-α -3%. — *Oxalylchlorid*,  $\text{ClCO} \cdot \text{COCl}$ . D.<sup>15,8</sup> 1,4871 (D.<sup>20</sup> 1,480?), n<sub>D</sub><sup>12,8</sup> = 1,43445, EΣ für D. +0,25, für β-α +7%, für γ-α +6%. — *Malonylchlorid*,  $\text{ClCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ . Kp.<sub>13</sub> 47°, D.<sup>20</sup> 1,447, n<sub>D</sub><sup>18,4</sup> = 1,46205, EΣ für D. +0,10, für β-α +2%. — *Succinylchlorid*,  $\text{ClCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Kp.<sub>19</sub> 88,8°, D.<sup>15,2</sup> 1,3948, n<sub>D</sub><sup>15,2</sup> = 1,47348, EΣ für D. +0,03, für β-α +2%, für γ-α +3%. — *Glutarsäurechlorid*,  $\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Kp.<sub>16</sub> 107—108°, D.<sup>20</sup> 1,324, n<sub>D</sub><sup>20,2</sup> = 1,47281, EΣ für D. +0,01, für β-α u. für γ-α ± 0. — *Korksäurechlorid*,  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Kp.<sub>12</sub> 149—150°, D.<sup>20</sup> 1,173, n<sub>D</sub><sup>20,8</sup> = 1,46847, EΣ für D. +0,21, für β-α -1%, für γ-α ± 0. — *Sebacin-säurechlorid*,  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Kp.<sub>18</sub> 168—170°, n<sub>D</sub><sup>18,3</sup> = 1,46836, EΣ für D. +0,19, für β-α +2%. — *Fumarsäurechlorid*,  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Kp. 158 bis 160°, D.<sup>20</sup> 1,408, n<sub>D</sub><sup>18,1</sup> = 1,50038, EΣ für D. +0,78, für β-α +38%, für γ-α +42%. — *Chlorfumarsäurechlorid*,  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Kp.<sub>28</sub> 87,0 bis 87,5°, D.<sup>20</sup> 1,563, n<sub>D</sub><sup>17,6</sup> 1,52172, EΣ für D. +0,49, für β-α +41%, für γ-α +45%. — *Chlorfumarsäurediäthylester*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOC} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Kp.<sub>17</sub> 135 bis 136°, D.<sup>20</sup> 1,187, n<sub>D</sub><sup>18,3</sup> = 1,45782, EΣ für D. +0,25, für β-α +23%, für γ-α +23%. — *asymm. Chlormaleinsäurechlorid* (V.). Kp.<sub>26</sub> 82,2—82,5°, D.<sup>20</sup> 1,602, n<sub>D</sub><sup>18,1</sup> = 1,51362, EΣ für D. +0,47, für β-α +26%, für γ-α +24%.

*Benzoylchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ . D.<sup>20</sup> 1,211, n<sub>D</sub><sup>20,9</sup> = 1,55376, EΣ für D. +0,72, für β-α +37%, für γ-α +42%. — *Zimtsäurechlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COCl}$ . Kp.<sub>20</sub> 131°, D.<sup>45,3</sup> 1,1617, n<sub>D</sub><sup>42,5</sup> 1,61364, EΣ für D. +2,93, für β-α +160%, für γ-α +188%. — *Phthalylchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$ . Kp.<sub>23</sub> 156—157°, D.<sup>20</sup> 1,403, n<sub>D</sub><sup>15,5</sup> 1,57099, EΣ für D. +0,66, für β-α +37%, für γ-α +41%. — *Phthalsäurediäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Kp.<sub>7</sub> 162—163°, D.<sup>20</sup> 1,118, n<sub>D</sub><sup>17,7</sup> = 1,50293, EΣ für D. +0,58, für β-α +23%, für γ-α +25%. — *Isophthalylchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$ , F. 40—41°. D.<sup>42,3</sup> 1,3880, n<sub>D</sub><sup>46,9</sup> = 1,56999, EΣ für D. +0,96, für β-α +50%, für γ-α +55%. — *Isophthalsäurediäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Kp.<sub>24</sub> 170—170,5°, D.<sup>20</sup> 1,121,

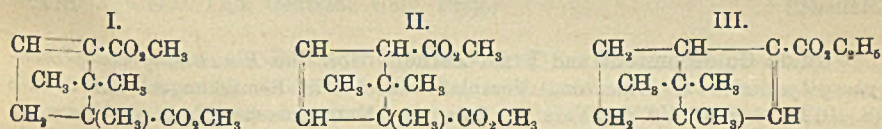
$n_D^{17,6} = 1,50815$ ,  $E \Sigma$  für D.  $+0,74$ , für  $\beta - \alpha + 32\%$ . — *d-cis-Camphersäurechlorid* (VI.).  $Kp_{17}$  144,5—145,5°,  $D_{20}^{20}$  1,245,  $n_D^{16,9} = 1,50133$ ,  $E \Sigma$  für D.  $-0,23$ , für  $\beta - \alpha \pm 0$ , für  $\gamma - \alpha - 2\%$ . — *d-cis-Camphersäurediäthylester*,  $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$ .  $Kp_{18}$  150—152°,  $D_{20}^{20}$  1,031,  $n_D^{19,1} = 1,45613$ ,  $E \Sigma$  für D.  $-0,18$ , für  $\beta - \alpha - 2\%$ , für  $\gamma - \alpha - 4\%$ . — *l-trans-Camphersäurechlorid*,  $C_8H_{14}(COCl)_2$ .  $Kp_{24}$  153—154°,  $D_{20}^{20}$  1,228,  $n_D^{20,7} = 1,49880$ ,  $E \Sigma$  für D.  $+0,01$ , für  $\beta - \alpha + 4\%$ , für  $\gamma - \alpha + 1\%$ . — *l-trans-Camphersäurediäthylester*,  $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$ .  $Kp_{20}$  155—157°,  $D_{20}^{20}$  1,030,  $n_D^{21,6} = 1,45454$ ,  $E \Sigma$  für D.  $-0,17$ , für  $\beta - \alpha - 1\%$ , für  $\gamma - \alpha - 2\%$ . — *d-Chlorcamphersäurechlorid* (VII.),  $Kp_{17}$  152—152,5°,  $D_{20}^{20}$  1,3219,  $n_D^{31,3} = 1,50797$ ,  $E \Sigma$  für D.  $-0,12$ , für  $\beta - \alpha \pm 0$ , für  $\gamma - \alpha - 1\%$ . — *d-Dehydrocamphersäurechlorid* (VIII.).  $Kp_{32}$  160—161°,  $D_{20}^{20}$  1,2176,  $n_D^{48,0} = 1,50433$ ,  $E \Sigma$  für D.  $+0,39$ , für  $\beta - \alpha + 20\%$ , für  $\gamma - \alpha + 20\%$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 457—87. 22/2. [1/2.] Greifswald. Chem. Inst.)  
POSNER.

K. v. Auwers und M. Schmidt, *Über  $\gamma, \gamma, \gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure und  $\gamma, \gamma, \gamma$ -Trichlorcrotonsäure*. Bei Verss. zur Darst. zweifach gechlorter  $\gamma$ -Lactone (s. vorstehendes Ref.) haben die Vf. folgende Beobachtungen gemacht. Die schon bekannte  $\gamma, \gamma, \gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure,  $CCl_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , kann fast quantitativ aus Chloral, Eg. und Malonsäure erhalten werden. Nadeln aus Bzl. F. 118 bis 119°, ll. in W., A. und Ä. Kleine Mengen lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren.  $Kp_{17}$  181—188°. — *Methylester*. Rhomboederförmige Krystalle aus Lg. F. 61—62°.  $Kp_{13}$  135—136°. — *Äthylester*,  $C_8H_8O_3Cl_3$ . Nadeln aus Lg. F. 56 bis 57°.  $Kp_{12}$  143—144°, ll. in A. und Ä. — *Acetylverb.*,  $C_8H_8O_4Cl_3$ . Aus der S. und Acetylchlorid. Nadeln aus Lg. F. 97—99°, ll. in A., Ä., Bzl. — *Acetylverb. des Methylesters*,  $C_8H_{10}O_4Cl_3$ . Aus dem Ester u. Essigsäureanhydrid. Wasserhelles Öl.  $Kp_{13}$  130°.  $D_{14,3}^{14,3}$  1,3937.  $n_D^{14,5} = 1,46815$ .  $E \Sigma$  für D.  $+0,05$ ; für  $\beta - \alpha$  u.  $\gamma - \alpha - 1\%$ . — *Acetylverb. des Methylesters*,  $C_8H_{11}O_4Cl_3$ . Wasserhelles Öl.  $Kp_{10}$  134°.  $D_{14,1}^{14,1}$  1,3395.  $n_D^{14,1} = 1,46458$ .  $E \Sigma$  für D.  $+0,07$ , für  $\beta - \alpha$  und  $\gamma - \alpha - 1\%$ . Die Anhäufung von Chloratomen an ein Kohlenstoffatom ruft also keine Exaltationen hervor. —  $\gamma, \gamma, \gamma$ -Trichlorcrotonsäure,  $C_4H_3O_2Cl_3 = CCl_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Aus Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Spießförmige Krystalle aus Lg. oder Methylalkohol. F. 113—114°.  $Kp_{18}$  143—146°. Die von Kötze (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 483; C. 1907. II. 451) aus Trichloräthylidenmalonester durch Kochen mit Salzsäure erhaltene, als  $\gamma, \gamma, \gamma$ -Trichlorcrotonsäure angesehene S. hat sich als  $\gamma, \gamma, \gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure (s. oben) erwiesen. — *Methylester* der Trichlorcrotonsäure,  $C_8H_8O_3Cl_3$ . Wasserhelles Öl.  $Kp_{12}$  85,4°.  $D_{21,4}^{21,4}$  1,3968.  $n_D^{21,2} = 1,48975$ .  $E \Sigma$  für D.  $+0,49$ ; für  $\beta - \alpha$  u. für  $\gamma - \alpha + 19\%$ . — *Äthylester*,  $C_8H_{10}O_3Cl_3$ . Wasserhelles Öl.  $Kp_{13}$  100,5°.  $D_{14,2}^{14,2}$  1,3375.  $n_D^{14,2} = 1,48693$ .  $E \Sigma$  für D.  $+0,48$ ; für  $\beta - \alpha + 17\%$ , für  $\gamma - \alpha + 18\%$ . Die optischen Werte zeigen, daß der Gruppe  $CCl_3$  keine besondere spektrochemische Wrkg. kommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 487—94. 22/2. [1/2.] Greifswald. Chem. Inst.)  
POSNER.

K. v. Auwers, *Zur Spektrochemie von Verbindungen mit einer gem.-Dialkylgruppe*. In der ersten der beiden vorausgehenden Arbeiten wurden bei den Derivaten der Camphersäure fast ausnahmslos kleine Depressionen der molekularen und spezifischen Refraktion und Dispersion gefunden, deren Ursache in der Anwesenheit einer gem.-Dimethylgruppe vermutet wurde. Bei einigen der Camphersäure nahestehenden Verb. ergeben die Messungen der vorliegenden Abhandlung, daß das verzweigte Radikal  $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$  als störender Substituent in der Konjugation die sonst zu erwartende Exaltation in den Refraktionswerten ganz, in den Dispersionswerten teilweise zum Verschwinden bringt. Geringer ist die deprimierende Wrkg. der gem.-Gruppe, wenn dieselbe außerhalb der Konjugation steht

Eine sichere Regel für die Wrkg. der gem.-Gruppe läßt sich jedoch vorläufig nicht aufstellen, denn in zahlreichen Fällen erwiesen sich die Molrefraktionen von Körpern mit einer gem.-Dimethylgruppe als praktisch vollkommen normal. Nach Beobachtungen von BRÜHL soll sogar der *Dimethylacetessigsäuremethylester* ein etwas erhöhtes Brechungsvermögen besitzen. Zur Nachprüfung dieser auffallenden Beobachtung hat Vf. einige *alkylierte Acetessigester* von möglichster Reinheit untersucht. Es zeigte sich, daß die BRÜHLsche Beobachtung irrtümlich ist. Das gem.-Dimethyl im Dimethylacetessigsäuremethylester bewirkt keine Erhöhung, sondern ist praktisch indifferent. Bei den Äthylestern ergibt sich, daß eine gem.-Dialkylgruppe um so stärker deprimierend wirkt, je schwerer sie ist. Beobachtungen an *alkylierten Malonestern* bestätigen, daß ein gem.-Dimethyl spektrochemisch ziemlich wirkungslos ist, während schwerere gem.-Dialkylgruppen eine deutliche Depression bewirken. Im allgemeinen scheinen gem.-Dialkylgruppen demnach deprimierend auf die Molrefraktionen einzuwirken. Am deutlichsten zeigt sich dies an Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen, deren Exaltationen schon durch gem.-Dimethyl vielfach kräftig herabgesetzt werden, namentlich wenn die Gruppe in der Konjugation steht. Weniger deutlich ist der Einfluß von gem.-Dialkylen bei Verbb. von normalem spektrochemischen Verhalten. Hier zeigt sich nach der gewöhnlichen Beobachtungsmethode eine regelmäßige deprimierende Wrkg. nur bei den schwereren Radikalen.

Experimentelles. *d-Dehydrocamphersäuredimethylester* (I.),  $K_{p.83}$  175°,  $K_{p.9}$  132–132,5°,  $D_{20}^{20}$  1,087–1,088,  $n_D^{20} = 1,4728$ –1,4730,  $E\Sigma$  für D. +0,04, für  $\beta$ - $\alpha$  +8°, für  $\gamma$ - $\alpha$  +9°. — *rac. Dehydrocamphersäurediäthylester* (analog I.),  $K_{p.10}$  145–146°,  $D_{20}^{20}$  1,037,  $n_D^{20} = 1,4643$ ,  $E\Sigma$  für D. +0,08, für  $\beta$ - $\alpha$  +8°, für  $\gamma$ - $\alpha$  +7°. — *Isodehydrocamphersäuredimethylester* (II.),  $K_{p.8.5}$  128–129°,



$D_{20}^{20}$  1,083,  $n_D^{20} = 1,4667$ ,  $E\Sigma$  für D. -0,15, für  $\beta$ - $\alpha$  -2°, für  $\gamma$ - $\alpha$  -3°. — *Bornylencarbonsäureäthylester* (III.),  $K_{p.16}$  122°,  $D_{20}^{20}$  0,983,  $n_D^{20} = 1,4760$ ,  $E\Sigma$  für D. +0,35, für  $\beta$ - $\alpha$  +14°, für  $\gamma$ - $\alpha$  +12°.

*Methylacetessigsäureäthylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $K_{p.11}$  75,5–76,5°,  $D_{20}^{20}$  0,999,  $n_D^{20} = 1,4200$ ,  $E\Sigma$  für D. +0,20, für  $\beta$ - $\alpha$  +5°, für  $\gamma$ - $\alpha$  +4°. — *Äthylacetessigsäureäthylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $K_{p.10}$  80°,  $D_{20}^{20}$  0,960,  $n_D^{20} = 1,4221$ ,  $E\Sigma$  für D. +0,11, für  $\beta$ - $\alpha$  +5°, für  $\gamma$ - $\alpha$  +6°. — *Dimethylacetessigsäureäthylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $K_{p.14}$  78°,  $D_{20}^{20}$  0,976,  $n_D^{20} = 1,4177$ ,  $E\Sigma$  für D. -0,01, für  $\beta$ - $\alpha$  -2°, für  $\gamma$ - $\alpha$  -1°. — *Methyläthylacetessigsäureäthylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $K_{p.12}$  85°,  $D_{20}^{20}$  0,972,  $n_D^{20} = 1,4249$ –1,4256,  $E\Sigma$  für D. -0,06 bis -0,09, für  $\beta$ - $\alpha$  -3°, für  $\gamma$ - $\alpha$  -1 bis -2°. — *Diäthylacetessigsäureäthylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $K_{p.10}$  92 bis 92,5°,  $D_{20}^{20}$  0,968,  $n_D^{20} = 1,4309$ ,  $E\Sigma$  für D. -0,16, für  $\beta$ - $\alpha$  -3°, für  $\gamma$ - $\alpha$  -3°. — *Acetessigsäuremethylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $K_{p.13}$  72–72,5°,  $D_{20}^{20}$  1,076,  $n_D^{20} = 1,4186$ ,  $E\Sigma$  für D. +0,23, für  $\beta$ - $\alpha$  +5°, für  $\gamma$ - $\alpha$  +9°. — *Methylacetessigsäuremethylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $K_{p.20}$  80°,  $D_{20}^{20}$  1,034,  $n_D^{20} = 1,4180$ ,  $E\Sigma$  für D. +0,11, für  $\beta$ - $\alpha$  +4°, für  $\gamma$ - $\alpha$  +3°. — *Dimethylacetessigsäuremethylester*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $K_{p.15}$  74°,  $D_{20}^{20}$  1,004–1,009,  $n_D^{20} = 1,4197$ –1,4202,  $E\Sigma$  für D. +0,03, für  $\beta$ - $\alpha$  und für  $\gamma$ - $\alpha$  -1°. — *Malonsäurediäthylester*,  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $K_{p.}$  198–198,6°,  $D_{20}^{20}$  1,054,  $n_D^{20} = 1,4138$ ,  $E\Sigma$  für D. +0,07, für  $\beta$ - $\alpha$  u. für  $\gamma$ - $\alpha$  -2°. — *Methylmalonsäurediäthylester*,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Kp. 201,2—201,4°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,018,  $n_D^{18,7} = 1,41369$ ,  $E_\Sigma$  für D. +0,12, für  $\beta-\alpha$  und  $\gamma-\alpha \pm 0$ . — *Dimethylmalonsäurediäthylester*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Kp.<sub>31</sub> 88,7°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,995,  $n_D^{24,1} = 1,41049$ ,  $E_\Sigma$  für D. -0,02, für  $\beta-\alpha$  und für  $\gamma-\alpha -3\%$ . — *Methyläthylmalonsäurediäthylester*,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Kp.<sub>17</sub> 102°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,995,  $n_D^{19,2} = 1,41896$ ,  $E_\Sigma$  für D. -0,25, für  $\beta-\alpha -4\%$ , für  $\gamma-\alpha -5\%$ . — *Diäthylmalonsäurediäthylester*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Kp.<sub>31</sub> 109—110°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,985—0,990,  $n_D^{20} = 1,4235-1,4237$ ,  $E_\Sigma$  für D. -0,21, für  $\beta-\alpha$  u. für  $\gamma-\alpha -4\%$ . — *Dimethylmalonsäuredimethylester*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , Kp.<sub>33</sub> 71°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,062,  $n_D^{24,2} = 1,41312$ ,  $E_\Sigma$  für D. -0,08, für  $\beta-\alpha$  u. für  $\gamma-\alpha -5\%$ . — *Diäthylmalonsäuredimethylester*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , Kp.<sub>33</sub> 97—98°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,035,  $n_D^{24,5} = 1,42528$ ,  $E_\Sigma$  für D. -0,21, für  $\beta-\alpha -5\%$ , für  $\gamma-\alpha -3\%$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 494—511. 22/2. [1/2.] Greifswald. Chem. Inst.) POSNER.

U. Pratolongo, *Über die Citrophosphatlösungen. II. Die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen von Citronen- und Phosphorsäure.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 812; C. 1911. II. 1214.) Die Leitfähigkeitsbest. umfassen gemischte Lsgg. von Citronensäure und HCl, Citronensäure und Phosphorsäure, Citronensäure und *Arsensäure*. Die Resultate sind in Kurven in der Art zusammengestellt, daß die Leitfähigkeit der Phosphorsäure als Funktion der Konzentration bei Ggw. einer auf jeder Kurve konstanten Menge Citronensäure dargestellt wird. Das gleiche wie für die Phosphorsäure geschieht für die *Arsensäure* und HCl. Die Kurven zeigen keine Singularitäten, die auf komplexe Ionen deuten. Die Wrkg. der Citronensäure auf die Leitfähigkeit läßt sich zum Teil auf Vermehrung der inneren Reibung zurückführen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 86—89. 19/1. Agrikulturchem. Lab. d. Scuola Superiore di Agricoltura. Mailand.) BYK.

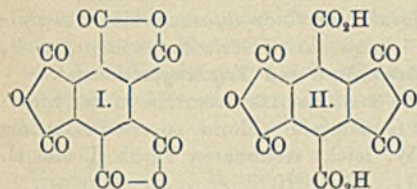
Guido Goldschmiedt und Ernst Zerner, *Über die Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf Glucuron.* Veranlaßt durch die Bemerkungen von JOLLES (S. 1012) haben die Vf. den Vers. zur Darst. der NEUBERG'schen Verb. aus Glucuronsäurelsg. u. p-Bromphenylhydrazin genau nach der Vorschrift von JOLLES wiederholt. Bei 5—10 Min. langem Erhitzen von 100 ccm einer 0,95%ig. Glucuronsäurelsg. (aus Euxanthinsäure) mit 2 g salzsaurem p-Bromphenylhydrazin (3 mal umkrystallisiert) und 2,4 g Natriumacetat auf dem Wasserbad entstand nur eine geringe Trübung; das Filtrat gab bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit 1 ccm Eg. sehr geringe Mengen eines hellgelben, krystallinischen Nd. der Zus.  $\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}_2$ . — Die Darst. der NEUBERG'schen p-Bromphenylhydrazinverb. ist demnach von so subtilen und unkontrollierbaren Bedingungen abhängig, daß sie zum *Nachweis der Glucuronsäure* nicht geeignet ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 113—15. 18/1. 1913. [24/12. 1912.] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Em. Bourquelot, H. Hérissay und M. Bridel, *Über die Zerstörung der  $\alpha$ -Glucosidase in alkoholischer Flüssigkeit.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 233—36. 1/3. — C. 1913. I. 1188.) DÜSTERBEHN.

Hans Meyer und Karl Steiner, *Über ein neues Kohlenoxyd  $\text{C}_{12}\text{O}_6$ .* Wenn tertiäre Polycarbonsäuren von geeigneter Struktur vollständig anhydriert werden, können sie in binäre Kohlenstoff-Sauerstoffverb. übergehen. So dürfte die Furan-tetracarbonsäure in ein Kohlenoxyd  $\text{C}_8\text{H}_7$ , und sollten die Pyrontetracarbonsäuren in isomere Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5$  übergehen. Die Vf. haben Methoden ausgearbeitet, welche derartige Anhydrierungen ermöglichen, und berichten zunächst über *das aus Mellätsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12}$ , erhältliche Kohlenoxyd  $\text{C}_{12}\text{O}_6$* , welches von der Konstitution

I. sein muß und genau 50% C und 50% O enthält. Wenn man die Mellitsäure nach den üblichen Methoden zu anhydrisieren versucht, so erweist sie sich entweder als vollkommen widerstandsfähig, oder sie geht bei energischer Rk., unter Verlust von zwei Carboxylen in das Anhydrid der Pyromellitsäure über. Als Zwischenprod. erscheint eine *Anhydrodicarbonsäure*,  $C_{12}H_2O_{10}$  (II.), welche in reiner

Form gefaßt werden kann, wenn man die Hexacarbonsäure sehr lange Zeit mit Thionylchlorid kocht oder einige Stunden lang damit unter Druck auf  $160^\circ$  erhitzt; die Anhydrodicarbonsäure bildet ein schweres, nicht ohne Zers. umkrystallisierbares Metallpulver; sie l. sich in h. W., dabei in Mellitsäure übergehend, und zers. sich bei starkem



Erhitzen in Pyromellitsäureanhydrid und kohlige Prodd. — Die Darst. des *Kohlenoxyds*  $C_{13}O_9$  (I.) gelingt durch 6-stdg. Erhitzen der Mellitsäure mit viel Benzoylchlorid am Rückflußkühler; Kryställchen (aus viel sd. Benzoylchlorid); l. in hochsd. Lösungsmitteln, meist nicht ganz unverändert; liefert charakteristische Farbenkk., so mit Naphthalin, Reten, Phenanthren und Fluoren rosenrote bis blaurote, mit Nitrobenzol blaugrüne Lsgg.; es ist in k. W. fast unl.; beim Erwärmen damit geht es unter Wasseraufnahme in reine Mellitsäure über. Das Kohlenoxyd  $C_{13}O_9$  läßt sich bei  $160^\circ$  unverändert trocknen; es ist nicht hygroskopisch und sehr beständig; auf Temp. über  $320^\circ$  erhitzt, färbt es sich dunkel, versprüht bei weiterem Erhitzen auf dem Spatel unter Erglühen u. verbrennt schließlich mit rußender, dunkelroter Flamme. Im Vakuum ist es sublimierbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 813—15. 8/3. [19/2.] Chem. Lab. Deutsche Univ. Prag.)

BLOCH.

W. D. Bonner und E. S. Bishop, *Der Verlauf der Reaktion zwischen salpêtriger Säure und Harnstoff*. Die Verss. wurden so ausgeführt, daß entweder aliquote Mengen von Lsgg. von bekanntem Gehalte von Harnstoff und  $KNO_3$  zusammengegeben wurden, oder besser eine Lsg. von Harnstoff und  $KNO_3$  in konstantem Verhältnis genommen wurde und die  $HNO_3$  durch Zusatz von  $HCl$  in Freiheit gesetzt wurde. Die in Flaschen gefüllten Lsgg. wurden in einem auf konstant  $37,5^\circ$  geheiztem Wasserbade mit  $HCl$  in geringem Überschuß versetzt. Von Zeit zu Zeit wurde mit dem Reagens nach GRIES-LOSVAJ der Gehalt an  $HNO_3$  im SCHREINERschen Colorimeter bestimmt. Es ergab sich, daß die Rk. zwischen  $HNO_3$  u. Harnstoff unter B. von  $N$ ,  $CO_2$  u.  $W$ . in gerader Richtung verläuft, wenn die Anfangskonzentration der  $HNO_3$  0,1:1000000 beträgt, und der Gehalt an Harnstoff dieser Konzentration äquivalent ist. Der Harnstoff reagiert nicht mehr mit  $HNO_3$ , wenn diese durch Zusatz von GRIESSchem Reagens in den charakteristischen Farbstoff übergeführt ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 134—36. Febr. 1913. [20/9. 1912.] Kingston, Ontario. GORDON Hall of Chemistry. School of Mining.) GRIMME.

Arthur Rosenheim und Robert Bilecki, *Über Molybdänsäurealkylarsinate. Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysalze*. VIII. Mitteilung. (Vgl. ROSENHEIM, FELIX, S. 1094.) Durch Unterss. über *Molybdänsäure* und substituierte Arsin-säuren enthaltende Heteropolysalze wurden weitere Stützen für die Hypothese beigebracht, daß die Anionen der Heteropolysäuren als Derivate der sauerstoffhaltigen Anionen  $[XO_4]^m$ , bezw.  $[XO_6]^n$  zu betrachten sind, indem stufenweise Ersatz der Sauerstoffatome durch die Anionen von Metallsäuren erfolgt. — Ist die Annahme berechtigt, daß die Molybdänsäurearsenate Derivate der Anionen  $[AsO_6]^{VI}$ , bezw.  $[AsO_4]^{III}$  sind und dadurch entstehen, daß in diesen Anionen die Sauerstoffatome

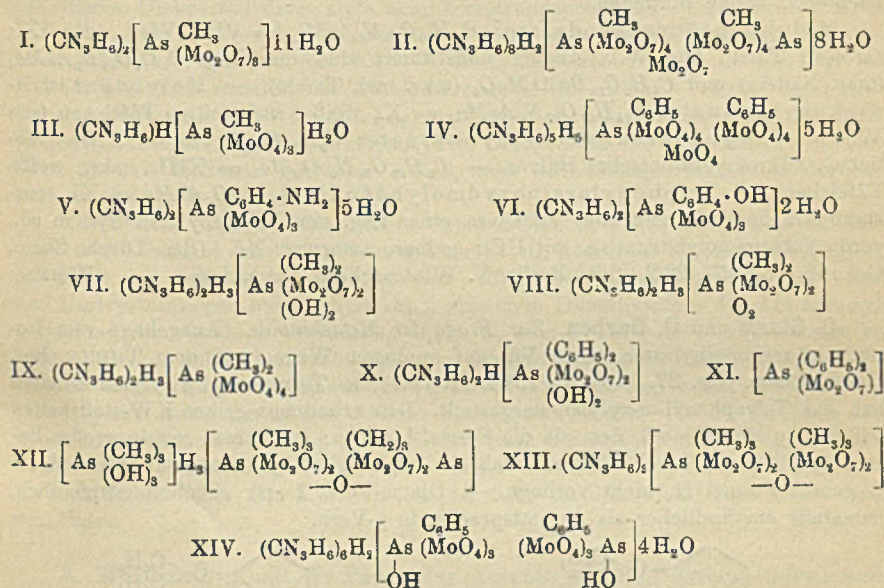
ganz oder teilweise durch die Reste  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]''$ , bezw.  $[\text{MoO}_4]''$  substituiert werden, so muß bei Ersatz von  $[\text{AsO}_6]^{VI}$  und  $[\text{AsO}_4]^{III}$  durch analoge, aber sauerstoffärmere Anionen, die auch Heteropolysalze zu bilden vermögen, der Gehalt der entstehenden Verbb. an Molybdänsäure verglichen mit dem der obigen Molybdänsäurearsenate abnehmen und in stöchiometrischen Beziehungen zu dem Sauerstoffgehalt des Stammanions stehen. Zur Unters. wurden verwendet die Methylarsinsäuren: *Monomethylarsinsäure*, *Kakodylsäure* und *Trimethylarsinoxyd*, sowie die Phenylarsinsäuren: *Monophenylarsinsäure* und einige ihrer Derivate, wie *p-Amino-*, *p-Oxyphenylarsinsäure etc.*, ferner *Diphenylarsinsäure* und *Triphenylarsinoxyd*.

Sättigt man eine neutrale, wss. Lsg. von methylarsinsaurem Na in der Siedehitze mit  $\text{MoO}_3$  und versetzt die Lauge mit Guanidiniumchlorid, so erhält man die infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in W. leicht trennbaren Verbb. I. und II. Die in W. wl. Verb. I. entsteht aus dem Anion  $[\text{As} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{O}_3 \end{smallmatrix}]''$  durch Ersatz der Sauerstoffatome durch  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]''$  u. enthält ihrer Konstitution gemäß das ganze  $\text{H}_2\text{O}$  als Krystallwasser. Die Best. der Leitfähigkeit in wss. Lsg. ergab, daß zwar ein Neutralsalz vorliegt, daß aber das komplexe Anion leicht hydrolytisch gespalten wird. Die in W. leichter l. Verb. II. gehört zu den mehrkernigen Heteropolysalzen und leitet sich zum Unterschied von der l. Verb., die das Derivat eines Stammanions des Typus  $[\text{XO}_4]$  ist, von einem Ion des Grenztypus  $[\text{XO}_6]$  ab. Ausschließlich diese letztere Verb. wird erhalten, wenn man die Lsg. des Monomethylarsinats bei der Behandlung mit  $\text{MoO}_3$  schwach alkal. macht. Die nach Formel II. noch vorhandenen 2 sauren Wasserstoffatome lassen sich nicht durch Metalle ersetzen, ohne daß das komplexe, leicht hydrolysierbare Anion gespalten wird. — Aus einer mit  $\text{MoO}_3$  in der Siedehitze abgesättigten Lsg. von monophenylarsinsaurem Na erhält man ebenfalls ein Gemisch zweier durch W. trennbarer Guanidiniumsalze, von denen das eine, in sd. W. fast unl., ein Analogon des l. Methylarsinats ist, nur daß hier  $\text{MoO}_4$ -Reste, an Stelle der dort angenommenen  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Reste in das komplexe Anion eingetreten sind, entsprechend Formel III. Es gelang nicht, sie in ein der Methylarsinatverb. vollständig analoges zweibasiches Salz überzuführen, da sie sich infolge ihrer Unlöslichkeit beim Behandeln mit überschüssigen Guanidiniumcarbonat nicht verändert. Das aus den Laugen von III. krystallisierende 2. Salz entspricht der Formel IV. Aus schwach alkal. Lsgg. des Natriumphenylarsinats wird wie bei der Methylverbindung nur Verb. IV. erhalten. — Wie die Monophenylarsinate verhalten sich diejenigen Derivate derselben, deren Anion nicht zu stark elektronegat. ist, um sich noch zur B. von komplexen Anionen zu eignen. *p-Amino-* und *p-Oxyphenylarsinsaures Na* liefern mit  $\text{MoO}_3$  gut krystallisierte Heteropolysalze, von denen bisher nur die einfacheren Verbb. V. und VI. untersucht wurden. Sie sind — auch in bezug auf die Basizität — vollständige Analoga der Methylarsinatverb., wenn man die Annahme zuläßt, daß  $\text{MoO}_4$  und  $\text{Mo}_2\text{O}_7$  einander äquivalent sind. — *p-Carboxyphenylarsinsaures Na* reagiert nicht unter B. von Molybdänsäureverb.

Eine wss. Lsg. von kakodylsaurem Na gibt nach dem Absättigen mit  $\text{MoO}_3$  in der Siedehitze mit Guanidiniumchlorid ein Salz, das eine der Formeln VII., VIII. oder IX. hat, von denen VII. u. VIII. wahrscheinlicher als IX. sind. Verss. durch Zusatz von Basis höher basische Salze zu erhalten, führten zur Spaltung des komplexen Anions in Molybdänat und Kakodylat. Durch doppelte Umsetzung lassen sich aus der Lsg. des Natriumsalzes zahlreiche andere Molybdänsäurekakodylate darstellen. — Diphenylarsinsäure liefert das den Kakodylaten ganz analog zusammengesetzte Heteropolysalz X. Hier ist also die Differenzierung in der Zus., die sich zwischen den Methyl- und Phenylarsinatverb. zeigte, verschwunden, anscheinend weil zwischen Diphenylarsinsäure und Kakodylsäure keine oder nur



höchst geringe Affinitätsunterschiede bestehen. — Bei den Trialkylarsinoxyden verschwindet diese Analogie in der B. der Heteropolysalze wieder. Triphenylarsinoxyd hat lediglich basische Eigenschaften u. gibt dementsprechend mit  $\text{MoO}_3$  ein Dimolybdänat des Triphenylarsinoxyds (XI.); Trimethylarsinoxyd, das unter Umständen amphoter reagiert, liefert in sd., wss. Lsg. mit  $\text{MoO}_3$  die Verb. XII., nach dem Umsetzen mit Guanidiniumchlorid das Salz XIII. — Ob die Sauerstoffatome des Stammanions durch  $[\text{MoO}_4]'$ - oder  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]'$ -Reste substituiert werden, hängt von der Elektroaffinität derselben ab: Die stärker elektronegativen Anionen, wie das Phenylarsin- und p-Oxyphenylarsinanion, kuppeln mit  $\text{MoO}_3$ -Resten, schwächer elektronegative Anionen, wie die Dialkylarsinanionen, dagegen mit  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Resten.



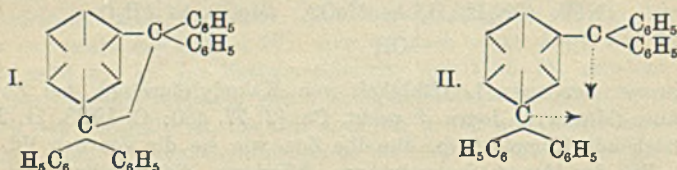
Die Kurven der spez. Leitfähigkeit von Kakodylsäurelsgg. bei Zusatz von Molybdänsäure (MIOLATI, Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 430; C. 1908. II. 26) ergibt für die entstehende Komplexverb. dieselbe Zus. wie sie die von den Vff. isolierte Verb. hat. Bei der Monomethylarsinsäure differieren die Resultate der Vff. von den aus MIOLATI'S Leitfähigkeitskurve zu schließenden Verhältnissen; es ergab sich indes, daß MIOLATI'S Kurven nicht exakt gezeichnet war, und daß die aus seinen Daten sich ergebenden, zwar nicht scharfen, aber immerhin deutlichen Unstetigkeit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vff. bei den Molekularverhältnissen  $6\text{MoO}_3 : \text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ , bzw.  $9\text{MoO}_3 : \text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$  liegen.

Molybdänsäuremonomethylarsinate:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_{33}\text{N}_6\text{AsMo}_3 = \text{I.}$ , rechteckige Tafeln (aus W.), wl. in W. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{72}\text{O}_{71}\text{N}_2\text{As}_2\text{Mo}_{18} = \text{II.}$ , weiße Nadeln, ll. in W. — Molybdänsäurephenylarsinate: Triphenylarsin (dargestellt nach PFEIFFER und PIETSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4621; C. 1905. I. 147) wird durch Chlorieren in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflsg. in Triphenylarsindichlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCl}_2$ , übergeführt, aus diesem durch Erhitzen im trocknen Kohlen säurestrom auf  $300^\circ$  Chlorbenzol abgespalten. Das verbleibende Diphenylarsinchlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ , durch Chlorieren in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_3$  übergeführt u. die Abspaltung von Chlorbenzol in derselben Weise wiederholt; man erhält dadurch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_3$ ,

das durch Chlorieren in wss. Suspension direkt zu *Phenylarsinsäure*,  $C_6H_5AsO_3H_2$ , oxydiert wird. —  $C_7H_{14}O_{13}N_9AsMo_3 = III.$ , quadratische, weiße Blättchen, praktisch unl. in W. —  $C_{17}H_{37}O_{42}N_{15}As_2Mo_9 = IV.$ , weiße Nadelbüschel, leichter l. in W. Gibt bei schwachem Erwärmen mit Guanidiniumcarbonat in wss. Suspension die unter partieller Hydrolyse des komplexen Anions entstehende Verb.  $C_{18}H_{53}O_{32}N_{18}As_2O_7 = XIV.$ ; mkr., sechsseitige Tafeln. Kocht man die Lsg. einige Minuten etwas stärker, so wird das komplexe Anion vollständig hydrolytisch zers., und es scheidet sich Guanidiniummolybdänat aus. — p-Aminophenylarsinsäure:  $C_8H_{24}O_{17}N_7AsMo_3 = V.$ , hellgelbe Blättchen (aus W.); daneben entstehen leichter l., gelbe Nadeln, die ein mehrkerniges Anion enthalten. — p-Oxyphenylarsinsäure:  $C_8H_{21}O_{15}N_6AsMo_3 = VI.$ , weiße Nadeln, wl. in W. Außerdem entstehen leichter l., weiße Blättchen.

Molybdänsäurekodylate:  $C_4H_{10}O_{10}N_6AsMo_4 = VII.$ , VIII. oder IX.; farblose Tafeln (aus W.). Analog konstituiert sind die Salze  $C_3H_9O_{16}K_2AsMo_4$  (mkr. Nadeln) und  $C_3H_9O_{16}BaAsMo_4$  (mkr., wl. Tafeln). — Molybdänsäurediphenylarsinate:  $C_{14}H_{27}O_{17}N_6AsMo_4 = X.$ , weiße, sechsseitige Täfelchen (aus W.). — Molybdänsäuretrimethylarsinate:  $C_9H_{39}O_{35}As_3Mo_3 = XII.$ , gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver. —  $C_9H_{39}O_{29}N_9As_3Mo_4 = XIII.$ , mkr., weiße Täfelchen. — Triphenylarsinoxydmolybdänat:  $C_{18}H_{15}O_7AsMo = XI.$ , entsteht rein durch allmähliches Ansäuern einer Lsg. von Triphenylarsinoxyd in sd., verd. Natriummolybdänatlg. mit HCl; gelber, amorpher Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 539—57. 22/2. [6/2.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) HOHN.

O. Stark und O. Garben, *Zur Frage der Metachinoide*. Ausgehend vom Isophthalsäuredimethylester haben Vff. auf analogem Wege, auf dem THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1463; C. 1904. II. 4341) das Tetrphenyl-p-xylylen erhalten hat, das Tetrphenyl-m-xylylen dargestellt. Den erhaltenen gelben KW-stoff halten Vff. für ein Metachinoid, dem sie die Formel I. geben; aus seiner relativ großen Beständigkeit gegen O schließen sie, daß ein Triphenylmethylderivat mit dreiwertigem C gemäß Formel II. nicht vorliegt. — Die m-Verb. I. ist ziemlich empfindlich, jedenfalls empfindlicher als die entsprechende p-Verb.



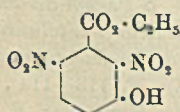
Experimentelles. *Isophthalsäuredimethylester*, B. aus der S. mit  $PCl_5$  und Umsetzung des Chlorids mit Methylalkohol; aus Methylalkohol + W. (1:1), F. scharf 66—67°. —  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetrphenyl-m-xylylenglykol,  $C_{33}H_{26}O_2$ , B. aus Magnesiumbrombenzol und Isophthalsäuredimethylester in Bzl. und Anisol in einer Wasserstoffatmosphäre bei Siedtemp.; als Nebenprod. entsteht Diphenyl; hellgelbe, prismatische Säulen, aus einer bei 70° hergestellten, nicht allzu konz. Lsg. des Körpers in Eg., F. 88°; enthält ein Mol. Krystall-Eg., der durch mehrtägige Behandlung im Vakuum bei 60—100° weggeht, wobei man die Temp. ganz langsam steigert; Krystall-Eg.-frei schm. der Körper bei 112—113°; man erhält ihn so auch aus Lg. —  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetrphenyl-m-xylylendichlorid,  $C_{33}H_{24}Cl_2$ , B. aus dem Glykol in Eg. beim Einleiten von trockenem HCl-Gas; rein weiße Krystalle, aus Lg., beginnt bei 135° zu sintern, F. 137°; erfährt durch W. u. A. eine Hydrolyse, bezw. Alkoholyse. Beim Umkrystallisieren aus A. erhält man einen gut krystallisierten, noch nicht näher untersuchten Körper vom F. 115°. Zur Best. des Halogengehaltes löst man

das Dichlorid in überschüssigem A., setzt  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zu, löst das sich abscheidende Glykol durch weiteren Zusatz von A. u. titriert nach kurzem Erwärmen die unverbrauchte NaOH mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  zurück. —  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl-m-xylylendibromid,  $C_{32}H_{24}Br_2$ , B. in analoger Weise; weiße Nadelchen, aus Lg., F. 167—168°. — Tetraphenyl-m-xylylen,  $C_{32}H_{24}$  (I), B. aus dem Dichlorid (4 g), Überschichten mit 150 ccm Bzl., Vermischen mit 6 g DEWARDAScher Legierung, Eintragen von 6 g Zn-Staub und Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre zum Sieden (vgl. SCHMIDLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 423; C. 1908. I. 842); kristallisiert aus der goldgelben, rötlich fluoreszierenden Lsg. auf Zusatz von Lg. in gelben, undeutlichen Nadelchen; F. 210—220° unter völliger Zers. Gibt mit Bzl. anscheinend sehr leicht übersättigte Lsgg.; läßt sich aus h. Lg. umkristallisieren, doch treten bei öfterem Umkristallisieren stets neue Zersetzungsprodd. auf; beim Aufbewahren, auch in einer indifferenten Atmosphäre ändern sich die Löslichkeitsverhältnisse stark; Mol.-Gew. gef. 404 (ber 408). — Beim Einleiten von Cl in die Lsg. des KW-stoffs in Bzl. entsteht das Dichlorid vom F. 135—138°. — Beim tagelangen Durchleiten von O durch die Bzl.-Lsg. tritt zwar allmählich Aufhellung der Farbe ein unter Abscheidung eines weißen Prod., doch waren die getrockneten Soxhletfilter, die zum Filtrieren gebraucht waren, nach wochenlangem Liegen an der Luft noch intensiv gelb gefärbt.

Neben dem oben beschriebenen, durch Behandlung des Rohglykols mit HCl erhaltenen Dichlorid vom F. 137° entsteht noch ein höherschm. Dichlorid  $C_{32}H_{24}Cl_2$ , das in sd. Lg. unl. ist; aus Bzl., F. 236—238°. Gibt beim Verseifen mit NaOH und Umkristallisieren aus Methylalkohol eine dem Dimethyläther des Tetraphenyl-p-xylylenglykols analoge Verbindung  $C_{34}H_{30}O_2$  vom F. 187—188°. Das hieraus erhaltene Bromid schm. bei 242°. Aus dem Chlorid konnte in Bzl.-Lsg. mittels der DEWARDASchen Legierung eine tiefgelb gefärbte KW-stoff-Lsg. erhalten werden, die eine typisch gelbe Farbe und rötliche Fluoreszenz zeigte. — Vff. sprechen dies höher schm. Chlorid vorläufig als Dichlorid eines Tetraphenyl-p-xylylenglykols an, doch ist ein abschließendes Urteil über diese vermutete Gruppenwanderung noch nicht zu fällen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 659—66. 8/3. [10/2.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

R. Wolfenstein und W. Paar, Zur Kenntnis der 2,4,6-Trinitro-m-oxybenzoesäure. SMITH (Proc. of the Americ. Philos. Soc., Vol. 25. Sept. 7) hat durch Einw. von salpetriger S. auf eine äth. Lsg. von m-Oxybenzoesäureäthylester und nachfolgende Verseifung des nitrierten Esters eine S. erhalten, die er als Trinitroxybenzoesäure anspricht. Sie müßte nach ihrer B. mit der von den Vff. (S. 1110) beschriebenen 2,4,6-Trinitro-m-oxybenzoesäure identisch sein, zeigt aber ganz abweichende Eigenschaften. Die Vff. haben daher die Verss. von SMITH wiederholt



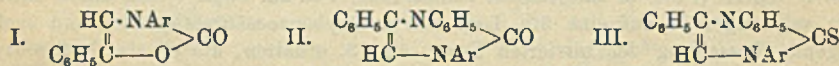
und festgestellt, daß in der SMITHschen Verb. keine Trinitroxybenzoesäure, sondern ein Dinitro-m-oxybenzoesäureäthylester vorliegt. Dieser schm. bei 117° (SMITH: 111°), gibt ein K-Salz,  $K \cdot C_6H_7O_7N_2$ , und wird durch 10-stünd. Kochen mit alkoh. oder wss. KOH nicht verseift. Die schwere Verseifbarkeit des Esters ist auf eine sterische Hinderung zurückzuführen; dem Ester ist die obige Formel zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 680 bis 682. 8/3. [17/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

E. Nassavart, Zur optischen Aktivität des Tannins. Es wurde der Einfluß der Konzentration auf die optische Drehung des Tannins untersucht. Der Wert von  $[\alpha]_D^{20}$  variiert sehr stark mit der Konzentration von Tannin in W. zwischen den Konzentrationen 20 und 0,08% von 49,8—89,7°. Die spezifische Drehung steigt

stark mit der Verdünnung. Im Gegensatz hierzu ist die spezifische Drehung des Tannins praktisch nur wenig variabel mit der Konzentration in A. (12,7—16,9°), Aceton (12,9—15,1°) u. Eg. (9,1—14,5°). Die Reihenfolge der  $[\alpha]$ -Werte für Tannin in verschiedenen Lösungsmitteln (W., A., Aceton, Eg.) ist dieselbe wie die seiner Mol.-Gewichte; die optische Aktivität nimmt hier zu mit abnehmendem Dispersitätsgrade, falls Tanninsysteme mit verschiedenen Dispersionsmitteln verglichen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 97—99. Februar. [15/2.] Lab. f. angewandte Chemie Univ. Leipzig.) BLOCH.

**Hamilton Mc Combie und Harold Archibald Scarborough, Kondensation von  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ -phenyläthan und seinen Homologen mit Carbonylchlorid, Phenylisocyanat und Phenylsenföf.** Die Rk. wurde nun ausgedehnt auf die Darst. von Dihydrooxazolonen, welche eine Phenylgruppe weniger enthalten, als die von MC COMBIE und PARKES (S. 415) beschriebenen. Verss., solche Dihydrooxazolone aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ -phenyläthan,  $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$ , über das Carbäthoxyderivat zu erhalten, mißlangen infolge der Unmöglichkeit, die Carbäthoxyverb. herzustellen. Dagegen führte die zweite Methode, die Behandlung mit Phosgen zum Ziele. Sie führte zum 3,5-Diphenyl-2,3-dihydro-2-oxazon (vgl. I.) und zum o-, m-, p-Tolyl- und  $\beta$ -Naphthylanalogen. Diese Dihydrooxazolone sind sehr beständig; ihre Doppelbindung ermöglicht nicht die Addition von Brom, und das H-Atom in 4-Stellung kann nicht durch Brom substituiert werden. Die Basizität dieser Verb. ist so gering, daß weder HCl-Salz, noch Pikrat isoliert werden konnten. — Entgegen der Bildungsweise von Sulfinazolonen nach MC COMBIE und PARKES scheint Thionylchlorid unfähig zu sein, mit dieser Art von Ketonen Ringverb. zu schließen. — Mit Phenylisocyanat kondensiert sich  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ -phenyläthan zu 1,3,4-Triphenyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon (vgl. BRAZIER, MC COMBIE, S. 1199). In gleicher Weise wurden die homologen Glyoxalone der Tolyl- und  $\beta$ -Naphthylreihe erhalten. Diese Glyoxalone sind beständig und von solchem Basizitätsgrad, daß sie wohl Pikrat, aber keine Hydrochloride bilden. Bei ihnen konnte nur eine Reihe von Pikraten festgestellt werden, solche aus 1 Mol. Glyoxalon und 1 Mol. Pikrinsäure, deren Farbe zwischen Tieforange u. Rot wechselt. — Die Kondensation mit Phenylsenföf führte zu Dihydroglyoxalithionen, welche eine Phenylgruppe weniger enthalten als die von BRAZIER u. MC COMBIE beschriebenen.



**Experimentelles.** 3,5-Diphenyl-2,3-dihydro-2-oxazon,  $C_{15}H_{11}O_2N$  (vgl. I.); aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ -phenyläthan in Pyridin mit einer Toluollsg. von Carbonylchlorid; Nadeln (aus Toluol); F. 167—168°; l. in k. Eg. u. A. — 5-Phenyl-3-o-tolyl-2,3-dihydro-2-oxazon,  $C_{16}H_{13}O_2N$  (vgl. I.); F. 124—125°. —  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -m-toluidino- $\alpha$ -phenyläthan,  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_4CH_3$ ; aus  $\omega$ -Bromacetophenon in A. und m-Toluidin; ll., citronengelbe Nadelchen (aus A.); F. 113—114°. — 5-Phenyl-3-m-tolyl-2,3-dihydro-2-oxazon (vgl. I.); nadelähnliche Krystalle; F. 84 bis 85°. — 5-Phenyl-3-p-tolyl-2,3-dihydro-2-oxazon; Nadeln (aus Toluol); F. 173 bis 174°. — 5-Phenyl-3- $\beta$ -naphthyl-2,3-dihydro-2-oxazon,  $C_{19}H_{15}O_2N$  (vgl. I.); glänzende Nadeln (aus Toluol); F. 193—194°.

1,3,4-Triphenyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon,  $C_{21}H_{15}ON_2$  (vgl. II.); aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ -phenyläthan und Phenylisocyanat auf dem Wasserbad nach 3 Stdn.; ll. Krystalle (aus Toluol); F. 164—165°. — Pikrat,  $C_{21}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; tiefrote Nadeln (aus Eg.); F. 130—131°; wird durch W. leicht zers. — 3,4-Diphenyl-1-o-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon,  $C_{22}H_{16}ON_2$  (vgl. II.); Nadelchen (aus A.); F. 159—160°.

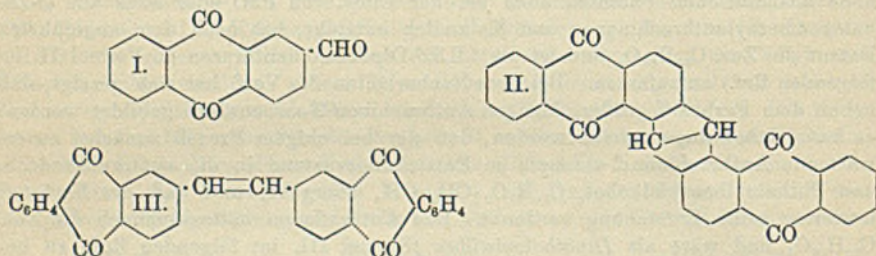
— *3,4-Diphenyl-1-m-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon*; Nadelchen (aus A.); F. 135—136°. —  $C_{22}H_{18}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; scharlachfarbige Nadelchen; F. 126—127°. — *3,4-Diphenyl-1-p-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon*; Nadelchen (aus A.); F. 165—166°. —  $C_{22}H_{18}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; tiefrote Nadelchen (aus Eg.); F. 136—137°. — *Phenyl- $\beta$ -naphthylbenzoylmethylcarbamid*,  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ ; aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -2-naphthylamino- $\alpha$ -phenyläthan u. Phenylisocyanat bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad; Krystalle (aus Toluol); F. 167—168°; geht beim Erwärmen mit A. über in *3,4-Diphenyl-1- $\beta$ -naphthyl-2,3-dihydro-2-glyoxalon*,  $C_{25}H_{18}ON_2$  (vgl. II.); Nadeln (aus A. oder Toluol); F. 175—176°. — Pikrat,  $C_{35}H_{18}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; orangebraune Nadeln (aus Eg.); F. 167—168°.

*1,3,4-Triphenyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion*,  $C_{31}H_{16}N_2S$  (vgl. III.); aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -anilino- $\alpha$ -phenyläthan und Phenylsenföf bei 130—140° nach 3—4 Stdn.; schwach gelbe, ll. Nadelchen (aus Toluol); F. 170—171°. — *3,4-Diphenyl-1-o-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion*,  $C_{29}H_{18}N_2S$  (vgl. III.); Nadeln (aus Toluol); F. 165—166°. — *3,4-Diphenyl-1-m-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion* (vgl. III.); Nadelchen (aus Toluol); F. 168—169°. — *3,4-Diphenyl-1-p-tolyl-2,3-dihydro-2-glyoxalithion* (vgl. III.); Nadeln (aus Toluol); F. 192—193°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 56—63. Januar. Chem. Abt. Univ. Edgbaston Birmingham.) BLOCH.

E. Hepp, R. Uhlenhuth und Fr. Römer, *Über das Anthraflavon G.* (Vgl. auch das folgende Ref.) Das *Anthraflavon*, das nach dem DRP. 199756 (C. 1908. II. 460 vgl. auch BOHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1001; C. 1910. I. 1996) bei der Einw. von Alkalihydrat, bezw. alkoh. KOH oder Alkali und Alkaliacetat auf 2-Methylantrachinon oder seine in der Seitenkette halogensubstituierten Derivate, nach ausländischen Patenten auch bei der Einw. von PbO oder auch aus  $\omega$ -Dihalogenmethylantrachinonen und Kalkmilch entsteht, hat nach dem angeführten Patent die Zus.  $C_{30}H_{14}O_4$  und ist als 1,2,5,6-Diphthaloylanthracen (s. Formel II. im folgenden Ref.) aufzufassen. Bei dem Nacharbeiten des Verf. hat sich gezeigt, daß neben dem Farbstoff größere Mengen Anthrachinon-2-carbonsäure gebildet werden; es kann daher angenommen werden, daß der bei obigem Prozeß zunächst zu erwartende Anthrachinon-2-aldehyd im Entstehungszustand in die entsprechende S. und Phthaloylbenzylalkohol,  $C_{14}H_7O_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ , übergeht, und daß der Farbstoff letzterem seine Entstehung verdankt. Das *Anthraflavon* hätte demnach die Zus.  $C_{36}H_{16}O_4$  und wäre als *Diphthaloylstilben* (Formel III. im folgenden Ref.) zu bezeichnen. Das erwähnte Darstellungsverf. mittels PbO würde dann der bekannten Überführung von Toluol in Stilben entsprechen. Die Annahme der Vf. wird durch den Vers. bestätigt. Das als Ausgangsmaterial dienende  $\omega$ -Dibrom-2-methylantrachinon wird nach dem Verf. von O. FISCHER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 561; C. 1909. II. 445) durch Erhitzen von 2-Methylantrachinon mit überschüssigem Br unter Druck auf 140° oder durch Eintragen von Br in eine 160° h. Lsg. von Methylantrachinon in Nitrobenzol erhalten. Kocht man eine Nitrobenzollsg. der Dibromverb. 3 Stdn. mit Kupferpulver, so entsteht das *Anthraflavon*. Auffallend leicht gelingt die Überführung des Dibrommethylantrachinons in den Farbstoff durch Kochen mit NaJ in Acetonlsg. Das Verf. gestattet auch die Darst. von substituierten Anthraflavonen. So verläuft die Darst. des 1,1'-Dichloranthraflavons nach dem Schema: 1-Chlor-2-methylantrachinon  $\rightarrow$  1-Chlor- $\omega$ -dibrom-2-methylantrachinon  $\rightarrow$  1,1'-Dichloranthraflavon. — 1-Chlor-2-methylantrachinon,  $C_{18}H_9O_2Cl$ . Man führt das 1-Nitro-2-methylantrachinon in die 2-Methylantrachinon-1-sulfosäure über u. setzt diese mit  $NaClO_2 + HCl$  um. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 171°. — 1-Chlor- $\omega$ -dibrom-2-methylantrachinon,  $C_{18}H_7O_2Cl_2Br_2$ . Aus der ebenbeschriebenen Verb. in Nitrobenzol mittels Br. Gelbe Blättchen aus Eg., F. 176°. — 1,1'-Dichloranthraflavon, 3,4,3',4'-Diphthaloyl-2,2'-dichlorstilben,  $C_{30}H_{14}O_4Cl_2$ . Aus dem Dibrom-

derivat mittels NaJ in Aceton. Gelbes Krystallpulver, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit rotvioletter Farbe; die Küpe ist rotbraun gefärbt; die daraus erhaltenen Färbungen gleichen denen des Anthraflavons. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 709—12. 8/3. [20/2.] Höchst a. M.)  
SCHMIDT.

Fritz Ullmann und Karl Ludwig Klingenberg, *Untersuchungen über 2-Methylantrachinon*. Der Anthrachinon-2-aldehyd (I.) wird durch Oxydation des 2-Methylantrachinons nach dem Verf. von THIELE und WINTER (LIEBIGS Ann. 311. 353; C. 1900. II. 376) erhalten. Diese Methode ist für die schnelle Darst. kleiner Mengen gut geeignet. Bessere Ausbeuten werden erzielt, wenn man das Methylantrachinon in das  $\omega$ -Dibrommethyl-2-antrachinon verwandelt, und dieses mit konz.  $H_2SO_4$  in den Aldehyd überführt. Bei der Kondensation mit Dimethylanilin gibt der Aldehyd das 2-Antrachinonyl-[tetramethyldiaminodiphenyl]-methan, das auch aus  $\omega$ -Dibrommethylanthrachinon und Dimethylanilin in Ggw. von  $ZnCl_2$  entsteht. Erhitzt dagegen die Dibromverb. mit Dimethylanilin oder besser mit Diäthylanilin rasch auf höhere Temp., so bildet sich das Anthraflavon, dem nach DRP. 199 756 (C. 1908. II. 460) die Konstitution II. zukommen soll. Wie die Vff. in Übereinstimmung mit den Höchster Farbwerken (Patentanmeldung F. 28 692 IV/22b. vgl. auch vorstehendes Ref.) gefunden haben, entsteht der gleiche Farbstoff bei der Einw. von Naturkupfer auf Dibrommethylanthrachinon in Nitrobenzol. Da er sich durch Chromsäure in Salpetersäurelsg. zu Anthrachinon-2-carbonsäure oxydieren läßt und mit Br in Nitrobenzol ohne HBr-Entw. ein Dibromderivat von der Formel  $C_{14}H_7O_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_{14}H_7O_3$  liefert, das beim Kochen mit Diäthylanilin den Farbstoff zurückliefert, so kommt ihm die Formel III. zu. — Beim Er-



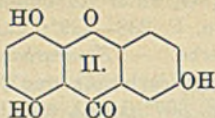
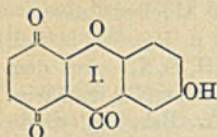
hitzen des Dibrommethylanthrachinons auf  $240-250^\circ$  entsteht das 2,2-Dianthrachinonylacetylendibromid,  $C_{14}H_7O_3 \cdot CBr : CBr \cdot C_{14}H_7O_3$ , das mit Diäthylanilin oder Alkaliphenolat das 2,2-Dianthrachinonylacetylen liefert.

$\omega$ -Dibrommethyl-2-antrachinon,  $C_{14}H_7O_3 \cdot CHBr_2$  (O. FISCHER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 79. 561; C. 1909. II. 445; ISLER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 287; C. 1909. II. 1873). Beim Zutropfen von 38,4 g Br zu einer  $145^\circ$  h. Lsg. von Methylantrachinon in Nitrobenzol. Aussentemp. anfangs  $145-150^\circ$ , schließlich  $160^\circ$ . Blättchen aus Toluol, F.  $228-229^\circ$  (korr.); unl. in Ä. und Lg., swl. in h. A., l. in h. Bzl. u. Eg. mit gelber Farbe. — 2-Antrachinonaldehyd (I.). Aus dem Dibrommethylanthrachinon mittels konz.  $H_2SO_4$  bei  $125-130^\circ$  (vgl. DRP. 174 984; C. 1906. II. 1371) oder bei der Oxydation des Methylantrachinon in Eg. mittels  $CrO_3$  in Essigsäure in Ggw. von Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  in Form seines Diacetats, das man durch Kochen mit roher HCl verseift. Schwach gelbliche Blättchen oder Nadeln aus Eg., F.  $188-189^\circ$  (korr.), swl. in Ä., Lg. und k. A., zwl. in Bzl. und Eg., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe; wird durch  $CrO_3$  in essigsaurer Lsg. zu Anthrachinoncarbonsäure oxydiert. Löst sich leicht in h. Natriumbisulfatlsg. — Phenylhydrazon,  $C_{21}H_{14}O_2N_2$ . Aus dem Aldehyd u. Phenylhydrazin in Essigsäure.

Rotviolette Nadeln aus Eg., F. 242° (korr.), swl. in Lg., Ä. und A. in der Siedehitze, ll. in h. Bzl. und Eg. mit oranger Farbe; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelbgrüner Farbe. Wird beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  unter Rückbildung des Aldehyds zers. — *Oxim*,  $C_{16}H_9O_2N$ . Strohgelbe Nadeln, F. 238—239°; unl. in Ä. u. Lg., wl. in Bzl. und A., l. in sd. Eg. mit gelber Farbe. — *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{11}O_3N_2$ . Aus dem Aldehyd in Eg. mittels salzsauren Semicarbazids und Na-Acetat in 50%<sub>ig</sub>. Essigsäure. Krystalle aus Nitrobenzol, F. 397° (korr.), unl. in A., Ä., Bzl., Lg., wl. in h. Eg. mit gelber Farbe; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit rötlichgelber Farbe. — *Bisulfitverb.*,  $C_{15}H_9O_3 + NaHSO_3$ . Fast farblose Krystalle, wl. in k. W., l. in sd. A. — *Azin*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_{14}H_7O_2$ . Aus dem Aldehyd in Essigsäure mittels Hydranzhydrat. Hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 410°, unl. in Bzl., A., Ä., Eg., wl. in h. Nitrobenzol mit gelber Farbe. — *2-Anthrachinonyl-[tetramethyldiaminodiphenyl]methan*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Aus dem Aldehyd oder  $\omega$ -Dibrommethylanthrachinon, Dimethylanilin und  $ZnCl_2$  auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus Bzl. + A., F. 240—241° (korr.), unl. in A., Ä., Lg., ll. in h. Bzl. u. Eg. mit gelb-roter Farbe; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. — *2,2-Dianthrachinonyläthylen, Anthraflavon (III.)*. Beim Erhitzen von  $\omega$ -Dibrommethylanthrachinon mit Nitrobenzol und Naturkupfer C oder mit Diäthylanilin. Gelbe Nadeln, schm. nicht bis 430°; meist unl. oder swl., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit rotvioletter Farbe. Gibt mit Hydrosulfit und NaOH eine rote Küpe, aus der Baumwolle in rotbraunen Tönen angefärbt wird; beim Verhängen an der Luft schlägt die Farbe in ein intensives Gelb um. Beim Kochen mit Natriumbichromat und  $HNO_3$  gibt das Anthraflavon die Anthrachinon-2-carbonsäure. — *Symm. 2,2-Dibromanthrachinonyläthylen dibromid*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_{14}H_7O_2$ . Aus Dianthrachinonyläthylen in sd. Nitrobenzol mittels Br. Schwach gelbgrüne Krystalle; schm. oberhalb 400°; wl. in h. Nitrobenzol mit gelber Farbe, sonst unl., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe; gibt beim Kochen mit Diäthylanilin quantitativ das Anthraflavon. — *Symm. 2,2-Dianthrachinonylacetylendibromid*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot CBr \cdot CBr \cdot C_{14}H_7O_2$ . Beim Erhitzen von  $\omega$ -Dibrommethylanthrachinon auf 240°. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 360°, unl. in A., Ä., Bzl., Lg., Eg., wl. in h. Pyridin mit gelblichgrüner Farbe; ll. in h. Nitrobenzol mit gelber Farbe, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelroter Farbe. Gibt mit Hydrosulfit u. NaOH eine rote Küpe, aus der Baumwolle in schmutzig braunroten Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen an der Luft in ein schwaches Gelb übergehen. — *2,2-Dianthrachinonylacetylen, 2,2-Diphthaloyltolan*,  $C_{14}H_7O_2 \cdot C:C \cdot C_{14}H_7O_2$ . Beim Kochen von Dianthrachinonylacetylendibromid mit Diäthylanilin oder mit Alkaliphenolat in Ggw. von überschüssigem Phenol. Gelbe Blättchen, F. 350—353°, unl. in A., Ä., Lg., wl. in h. Eg., ll. in w. Nitrobenzol. Die rote Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird beim Erwärmen heller und färbt sich braungelb. Beim Verküpen mit Hydrosulfit erhält man eine rote Küpe, aus der Baumwolle mißfarbig weinrot angefärbt wird; beim Verhängen schlägt die Farbe in ein schwaches, etwas grünstichiges Gelb um. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Ggw. von  $HNO_3$  quantitativ die Anthrachinon-2-carbonsäure und bei der Bromierung das Dianthrachinonylacetylendibromid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 712—25. 8/3. [21/2.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) SCHEMIDT.

M. Nierenstein, *Beitrag zur Kenntnis der Anthocyanine. III. Über ein anthocyaninartiges Oxydationsprodukt des Euxanthons*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 499; C. 1912. I. 1119.) *2-Oxy-[5,8-chinoxanthon]*,  $C_{15}H_9O_5$  (I.). B. aus 5 g Euxanthin, das man aus Indischgelb durch Behandeln mit HCl und  $NH_3$  gewinnt, in 150 ccm Eg. mit 10 g Chromsäure in 200 ccm Eg. unter starker Kühlung; rotes, amorphes Pulver; der aus Alkali mit verd.  $H_2SO_4$  frisch gefällte Nd. bildet aus viel Amylalkohol tief rot gefärbte Nadeln, schm. nicht unter 360°; l. in Alkali mit

blauer und in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. Gibt beim Nitrieren mittels verd.  $HNO_3$  auf dem Wasserbade *Styphninsäure*,  $C_6H_3O_3N_3$ , Nadeln, aus verd. A., F. 172



bis 173°. — *2,5,8-Trioxycanthon*,  $C_{13}H_8O_6 + 2H_2O$ , B. aus 2-Oxy-5,8-chinoxanthon in Essigsäureanhydrid mit Zn-Staub bei Siedetemp. und Hydrolyse mit verd.  $H_2SO_4$ ; hellgelbe Nadeln, aus

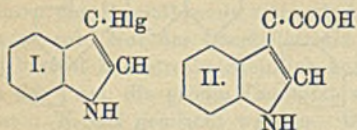
verd. A., verliert bei 160° 2 Mol. W., schm. bei 328–330° unter Zers.; kaum l. in W., ll. in A., unl. in Aceton, Pyridin und Amylalkohol; l. in Alkali mit gelber, in konz.  $H_2SO_4$  mit brauner Farbe; gibt mit Natriumamalgam ähnlich dem isomeren Gentisein eine blutrote Färbung. Die alkoh. Lsg. färbt auf gebeizte Baumwolle: auf Chrom gelb, Tonerde grüngelb, Zinn orange, Eisen schwarz. — *2,5,8-Triacetylcyanthon*,  $C_{15}H_{14}O_8$ , schwach gelbe Nadeln, aus A., F. 226–230°, beginnt bei 205 bis 210° zu sintern. — *2,5,8-Trimethoxycanthon*,  $C_{16}H_{14}O_8$ , B. aus Trioxycanthon in Ä. mit Diazomethan im Überschuß; schwach gelbe Nadeln, aus A., F. 194–195°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 649–50. 8/3. Bristol. Biochem. Univ.-Lab.) BUSCH.

**B. Weißgerber**, *Zur Kenntnis des Indols*. Es gelingt nur in den seltensten Fällen, einen eindeutigen u. glatten Verlauf chemischer Einww. auf *Indol* herbeizuführen; wegen des labilen Zustandes der H-Atome des Pyrrolkerns verlaufen mehrere Rkk. in verschiedenem Sinne nebeneinander. Durch Substituierung des Imidwasserstoffs gelingt es, die Rk. einfacher zu gestalten. Das *N-Indolbenzoat* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3523; C. 1911. I. 229) kann Rkk. unterworfen werden, die beim freien Indol nicht gelingen. — Halogensubstitutionsprodd. des Indols (gemeinschaftlich mit A. Klemm). N-Indolbenzoat läßt sich mit Leichtigkeit und in glatt verlaufender Rk. durch Einführung von Brom oder Chlor in Monosubstitutionsprodd. überführen, welche das Halogen im Pyrrolkern enthalten und bei der Verseifung in Halogenindole übergehen. — *Monobromindolbenzoat*,  $C_{15}H_{10}ONBr$ , durch Einw. von Br auf die  $CS_2$ -Lsg. des Benzoats; schwach gefärbtes, bald erstarrendes Öl; derbe Tafeln aus A.; F. 97–98°; ll. in Ä., Bzl., Eg., schwerer in k. A. und Petrolbenzin. Ausbeute 82% vom Ausgangsmaterial. Die Verseifung zum Bromindol kann auf verschiedene Weise, selbst durch schwach alkal. wirkende Mittel ( $NH_3$ ) bewirkt werden. Zweckmäßig behandelt man in h. A. mit Na-Alkoholat, setzt W. hinzu, kocht und fällt mit viel W. Die zuerst ausfallenden, schwach rötlichen Blättchen können durch verlustreiches Umkrystallisieren aus verd. A. gereinigt werden.

*Monobromindol*,  $C_8H_6NBr$ , silberglänzende Blättchen; sll. in allen Mitteln mit Ausnahme von Petrolbenzin und W.; besitzt (noch weit mehr als Indol) starken Fäkalgeruch. Bei 67° tritt unter Ausstoßung gelber Dämpfe und Hinterlassung kohligter Massen unter Verpuffung Zers. ein. Bei größeren Mengen, deren Zers. sich auch bei der Berührung mit einem erhitzten Gegenstand spontan durch die ganze M. fortpflanzt, erinnert das Verhalten an das eines schwachen Explosivstoffes. Bromindol ist, unrein oder feucht, nur wenig beständig und zerfällt schnell in stark gefärbte, schmierige Prodd. Das Br ist fest gebunden; es ist durch Alkalien nicht zu entfernen.  $Ag_2O$  scheint chemisch zu verändern, vermag aber gleichfalls das Br nicht herauszunehmen. Mit  $CH_3MgJ$  entsteht eine in Ä. unl. Doppelverb., die mit W. das Ausgangsmaterial zurückliefert. — Bezüglich der Konstitution dieses Bromindols ist kein Zweifel, daß das Halogen im Pyrrolkern haftet, und zwar an einem der beiden C-Atome. Hierfür spricht der Umstand, daß das Benzoat bei der Oxydation in Benzoylanthranilsäure übergeht; ferner liefert das Bromindol mit verd. Mineralsäuren mit der größten Leichtigkeit  $\alpha$ -Oxindol.



Wegen seiner weitgehenden Ähnlichkeit mit dem  $\beta$ -Jodindol (F. 72°) von PAULY, GUNDERMANN dürfte auch dem Bromindol die  $\beta$ -Konstitution zugeschrieben werden. Das Jodindol liefert mit verd. Mineralsäure gleichfalls  $\alpha$ -Oxindol. Damit dürfte der Auffassung des *Chlorindols* (F. 91, bezw. 94°) von MAZZARA, BORGIO (C. 1906. I. 854) als  $\alpha$ -Verb. die Hauptstütze entzogen sein. Den genannten Halogenindolen kommt wahrscheinlich Konstitution I. zu. — *Chlorindolbenzoat*,  $C_{15}H_{10}ONCl$ , Darst. wie beim Bromderivat; farblose Prismen aus A.; F. 97—99°. Die Ausbeute ist qualitativ wie quantitativ abhängig von der Menge des eingeleiteten Chlors, welches zwar in einem geringen Überschuß zugeführt werden kann, bei weiterer Einw. indessen Anlaß zur B. höherschm. Prodd. gibt. Entspricht chemisch und in bezug auf Löslichkeit dem Bromderivat. — Liefert



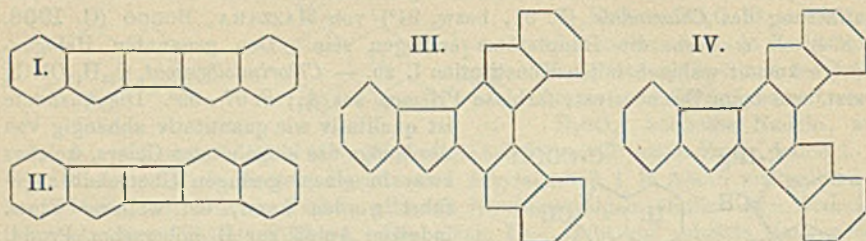
beim Kochen mit Na-Alkoholatlsg. Chlorindol,  $C_8H_8NCl$ , silberglänzende Blättchen von intensivem Fäkalgeruch aus verd. A. oder PAe.; F. 94—95°; bei 96—97° erfolgt völlige Zers. unter starker Gasentw., doch verläuft dieser Zerfall nicht ganz so stürmisch wie beim Bromindol. Ist identisch mit dem von MAZZARA, BORGIO (s. o.) beschriebenen Körper, der nicht als  $\alpha$ -, sondern als  $\beta$ -Verb. zu betrachten ist.

Aufspaltung des Indols (gemeinschaftlich mit O. Herz). Oxydiert man N-Indolbenzoat mit  $KMnO_4$  in Aceton, so entsteht Benzoylanthranilsäure; weiße Nadelchen; F. 178—179°. — Indigo aus Indol (gemeinschaftlich mit F. Kraft). Leitet man in eine durch überschüssiges Alkali stark alkal. gemachte Lsg. des Na- oder K-Salzes der  $\beta$ -Indolcarbonsäure (II.) in W. einen Strom ozonisierter Luft, so erfolgt Ausscheidung eines blauen, an Menge schnell zunehmenden Nd., welcher aus reinem Indigo besteht. Es genügt, den feinpulverigen Nd. abzusaugen, auszuwaschen und zu trocknen, um ein von Nebenprodd. freies Präparat des Farbstoffs, welches Baumwolle aus der Küpe in klaren, kräftigen Tönen anfärbt, zu erhalten. Als Nebenprod. entsteht in fast gleicher Menge Anthranilsäure. Als günstig hat sich der Zusatz von Aceton, welches katalytisch zu wirken scheint, erwiesen. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen erhält man eine Ausbeute von 38% der Theorie an reinem Indigo. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 651—59. 8/3. [11/2.] Duisburg-Meiderich. Lab. d. Ges. für Teerverwertung.) JOST.

K. Keller, *Über polymere Indole*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3524; C. 1911. I. 229.) Bei der Dest. größerer Mengen nahezu reinen Indols ergibt sich ein hochsd. Rückstand, welcher in der Hauptsache aus einem Polymeren des Indols, und zwar aus *Triindol* besteht. Man gewinnt das Prod. aus dem Rückstand mehrerer Destillationen durch Behandlung mit A. oder Bzl., in welchen Lösungsmitteln das noch beigemengte Indol spielend ll. ist, während das Triindol in wenig ausgeprägten, weißen Krystallen vom F. 167° erhalten wird. Auch durch Behandlung von Indol mit einer ziemlich konz., wss. Phosphorsäurelsg. in der Wärme läßt sich das Triindol gewinnen. — Bei der Vakuumdest. zerfällt das Triindol quantitativ in Indol; mit Acetanhydrid bildet es unter Selbsterwärmung *Monoacetyltriindol*, das auch beim Acetylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht. Benzoylieren führt zur *Monobenzoylverb.* Derivate des Triindols mit mehr als einem Säureradikal konnten nicht erhalten werden. — Das Benzoyltriindol zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Indol und *Benzoyldiindol*. Auffällig ist das Verhalten der Acylindole gegen Verseifungsmittel; sie lassen sich weder durch saure, noch alkalische Mittel spalten. Trotzdem dürften diese Verb. als N-Acyle aufzufassen sein.

Unter Zugrundelegung der für die polymeren Verb. von Cyclopentadien, Inden  
XVII. 1.

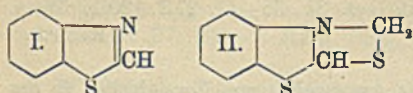
u. Pyrrol angenommenen Formeln kämen für das Diindol I., II., für Triindol III., IV. in Frage. Formel III. würde manche Eigentümlichkeiten erklären; besonders



spricht für III. die Tatsache, daß auf gewöhnlichem Wege nur eine Acylgruppe in das Mol. einzuführen ist. Dies erfordert geradezu den as. Bau des letzteren, da nicht einzusehen ist, warum von den völlig gleichwertigen NH-Gruppen der Formel III. nur eine einzige der Acylierung zugänglich sein soll. Auch die schwierige Spaltung läßt sich kaum anders als sterisch erklären. — Erhitzt man Indol in Bzl. mit Soda und Benzoylchlorid unter Durchleiten eines schwachen HCl-Stroms, so entsteht Benzoyltriindol (90% vom Gewicht des Indols). — Durch Einw. von HCl auf Indol in Bzl.-Lsg. bildet sich das salzsaure Salz des Indols von der Zus.  $(C_8H_7N)_3HCl$ . Die dem Salze zugrunde liegende Base, welche vermutlich das freie Diindol darstellt, ließ sich aus diesem Hydrochlorid nicht in reinem Zustande darstellen.

Triindol,  $(C_8H_7N)_3$ , weißes Pulver aus Bzl.; enthält wechselnde Mengen (bis zu 6%) Krystallbenzol. Durch Schmelzen dieses Pulvers auf dem Wasserbade u. nachfolgendes Umkrystallisieren aus A. erhält man rein weiße, zu Krusten vereinigte Kryställchen; F. 167°; l. in A., Eg., Essigester, Chlf., Bzl.; wl. in Ä.; unl. in Bzn. Zerfällt beim Erhitzen auf 240° quantitativ in Indol. — Monoacetyltriindol,  $C_{30}H_{23}ON_3$ , weiße, glänzende Blättchen aus A.; F. 202°; ll. in Eg.; zwl. in A.; swl. in Ä.; unl. in Bzl. u. Bzn. Verseifungsverss. mit sd. Sodalg., NaOH, 10%ig. HCl, alkoh. KOH und NaOH waren ohne Erfolg. — Monobenzoyltriindol,  $C_{31}H_{25}ON_3$ , durch Kochen von Triindol in Bzl. mit Soda u. Benzoylchlorid; beim Durchleiten eines schwachen HCl-Stroms durch die sd. Lsg. von Indol in Bzl. + Soda und Benzoylchlorid; Krystalle aus A.; F. 207°; ll. in Essigester, schwerer in A.; swl. in Bzl.; unl. in Bzn. und Ä. — Monobenzoyldiindol,  $C_{23}H_{13}ON_2$ , durch Dest. von Benzoyltriindol im Vakuum; bei 140–145° destilliert Indol über; kleine, flache Nadelchen aus sd. A.; F. 193°; zwl. in A., leichter in Essigester; swl. in Bzl.; unl. in Bzn. u. Ä. Läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren. Die Benzoylgruppe konnte weder durch Kochen mit sd. verd. SS., noch mit Alkalien abgespalten werden. Beim Kochen mit alkoh. HCl erfolgt weitgehender Zerfall. — Salzsaures Salz des Indols,  $(C_8H_7N)_2HCl$ ; man leitet in eine benzolische Lsg. von Indol unter Luftabschluß HCl bis zur Sättigung ein; rein weißes Pulver; an der Luft sehr beständig; ll. in A. Die Lsg. reagiert sauer und gibt mit W. keine Fällung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 726–33. 8/3. [11/2.] Duisburg-Meiderich. Wiss. Lab. d. Ges. für Teerverwertung.) JOST.

W. Döhle und B. Rassow, *Ein gelatinöses Quecksilbersalz einer organischen Sulfosäure*. Die Vf. studierten die *Einw. rauchender Schwefelsäure* auf die beiden beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Schwefel entstehenden Basen, das *Benzothiazol* (I.), sowie das *Benzothiazolmethensulfid* (II.). Die Sulfosäuren des Benzo-



thiazols, deren drei isoliert wurden, verhalten sich ganz wie aromatische Sulfosäuren, haben keinen F., krystallisieren gut und sind starke SS. — *Benzothiazolmethensulfid* läßt sich viel schwerer sul-

fonieren als Benzolthiazol, und es bildet sich, auch bei höherer Temp., nur eine *Sulfosäure*  $C_8H_6NS_2 \cdot SO_3H$ . Diese Sulfosäure ist einbasisch, sl. in W., stark hygroskopisch, unl. in organischen Lösungsmitteln; im Gegensatz zu den Sulfosäuren des Benzothiazols zeigt sie einen F.; ihre Salze sind beständig u. krystallisieren gut. Nur das *Quecksilbersalz* bildet eine steife Gallerte. Die gallertbildende M. besteht höchstwahrscheinlich aus dem normalen Quecksilbersalz  $(C_8H_6O_3NS_2)_2Hg$ , da das Prod. die größte Viscosität zeigt, wenn die äquivalenten Mengen von Sublimat u. K-Salz gemischt werden. Das normale, gelatinöse Quecksilbersalz wandelt sich nach kürzerer oder längerer Zeit in ein *basisches Salz*  $(C_8H_6O_3NS_2)_2Hg \cdot HgO$  um, welches krystallinisch und wl. in W. ist. Die Umwandlung wird besonders durch geringe Konzentration der Lsg., durch Überschuß einer der beiden Komponenten in verd. Lsg. ( $\frac{1}{100}$ -n.,  $\frac{1}{60}$ -n.), durch Überschuß von Sublimat in konzentrierter Lsg. ( $\frac{1}{10}$ -n.,  $\frac{1}{6}$ -n.) und durch Hitze befördert. — Das Filtrat des aus h. W. umkrystallisierten basischen Salzes bildete eine bläulichweiße, gelb opaleszierende Fl., welche sich ultramikroskopisch wie ein ähnlich einer Mastixlsg. aussehendes Suspensoid verhielt.

Kurz nach dem Zusammen gießen der Lsgg. der Komponenten war die Viscosität geringer, als einige Zeit danach. Die meisten Elektrolyte, in geringer Menge angewandt, vergrößerten die Viscosität. Dagegen führte — analog dem Verhalten von Gelatinelsgg. — der Zusatz von KJ zu leichtfl. Prodd.; eine visköse Quecksilbersalzlsg. verflüssigt sich wie Gelatine sofort bei Zusatz von Jodkaliumlsg. Bemerkenswert ist, daß schon außerordentlich verd. Lsgg. (noch 0,72% ige) zu gelatinieren in stande sind. Die besonders steile Konzentrationsfunktion ist charakteristisch für emulsoide Kolloide; auch der ultramikroskopische Befund zeigt das typische Bild von solchen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 71—74. Febr. 1913. [7/7. 1912.] Technol. Abt. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) BLOCH.

F. Carlo Palazzo und G. Marogna, *Über einige Acylderivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminopyridins*. (Gazz. chim. ital. 43. I. 44—50. — C. 1913. I. 171—72.) CZENSNY.

## Physiologische Chemie.

Fritz Quade, *Die Logik im Elementaufbau der Zelle*. Vf. zeigt, daß die Auswahl der Elemente, die an dem Aufbau der lebenden Zelle beteiligt sind, von gewissen spezifischen Eigenschaften abhängt. In folgerichtiger Weise sind in der Zelle gerade die Elemente vereint, die ihrem chemischen Charakter nach den Anforderungen eines lebenden Organismus am besten gerecht werden. (Prometheus 24. 62—64. 26/10. 76—79. 2/11. 1912. Berlin.) KEMPE.

Johanna Babiy, *Über das angeblich konstante Vorkommen von Jod im Zellkern*. Die Behauptung von JUSTUS, daß jeder Zellkern, auch der pflanzliche, Jod enthalte (VIRCHOWS Arch. 170. 501; C. 1903. I. 405), ließ sich nicht bestätigen. Bei Versuchen mit einer großen Anzahl von Pflanzen gelang es in keinem Falle, nach der Methode von JUSTUS Jod nachzuweisen. Bei dem geringen Jodgehalt der Pflanzen ist auf das Gelingen eines mikrochemischen Nachweises des

Jods kaum zu rechnen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 35—47. 27/2. [20/1.] Wien. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) KEMPE.

**F. Angelico und G. Catalano**, *Über die Anwesenheit von Formaldehyd in den Säften der grünen Pflanzen.* Nach der BAEYERSchen Hypothese über die Assimilation der Pflanzen müßte sich im Saft der grünen Pflanzen Formaldehyd finden, der direkte Beweis ist aber bis jetzt noch nicht erbracht worden. Dieser Nachweis ist den Vf. gelungen durch Anwendung folgender *Farbenrk. auf Formaldehyd* (vgl. auch Gazz. chim. ital. 40. I. 403; C. 1910. I. 2120). Geringe Mengen des aktiven Prinzipes von *Atractylis gummifera* werden mit einigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  übergossen; dabei färbt sich das weiße Glucosid in Berührung mit der  $H_2SO_4$  oberflächlich gelb. Fügt man nun einen Tropfen einer äußerst verd. wss. Formaldehydsg. hinzu, so tritt nach einigen Sekunden an der Berührungsstelle Violettfärbung mit bläulichem Reflex auf, deren Intensität von der relativen Menge des Formaldehyds abhängig ist. Die Rk. ist eine nur dem Formaldehyd zukommende und so empfindlich, daß sich noch 3 Tropfen Formaldehyd auf 1 l W. nachweisen lassen. Zur Rk. diente teils direkt der Saft der ausgepreßten grünen Blätter, teils das Destillat davon. Untersucht wurden *Lupinus albus*, *Securigera coronilla*, *Lathyrus gorgonia*, *Helianthus annuus*, *Mirabilis jalapa*, *Achebia quinata*, *Zea mais*, *Dolichos albiflorus*, *Mesembrianthemum cordifolium*, *Tropaeolum maius* u. *Lavatera Olbia*. Dagegen ließ sich in den Blättern der Pflanzen, die 24 Stdn. im Dunkeln gestanden hatten, Formaldehyd nicht nachweisen. Zu diesen Verss. diente ein Teil der oben erwähnten Pflanzen. Dasselbe negative Resultat ergab die Unters. der Säfte, bezw. Destillate folgender Parasiten: *Psalliota campestris*, *Clytocybe sp.* und *Coprinus sp.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 38—43. 30/1. 1913. [Oktober 1912.] Palermo. Pharm. und Bot. Inst. der Kgl. Univ.) CZENSNY.

**Marc Bridel**, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin, Gentianose und Saccharose in den frischen Wurzeln des getüpfelten Enzians.* (Vgl. S. 546.) Aus den frischen Wurzeln der *Gentiana punctata* L. konnte Vf. in gleicher Weise wie bei der *Gentiana Asclepiadea* L. Gentiopikrin, Gentianose und Saccharose isolieren. Die bei der biochemischen Unters. der Wurzel erhaltenen Resultate, insbesondere die erhöhten Enzymzahlen, finden in gleicher Weise ihre Erklärung durch die nachgewiesene Ggw. dieser Verbb. und die wahrscheinliche Anwesenheit eines neuen Zuckers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 627—29. [24/2.\*]) DÜSTERBEHN.

**Marc Bridel**, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin, Gentianose und Saccharose in der frischen Wurzel des asclepiablätterigen Enzians.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 241—45. 1/3. — C. 1913. I. 546.) DÜSTERBEHN.

**J. Urban**, *Zusammensetzung von Rüben im trockenen Jahre 1911 und die Wirkung späterer Regen auf dieselbe.* (Vf., Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 57; C. 1912. II. 2115.) Die Analyse der vertrockneten, im September dem Boden entnommenen Rüben zeigte, daß die Rübe trotz des vergilbten u. welken Krautes nicht ausgereift war, erkenntlich an der großen Menge Gesamt-N, insbesondere Eiweiß-N, der großen Menge Alkalien und dem verhältnismäßig geringen Kalkgehalt. Bei nachträglichen Regenfällen kann eine solche vertrocknete Rübenpflanze nicht sogleich Nährstoffe aus dem Boden aufnehmen, sondern muß erst neue Haarwurzeln bilden. Die Zuckerbildungsfähigkeit des neu gebildeten Krautes war im September gering; 0,62 g Zucker für den Tag auf 100 g Trockensubstanz gegen 1,82 g im September normaler Sommer. In der bei anhaltend trockenem Wetter aufgewachsenen Rübenpflanze sind bedeutende Mengen Nichteiweiß-N aufgespeichert, von dem sich bei

nachfolgender Regenzeit ein großer Teil in Eiweiß-N umwandelt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 303—8. März. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

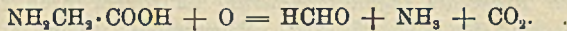
W. Straub, *Bemerkungen zu der Untersuchung von Dr. Hermann Friedrich Grünwald: Zur Frage der Digitalissspeicherung im Herzen* (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 68. 231; C. 1912. II. 372). Polemisches. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 139—41. 24/1. Freiburg i. B.) GUGGENHEIM.

G. Grund, *Zur chemischen Pathologie des Muskels. 2. Mitteilung. Der Einfluß der Inaktivitätsatrophie auf die Stickstoff- und Phosphorverteilung im Muskel.* Die gleichen Veränderungen der chemischen Zus. (Ansteigen des Verhältnisses Eiweiß-P : Gesamt-P), wie sie nach Durchschneidung der Nerven (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 293; C. 1912. I. 1847) auftreten, lassen sich durch Inaktivierung der Muskeln (des Musc. vasti nach Amputation des Beines) hervorrufen. Die Übereinstimmung der Effekte bei Inaktivitätsatrophie und Nervendurchschneidung, wie sie anatomisch durch JAMIN erwiesen worden war, zeigte sich also auch in chemischer Hinsicht. Die Inaktivitätsatrophie u. die durch Abtrennung des Muskels vom Nerven eintretende Atrophie sind daher chemisch im wesentlichen dieselben Vorgänge, bedingt durch die beiden Fällen gemeinsame Aufhebung der Muskelfunktion. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 129—38. 24/1. Halle. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Edwin Hauberrisser und Fritz Schönfeld, *Über die Quellung von Bindegewebe.* Nach MARTIN H. FISCHER (Das Ödem, Dresden, THEODOR STEINKOPF, 1910) sollen alle Ödemerscheinungen ihren letzten Grund in Quellung des Gewebematerials haben. Vff. unternehmen es, festzustellen, inwieweit dieses Moment bei der Wasserretention durch Natrium in Frage kommt. Gewogene gleichmäßige Querschnitte vom Nackenband des Rindes wurden in die zu untersuchenden Lsgg. (Ringerlsg., verschiedene Salzlsgg.) gebracht und nach 5-, 21-, 47- und 70-stdg. Stehen bei 37° abermals zur Wägung gebracht. Es gelang auf keine Weise, die Quellung des Nackenbandes zu verhindern; selbst unter Bedingungen, die denen des lebenden Organismus möglichst nachgebildet sind, nimmt es an Gewicht zu. Längs- und Querschnitte quellen in gleicher Weise. Die Quellung ist weitgehend abhängig von der Temp., bei Zimmertemp. viel beträchtlicher als bei 37°. Das Quellungsmaximum und die Quellungsgeschwindigkeit sinken mit steigender Temp. Zusatz von MgO wirkte quellungsvermindernd, ob durch Säurebindung oder Mg-Ionenwrkg., wurde nicht entschieden. Verss. in isotonischen Salzlsgg. von 9,51‰ NaCl, 12,24‰ KCl, 8,82‰ NH<sub>4</sub>Cl, 10,77‰ MgCl<sub>2</sub>, 10,86‰ CaCl<sub>2</sub>, 14,20‰ NaNO<sub>3</sub>, 13,80‰ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 16,6‰ Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ergaben folgende Resultate: Die Quellung des Bindegewebes wird durch isotonische Lsgg. der Chloride einwertiger Kationen (NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl) in gleichem Grade beeinflußt. Die Chloride zweiwertiger Ionen (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) wirken ebenfalls unter sich völlig gleich, jedoch in geringerem Grade als die Chloride der einwertigen Kationen. Die Na-Salze verschiedener Anionen beeinflussen die Quellung in der sog. HOFMEISTERSchen Anionenreihe Phosphat < Sulfat < Chlorid < Nitrat. Nach all dem zeigt sich die Wasserretention durch Na nicht als exceptionelle Eigenschaft des Na-Ions. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 102—28. 24/1. Göttingen. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

R. Chodat, *Neue Untersuchungen über die oxydierenden Fermente.* VI. R. Chodat und K. Schweizer, *Die Tyrosinase ist auch eine Desamidase.* Nachdem früher (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 33. 225; C. 1912. I. 2039) gezeigt worden war, daß allen Aminosäuren, Peptiden, Polypeptiden und l. Proteinen die Blaufärbung

mit Tyrosinase und p-Kresol gemeinsam ist, sucht Vf. nunmehr eine chemische Deutung der Tyrosinasewrkg. zu geben, die er als eine kombinierte oxydierende und desamidierende Wrkg. betrachtet. Dieser Anschauung entsprechend sollte *Glykokoll* durch *Tyrosinase* in folgender Weise abgebaut werden:



Obwohl der Nachweis der bei einer solchen Rk. entstehenden Prodd. infolge ihrer Reaktionsfähigkeit sowohl untereinander, als mit anderen etwa anwesenden Substanzen sehr erschwert sein muß, ist es dennoch gelungen, als Prod. der Einw. von Tyrosinase auf Glykokoll sowohl *Formaldehyd*, als  $\text{NH}_3$  nachzuweisen. Auch bei der typischen p-Kresol-Tyrosinaserk. des Glykokolls entstehen die gleichen Prodd. Ein analoger Vers. mit Alanin ergab ebenfalls Aldehydbildung, und zwar, wie zu erwarten, keinen Formaldehyd. Endlich wird in einer Anmerkung erwähnt, daß neuerdings auch der Nachweis geglückt ist, daß aus *Phenylglykokoll* unter der Einw. von Tyrosinase *Benzaldehyd* gebildet wird. — Vf. diskutiert die Möglichkeit einer allgemeinen physiologischen Rk. von der Art der beim Glykokoll nachgewiesenen, die also in der Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  und der gleichzeitigen B. eines um 1 C-Atom ärmeren Oxydationsprod. besteht. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 140—47. 15/2.)

RIESSER.

**Amilcare Bertolini**, *Über die das Diphtherietoxin entgiftende Wirkung der autolysierenden Leber*. In Übereinstimmung mit früheren Verss. von BARLOCCO (Zentralblatt f. Bacteriol. 58 und 60) wird gefunden, daß autolysierende Leber von Ochsen *Diphtherietoxin* für Meerschweinchen ungiftig macht. Diese Wrkg. beruht offensichtlich einzig u. allein auf der bei der Autolyse eintretenden B. von SS. In der Tat wirkt auch eine Milchsäurelsg. von derselben Acidität, wie sie die wirksame Autolysemischung zeigt, in gleichem Grade entgiftend, während die schützende Wrkg. ausbleibt, wenn man die Rk. ständig neutral hält. Die Leberkatalase ist unwirksam. Verss., mit dem unwirksamen Gemisch von Leberautolysat + Diphtherietoxin Immunität zu erzielen, hatten ein negatives Resultat. (Biochem. Ztschr. 48. 448—58. 28/2. [11/1.] Genua. Kgl. med. Klinik.)

RIESSER.

**C. Lovatt Evans**, *Der Einfluß der Nahrung auf den Amylasegehalt des Speichels*. Unter Anwendung der BERTRANDSchen Methode zur Best. der Maltose (Bull. d. Sciences Pharmacol. 14. 7; C. 1907. I. 763) wurde die *Wirksamkeit des menschlichen Speichels* gegenüber Stärkelösung unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die gefundenen Maltosemengen stehen in direktem Verhältnis zu den vorhandenen Enzymmengen (vgl. EVANS, Journ. of Physiol. 44. 220). Nach einer aus den 3 wichtigen Nährstoffen bestehenden Mahlzeit ist die *Amylasemenge* im Speichel regelmäßig erhöht. Weder Erhöhung der Konzentration des Speichels, noch ein etwaiger wechselnder Gehalt an Salzen, noch endlich eine Änderung der Rk. sind für diese Erscheinung maßgebend, sondern lediglich eine tatsächliche Vermehrung der Enzymmenge. Hierbei spielt die Steigerung der Parotissekretion die Hauptrolle; doch ist auch die enzymatische Wrkg. der übrigen Speichelanteile erhöht. Die Vermehrung der Amylasemenge beginnt 20—30 Min. nach der Mahlzeit, hält 2—3 Stdn. an u. erreicht schließlich ein Maximum. Dann klingt die Aktivität ab, um nach der nächsten Mahlzeit wieder anzusteigen. Fällt eine Mahlzeit aus, so bleibt auch die Speichelwrkg. unverändert. Wurde die Kost nur gekaut, aber nicht geschluckt (Scheinfütterung), so blieb die Vermehrung der Amylasewrkg. aus. Eine nur aus Eiweiß bestehende Nahrung erhöht die Speichelfunktion nicht, während Aufnahme von kohlenhydratreichen Nahrungsstoffen, z. B. von Cakes, sofort von dem typischen Effekt gefolgt ist. Es scheint sich demnach bei der be-

obachteten Amylasevermehrung um eine durch Kohlenhydratverdauungsprodd. herbeigeführte, vom Magen ausgehende Wrkg. zu handeln. (Biochem. Ztschr. 48. 432—47. 28/2. 1913. [21/12. 1912.] London. Physiol. Inst. des Univ. College.)

RIESSER.

**Hans Handovsky** und **Ernst P. Pick**, *Untersuchungen über die pharmakologische Beeinflussbarkeit des peripheren Gefäßtonus des Frosches*. (Vgl. S. 1124.) An dem isolierten LÄWEN-TRENDELENBURG'schen Froschpräparat lassen sich drei verschiedene Typen vasokonstriktorischer Substanzen unterscheiden. 1. Das *Adrenalin*, es bewirkt in Lsgg. von 1:100000 starke Kontraktion, bei kurzdauernder und schwacher Einw. aufhebbar durch Ringerlsg., bei längerer Einw. aufhebbar durch Tyramin, Histamin und durch Wittepepton. 2. Das *Nicotin*, es bewirkt in Lsg. von 1:1000 starke Vasokonstriktion und fibrilläre Zuckungen der Extremitätsmuskulatur, Erscheinungen, die nach 3—5 Min. zurückgehen. Das Präparat zeigt sich dann gegen neue Nicotindurchströmung relativ unwirksam, gegen Adrenalin jedoch in unveränderter Weise wirksam. Vorbehandlung mit Tyramin macht die Gefäße gegen Nicotin nahezu unempfindlich. 3. *BaCl<sub>2</sub>*, verursacht in Lsgg. von 1:100 starke Kontraktionen, welche durch Tyramin, Wittepepton, Ringer nicht aufhebbar sind. Die vasodilatierenden Basen *Tyramin*, *Histamin* und *Wittepepton* rufen an dem mit anderen Substanzen nicht vorbehandelten Gefäßapparat keinerlei nennenswerte Effekte hervor. Nach konstringierenden Substanzen (*Adrenalin*) wirken sie stark dilatierend. Dem Cholin kommt nach Vorbehandlung mit konstringierenden Mitteln (Normalserum, Oxalatplasma) ebenfalls eine vasodilatierende Wrkg. zu. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 89—101. 24/1. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ. Wien.)

GUGGENHEIM.

**A. Durig** und **A. Grau**, *Der Energieumsatz bei der Diathermie*. Die großen Widersprüche in den Angaben über die Wrkg. der Durchströmung des menschlichen Körpers mit Hochfrequenzströmen, vor allem die Angaben, daß Zufuhr von Energie in Form von JOULEScher Wärme Gewichtszunahme bewirken kann, haben die Veranlassung zu den vorliegenden Unterss. gegeben, in denen der *Calorienumsatz bei der Diathermie* gemessen wurde. Die Zuleitung der hochfrequenten Wechselströme geschah, um örtlich zu große Stromdichten zu vermeiden, durch Stanniolektroden, die um die Vorderarme und die Unterschenkel gelegt wurden. Die Best. des Erhaltungsumsatzes erfolgte durch Respirationsverss. Gleichzeitig wurden Temp., Atmung u. Pulsfrequenz registriert. Es wurden bei verschiedenen Versuchspersonen 1,9 Amp. bei 180 Volt 20 Min., u. 1,8 Amp. bei 176 Volt 2½ Stdn. durch den Körper geleitet. Die Energiezufuhr betrug im Maximum während des Vers. 627 Cal., also ⅓, der Wärmemenge, die dem Erhaltungsumsatz der Versuchsperson in 24 Stdn. entspricht, oder das 3—4-fache des Energiebedarfes des ruhenden Körpers während der Durchströmungszeit. Die Wrkgg. waren ausschließliche Wärmewrkgg. Die Körpertemp. war erhöht, die Pulsfrequenz vermehrt, u. starker Schweißausbruch trat ein. Die beobachtete geringfügige Steigerung des Energieumsatzes ist durch die Steigerung der Körpertemp. vollständig erklärt; ein spezifischer Einfluß der Durchströmung auf den Umsatz bestand sicher nicht. Eine Verschiebung der Oxydationsvorgänge wurde auch nicht beobachtet. Außer den Hautgefäßen wurden auch die Nierengefäße erweitert, wie aus einer starken Vermehrung der Harnabsonderung zu schließen war. Die Atemmechanik wurde fast gar nicht verändert; selbst das Minutenvolumen nahm nicht immer mit der Steigerung der Temp. zu. Anhangsweise wird die Wrkg. der Hochfrequenzströme auf Paramäcien an der Hand einiger Verss. dargelegt; auch hier handelt es sich lediglich um eine Wärmewrkg. (Biochem. Ztschr. 48. 480—97. 28/2. [23/1.] Wien. Physiol. Inst. der K. K. Hochsch. f. Bodenkultur.)

RIESSER.

**C. Neuberg und L. Karczag, Über das Verhalten von Lecithin gegenüber Radiumemanation und Thorium X.** (Vgl. v. KNAFFL-LENZ, Ztschr. für Balneologie 5. 403; C. 1912. II. 1984.) Verschiedene Autoren haben die hämolytischen Wrkgg. von Radiumemanation und Thorium X auf eine Lecithinspaltung in den roten Blutkörperchen zurückführen wollen. Die Vf. untersuchten, ob beim Mischen wss. Lecithinemulsionen mit Lsgg. von Radiumemanation und Thorium X eine chemisch nachweisbare Verseifung des Lipoids stattfindet, indem sie den Säuretitler der Gemische sofort und nach Aufbewahrung in Thermostaten bei 37° von Tag zu Tag bestimmten. Die Emanationslg. hatte eine Stärke von 3000 M.-E. pro Liter, die Th X-Präparate wurden in einer Stärke von 60000—910000 M.-E. pro Dosis benutzt. Bei keinem Lecithinpräparat konnte unter dem Einfluß von Ra-Emanation oder Th X eine Zunahme der Acidität konstatiert werden, die wesentlich größer gewesen wäre, als sie bei den Mischungen von Lecithin allein mit W. sich einstellt. In allen Fällen wurde eine bakterielle Zers. des Lecithins vermieden. Auch in Geruch, Konsistenz und Farbe war ein Unterschied zwischen den mit W. oder radioaktiven Substanzen digerierten Lecithinlsgg. nicht zu erkennen. Die zu Anfang erwähnte Hypothese findet durch vorliegende Arbeit also keine Stütze. (Radium in Biologie und Heilkunde 2. 1913. Heft 4. 116—22. Sep. vom Vf.)

BUGGE.

**B. Dalimier, Einwirkung der aromatischen Arsenverbindungen (606 und Neo-Salvarsan) auf das Hämoglobin des Blutes.** Die Wrkg. der beiden Verbb. auf das Hämoglobin des Blutes äußert sich wie folgt. Das Dioxydiaminoarsenobenzol (606) scheint sowohl in vitro, als auch in vivo ohne jede Wrkg. auf das Hämoglobin des Blutes zu sein. Das Neo-Salvarsan hämolysiert dagegen in vitro das Blut in sehr beträchtlichem Maße und reduziert das Oxyhämoglobin. In vivo tritt eine derartige Reduktion durch das Neo-Salvarsan nicht ein, auch ist hier die Hämolysse eine äußerst geringe und vorübergehende. Immerhin könnte die letztere Eigenschaft des Neo-Salvarsans bei gewissen Kranken unangenehme Nebenwrkgg. hervorrufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 629—31. [24/2.\*]) DÜSTERBEHN.

**A. Bickel und Mich. Pawlow, Über den Einfluß einiger Herzmittel auf die Kurve des Elektrokardiogrammes.** (Vgl. Biochem. Ztschr. 45. 462; C. 1912. II. 1936.) Die elektrokardiographische Unters. einiger *Digitalis*- und *Strophantus*präparate, speziell auch des *Digitostrophans* (Gemisch von *Digitalis*- und *Strophantus*extrakt) an Hunden und Kaninchen führt zu dem Ergebnis, daß bei kleineren Dosen die Zacken des Elektrokardiogrammes mitunter vergrößert, bei größeren gewöhnlich verkleinert sind. Herzpause und Herzphase sind stets verlängert. Letzteres gilt auch für die Wrkg. des *Cardiotonins*, einer Mischung der kardiotonisch wirksamen Stoffe der *Convallaria* mit *Coffeinum natrio-benzoicum*; die Zackenhöhe des Elektrokardiogramms wird aber, entsprechend der mildereren Herzwrkg. des Präparates, so gut wie gar nicht beeinflusst. *Tinctura Valeriana* wirkt auf die Form des Elektrokardiogramms überhaupt nicht ein. Vf. weisen darauf hin, daß das elektrokardiographische Verhalten der Herzmittel zur Beurteilung ihrer pharmakologischen Wrkg. und therapeutischen Anwendbarkeit mit Vorteil mit berangezogen werden kann. (Biochem. Ztschr. 48. 459—70. 28/2. [12/1.] Berlin. Experim.-biol. Abt. des Kgl. Pathol. Inst. der Univ.)

RIESSER.

**L. Lewin, Calotropis procera. Eine neues digitalisartig wirkendes Herzmittel.** Vf. gibt nach einer umfassenden botanischen und historischen Beschreibung der *Calotropis*arten eine pharmakologisch chemische Studie dieser Droge. Die physiologisch wirksamen Substanzen sind im Milchsaft der Pflanzen enthalten, in dem sie ohne Fäulnis jahrelang konservierbar sind. Die Milch gerinnt bei längerem Stehen



oder bei Zusatz von A. oder Aceton; sie hat ein spez. Gew. von 1062 u. reagiert alkal. Das weiße, harzartige Gerinnsel wird an der Luft hart. Nach Waschen mit W., A., Aceton erhält man eine weiße, aschenfreie M. von der Zus.  $C_{16}H_{27}O$ . Das harzfreie Serum der Calotropismilch reagiert alkal., gibt beim Kochen koagulierendes Eiweiß. Mit HCl,  $HNO_3$ , Pikrinsäure und mit den Schwermetallsalzen entsteht eine Trübung, mit NaOH ein gelatinöser Nd., mit A.,  $(NH_4)_2SO_4$  oder NaCl Fällung der albumoseartigen Eiweißkörper. Die wirksamen Substanzen finden sich in dem von Harz, Eiweiß und reichlich vorhandenen Sulfaten befreiten Serum. Sie scheiden sich beim Eindampfen unter Entw. eines Kopfschmerz verursachenden, coniinartigen Geruches als schwärzliche, harzartige M. ab. L. in W. und in wss. A. mit grünlicher Fluorescenz. Aus A. + Ä. fällt eine gelbliche, klebrige M. Hygroskopisch, l. in W., neutral reagierend, frei von N. Mit konz.  $H_2SO_4$  Rotfärbung. — Das gleiche, wirksame Prod. wurde durch Abzentrifugierung der Kautschukmassen, Eindampfen des Serums und Extraktion mit A. oder Chlf. erhalten. Auch durch vorhergehendes Pb- oder Barytfällung ließ sich keine weitere Reinigung erzielen.

Die *pharmakologische Wirkung des Calotropissaftes* zeigt sich beim Warm- und beim Kaltblüter in digitalisähnlichen Effekten. 0,02—0,04 g des gereinigten Prinzips töten bei subcutaner Eingabe ein Kaninchen nach ca. 30, ein Meerschweinchen nach 15 Min. Symptome: Systolischer Herzstillstand, Krämpfe, Atemstörungen. Bei Tauben stellt sich Erbrechen ein, bei Fröschen erfolgt durch 1—3 mg systolischer Herzstillstand nach ca. 6 Min. Percutane Applikation verursacht Entzündungen, ins Auge gebracht, ziemlich starke Affektion. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 142—56. 24/1. Berlin. Pharmakol. Lab. von Prof. L. LEWIN.) GUGGENHEIM.

**J. Morgenroth und S. Ginsberg, Hornhautanästhesie durch Chinaalkaloide.**  
*Über die Wirkung der Chinaalkaloide auf die Cornea.* Die von den Vf. untersuchten Verb. schließen sich dem Äthylhydrocuprein an und sind das *Isopropyl-, Isobutyl- u. Isoamylhydrocuprein*. Die Alkaloidlsg. wurde, wie bei den Vers. mit Chinin, Hydrochinin und Äthylhydrocuprein, eine Minute auf die Hornhaut einwirken gelassen. Als „Normalanästhesie“ bezeichnen Vf. die niedrigste wirksame Konzentration, die bei der beschriebenen Versuchsanordnung in allen Einzelvers. eine völlige Anästhesie der Cornea bei  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ -stdg. Dauer hervorbringt. Diese tritt ein durch eine 3%ige Lsg. des Chininchlorhydrats, 1—1,25%ige Lsgg. des Hydrochinin- und Äthylhydrocupreinchlorhydrats. Mit dem Übergang von der Äthyl- zur Propylverb. tritt sprunghaft eine starke Steigerung der anästhesierenden Wrkg., nämlich um das 10-fache, ein; denn vom Isopropylhydrocuprein genügt eine 0,1—0,125%ige Lsg. Hiermit ist für die anästhesierende Wrkg. von Chinaalkaloiden und wohl für die Wrkg. von Lokalanästheticis überhaupt eine neue Größenordnung gewonnen. In letzterer verharrt dann auch die Wrkg. der beiden in der Reihe folgenden Homologen, des Isobutyl- und Isoamylhydrocupreins. Man kann den Grenzwert dieser drei Verb. mit ungefähr 0,1% ansetzen. Das Isoamylhydrocuprein (mit Grenzwerten von 0,08—0,1%) erweist sich mindestens 20 bis 25-mal wirksamer als das Cocain, wobei betont werden muß, daß im Vergleich zu diesem Hydrocuprein zur Erzielung einer Minimalwrkg. beim Cocain eine ganz erheblich höhere Konzentration (0,3—0,4%) nötig ist. Auch beim Cocain werden dann in diesem Bereich ähnliche Schwankungen zu erwarten sein, wie sie ja auch die tägliche Erfahrung beim Menschen zeigt.

Von ganz besonderem theoretischen Interesse ist es, daß hier, durch die engsten chemischen Beziehungen verbunden, in einer u. derselben homologen Reihe Mittel von hervorragender chemotherapeutischer u. anästhesierender Wrkg. enthalten sind. Die Wrkg. gegenüber Pneumokokkeninfektion bleibt beim Übergang zu dem nächst

höheren Homologen im wesentlichen erhalten, in welchem zugleich der unvermittelte Übergang zu den hochwirksamen Anästheticis liegt. Während nun die anästhesierende Wrkg. bis zur Isoamylverb. noch etwas ansteigt, fällt schon beim Übergang zur Isobutylverb. die chemotherapeutische Wrkg. gegenüber den Pneumokokken jäh ab. Es besteht also ein eigenartiger Zusammenhang chemotherapeutischer und anästhesierender Wrkg. oder, um es in EHRLICHs Terminologie auszudrücken, parasitroper und neurotroper Beziehungen in einer homologen Reihe. (Berl. klin. Wchschr. 50. Nr. 8. 22/2. Berlin. Bakteriolog. Abtlg. des Patholog. Inst. der Univ. Sep. von Vf.)  
PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Carl Nenberg, *Über photokatalytische Wirkungen der Pyrmonter Eisenwässer.* Vf. hat früher (vgl. Biochem. Ztschr. 29. 279; C. 1911. I. 56) gefunden, daß geringe Mengen von anorganischen *Eisensalzen* (Ferro-, sowohl wie Ferriverbb.) eine *photokatalytische* Wrkg. auf organische Substanzen ausüben. Eine derartige photokatalytische Wirksamkeit kommt auch den Pyrmonter *Stahlwässern* zu. Es konnte gezeigt werden, daß diese natürlichen Eisenwässer folgende Rkk. photokatalytisch beeinflussen: Umwandlung von *d-Weinsäure* in reduzierende Substanzen, Überführung von *Glycerin* in *Glycerose*, Hydrolyse von *Rohrzucker* u. Abspaltung von Ammoniak aus *d-Alanin*. Die von den Eisenwässern im Licht bewirkten Veränderungen im Sinne vorstehender Rkk. konnten auch quantitativ verfolgt und durch parallele Dunkelverss. außer Zweifel gestellt werden. Daß die photokatalytische Wrkg. der Pyrmonter Wässer im wesentlichen auf das in ihnen enthaltene Eisen zurückzuführen ist, geht daraus hervor, daß diese Wässer nach Ausfällen des Eisens an der Luft und Filtration vom abgeschiedenen Hydroxyd keine oder nur minimale photokatalytische Wrkg. äußern. Unterstützt wird anscheinend die Wrkg. des Eisens durch das neben ihm anwesende Mangan. Durch den Nachweis photokatalytischer Effekte des Eisens ist die Möglichkeit gegeben, die bisher unerklärte biologische Wrkg. der Eisenwässer verständlich zu machen. Das — wahrscheinlich in Ferroform — resorbierte Eisen gelangt mit dem Blutstrom in das Wirkungsbereich des Lichtes, entfaltet dort seine photokatalytische Wirksamkeit und befördert dadurch in günstiger Weise den cellulären und allgemeinen Stoffwechsel. (Ztschr. f. Balneologie, Klimatologie und Kurort-Hygiene. 18 Seiten. Januar 1913. Berlin. Landwirtschaftl. Hochschule. Tierphysiol. Inst. Sep. vom Vf.) BUGGE.

P. Lindner und O. Grouven, *Inwieweit findet eine Beeinflussung der Desinfektionswirkung verschiedener Antiseptica durch gesteigerte Hefemengen statt?* Vf. prüften die Einw. von Formalin, Antiformin, Fluorammonium (alle in 1-, 2- u. 5 $\frac{0}{10}$ ig. Lsgg.) und von Sublimat (1 $\frac{0}{100}$ ig. Lsg.) auf 5 Hefen. Nur in wenigen Fällen gelang es, den Moment festzustellen, in dem die Desinfektionswrkg. keine vollständige mehr war. Meist war die Konzentration des Desinfektionsmittels zu hoch. (Wchschr. f. Brauerei 30. 133—35. 1/3. Berlin. Botan. Lab. d. Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei.)  
KEMPE.

Paul Grosser, *Über den Einfluß des Kochens auf das physikalische Verhalten von Frauenmilch, Kuhmilch und Buttermilch.* Entrahmte Frauenmilch, bzw. Kuhmilch wurde, das eine Mal vor, das andere Mal nach dem Kochen, der Ultrafiltration nach BECHOLD unterworfen; im eiweißfreien Filtrat bestimmte man N, P $_2$ O $_5$ , Ca, sowie die Gefrierpunktserniedrigung. Auf den Gefrierpunkt hatte das Kochen keinen Einfluß. Der Gehalt an P $_2$ O $_5$  und N war nach dem Kochen bei der Kuhmilch kaum, bei der Frauenmilch beträchtlich erniedrigt. Der Ca-Gehalt sank in dem Ultrafiltrat beider Milcharten nach dem Kochen, relativ stärker bei der Frauen-

milch. Für die Buttermilch bleiben alle Werte auch nach dem Kochen unverändert. Hinsichtlich des physikalisch-chemischen Verhaltens ergibt auch das Ultrafiltrationsverfahren Unterschiede bei den beiden Rohmilcharten; es erweist sich nämlich die Menge des nichtkolloidalen Reststickstoffs als größer bei der Frauenmilch, als bei der Kuhmilch, u. sowohl  $P_2O_5$  als Ca sind bei der Frauenmilch zu einem größeren Prozentsatz frei, d. h. nicht kolloidal gebunden. Die Buttermilch steht im Verhalten von  $P_2O_5$  und Ca der Frauenmilch nahe. (Biochem. Ztschr. 48. 427—43. 28/2. [9/1.] Frankfurt a. M. Biochem. Lab. d. kgl. Inst. f. exper. Therapie und Kinderklinik d. städt. Krankenhauses.)  
RIESSER.

Ebren, *Über eine Verfälschung der Milch durch Zusatz von Milchkonserve*. Vf. berichtet über mehrere von ihm in Algier beobachtete Fälle von Milchverfälschung, die auf einer Wässerung der natürlichen Milch und einem Zusatz von kondensierter Milch zu dieser verd. Milch beruhten. Die Größe des Zusatzes von kondensierter Milch läßt sich aus einem Vergleich des Milchzuckergehaltes der letzteren und der verfälschten Milch berechnen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 251—54. 1/3. Briançon.)  
DÜSTERBEHN.

P. C. Mestre, *Untersuchung der Rotweine der Gironde 1911er Ernte*. Die Unters. von 109 verschiedenen Rotweinen der Gironde ergab, daß 80% dieser 1911er Weine hinsichtlich der BLAREZschen Regeln und nahezu 60% bezüglich der HALPHENSchen Zahl anormal sind, d. h. als gewässert gelten müßten. (Ann. des Falsifications 7. 96—106. Februar. Bordeaux.)  
DÜSTERBEHN.

R. T. Mohan, *Die wissenschaftlichen Fortschritte in der Konservenindustrie*. Vf. bespricht zusammenfassend die Verhältnisse u. Arbeitsverf. der Konservenindustrie unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses, den die Erkenntnis über das Wesen u. die Wrkg. der Mikroorganismen auf diese Industrie gehabt hat. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 167—71. 28/2. [16/1.\*].)  
RÜHLE.

Alf. Lendner, *Ilex dumosa, ein Fälschungsmittel für Maté*. Anknüpfend an seine frühere Arbeit (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 265; C. 1912. I. 281) gibt Vf. eine anatomisch-morphologische Beschreibung von *Ilex dumosa*, das sich darin von dem echten Maté, dem Paraguaytee unterscheidet. Außerdem enthält *Ilex dumosa* ebensowenig wie *Ilex caaguazuensis* Kaffein, und es sind aus diesem Grunde beide als Fälschungsmittel für Maté anzusprechen. Die Kaffeinbest. geschah nach BERTRAND u. DEVUYST (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 249; C. 1910. II. 332); danach werden 10 g fein gepulverte Substanz fünfmal mit je 100 cem W. je 10 Min. gekocht, die vereinigten Auszüge mit basischem Bleiacetat in geringem Überschuß gefällt, auf 500 cem aufgefüllt u. filtriert; aus 400 cem Filtrat wird das Pb mittels  $H_2SO_4$  gefällt und abfiltriert. Filtrat und Waschwasser werden im Vakuum auf 30—40 cem eingengt, aus denen das Kaffein mittels Chlf. ausgeschüttelt wird. Paraguaytee enthielt nach diesem Verf. 0,93% brasilianischer Maté 2,16% Kaffein. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 42—45. 31/1. Genf. Bot. Inst. d. Univ.)  
RÜHLE.

Charles H. La Wall, *Was ist Terra alba?* Mit dem Ausdruck Terra alba (oder Weißerde) ist das Gefühl einer weißen, unl. und geschmacklosen, erdigen Substanz verbunden, welche als Füll- und Verbilligungsmittel für Konfekt in der Konfitürenindustrie angewendet wird. Der Vf. weist darauf hin, daß die meisten als autoritativ geltenden Werke diese Substanz überhaupt nicht erwähnen, während sie in den wenigen Büchern, in denen sie erwähnt ist, verschiedenartig definiert wird (als Talk, als Pfeifenton, als Gips, als Kaolin, als eine Verb. von Aluminium-

oxyd mit Kieselsäure u. Magnesia, als aus Gips oder Pflasterstein hergestellt etc.). Danach ist Terra alba als Ausdruck für eine weiße, amorphe, erdige Substanz anzusehen, welche je nach Herst. oder Anwendung in ihrem Wesen verschieden ist und hauptsächlich für Gips als Farbengrund, für Kaolin als Farbfälschung, für gebrannten Alaun und für Magnesia gebraucht wird. (Amer. Journ. Pharm. 85. 49—53. Februar.)

BLOCH.

## Agrikulturrechemie.

**T. Lyttleton Lyon** und **James A. Bizzell**, *Der Einfluß der Vorfrucht auf die Nitrifikation im Boden*. Verss. der Vff., die an der Hand mehrerer Tabellen beschrieben werden, ergaben, daß der Gehalt an Nitraten in bebautem Boden stets erheblich höher war als in unbebautem, einige Jahre ausgeruhtem Boden. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 136—38. Februar 1913. [11/9. 1912.] Ithaca, New York. Dep. of Soil Technolog. der CORNELL-Univ.)

GRIMME.

**B. J. Franke**, *Herstellung und Verwendung von Cyanamid*. Ein zusammenfassender Bericht über den jetzigen Stand der Herst. von Cyanamid, seine Verarbeitung und Anwendung als Dünger, Gebrauch in der chemischen Industrie und Absatzmöglichkeiten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 159—60. Februar 1913. [15/11.\* 1912.] Nashville, Tenn.)

GRIMME.

**A. Stutzer**, *Die Düngefähigkeit des Phonoliths*. Gegenüber GELDMACHER (S. 648) wird darauf verwiesen, daß das Kali der Kaliumsalze, wie bekannt, im Ackerboden bleibt u. nicht, wie z. B. die Natriumsalze, in das Grundwasser geht. Das Kali des Phonoliths ist im übrigen nicht imstande, mit dem Kali der Kaliumsalze in Wettbewerb zu treten. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 136. 28/2. [13/1.] Königsberg. Agrikulturrechem. Inst. d. Univ.)

RÜHLE.

**O. Neumann**, *Die Düngung des Hopfens unter Berücksichtigung der im Neutomischeler Gebiet gegebenen Verhältnisse*. In diesem vor dem Hopfenbauverein zu Neutomischel gehaltenen Vortrag erörtert Vf., in welcher Weise die Düngung dem beträchtlichen Nährstoffbedürfnis der Hopfenpflanze anzupassen ist, und berücksichtigt dabei besonders die S. 1055 besprochenen Verss. (Wchschr. f. Brauerei 30. 116—18. 22/2.)

KEMPE.

**S. J. M. Auld**, *Der Wert der Roßkastanie als Futtermittel*. Die Fütterungsverss. und sonstigen Unterss. ergaben, daß die Früchte der Roßkastanie (*Aesculus Hippocastanum*) hohen Nährwert besitzen; sie werden am geeignetsten nach dem Entfernen der Schalen zerkleinert, zum Entfernen des bitteren Geschmacks mit W. ausgekocht, getrocknet und als Mehl, am besten im Gemisch mit Melasse verfüttert. Die Samenkerne enthalten (%): W. 2,22, Asche 2,86 (davon  $P_2O_5$  29,11), Rohprotein 12,08 (Reinprotein 8,77), Rohfaser 2,13, Fett (Ätherextrakt) 6,26, Kohlenhydrate 74,45 (Zucker 2,51). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 173—74. 28/2. [3/2.\*])

RÜHLE.

**Brayton Howard Ransom** und **Maurice C. Hall**, *Die Wirkung von Wurmmitteln auf Parasiten, die ihren Sitz außerhalb des Verdauungskanalns haben*.  $CS_2$ , Wurmfarn und ein Wurmmittel, dessen Zus. nur teilweise bekannt war, zeigten keine oder nur unbedeutende Wrkg. auf *Thysanosoma actinoides*, einen Ein-

geweidewurm des Schafes. (U. S. Department of Agriculture, Bureau of Animal Industry, Bulletin 153. 1—23. 25/9. 1912. Washington.) KEMPE.

### Analytische Chemie.

R. Gaze, *Über die alkoholische Kalilauge*. Vergleichende Haltbarkeitsbest. mit alkoh. KOH nach der Vorschrift des Vf. (vergl. Apoth.-Ztg. 25. 668; C. 1910. II. 1499) und nach MALFATTI (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 50. 692; C. 1911. II. 1482) hergestellt. Vf. löst 66,0 g KOH in 66 ccm W. in einem Literkolben u. füllt unter Umschwenken mit absol. A. allmählich zur Marke auf. 24 Std. stehen lassen und filtrieren. MALFATTI läßt das KOH mit der gleichen Menge Kalk u. genügend A. im Mörser zu einem dünnen Brei verreiben, letzteren mit A. in den Kolben spülen, zur Marke auffüllen u. bis zur Lsg. des KOH öfters schütteln, sodann klar filtrieren. — Es ergab sich, daß die so hergestellte alkoh. KOH nach 8 Monaten schon deutlich gelb wurde, während die KOH nach Vf. nach 15 Monaten noch vollständig farblos war. (Apoth.-Ztg. 28. 174. 5/3. Marburg.) GRIMME.

J.-E. Verschaffelt, *Die Analyse der Gase durch positive Strahlen*. Zusammenfassende Arbeit vorwiegend referierenden Charakters über *positive Strahlen* unter besonderer Berücksichtigung der THOMSONSchen Unterss. (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 209; C. 1912. II. 1256). (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 52—55. Febr. [26/1.\*]) BUGGE.

E. W. Gaither, *Vergleich der qualitativen und quantitativen Methoden zur Bestimmung von Carbonaten in Boden*. Auf Grund seiner zahlreichen, an reichlichem Tabellenmaterial erläuterten Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: Durch Kochen von Boden mit starken Mineralsäuren bei 100° findet Zers. organischer Substanz statt unter Entw. von CO<sub>2</sub>, die ursprünglich nicht als Carbonat vorhanden war. Erhitzen von Boden mit stark verd. Mineralsäuren unter stark vermindertem Druck bei 58° setzt nur die Carbonat-CO<sub>2</sub> in Freiheit. Der Ausfall der Prüfung der Rk. mit Lackmuspapier ist der beste Hinweis auf das Vorhandensein von Carbonaten in Böden der humiden Regionen. Eine alkal. Rk. des wss. Bodenauszuges braucht nicht durch Carbonate bedingt zu sein, sondern entsteht oft durch Hydrolyse gewisser Bodenkonstituenten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 138—43. Februar 1913. [28/8. 1912.] Chem. Lab. der chem. Abteil. der Ohio Agr. Expt. Stat.) GRIMME.

Charles B. Lipman und H. F. Pressey, *Beitrag zu unserer Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Humus*. Die Methode der Vff. wird wie folgt ausgeführt: 50 ccm des wie üblich hergestellten Humusextraktes werden mit 1 g MgO in einem 500 ccm Kjeldahlkolben bis zum Aufhören der NH<sub>3</sub>-Entw. gekocht, sodann erhitzt man nach Zugabe von 30 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Entweichen von SO<sub>2</sub>-Dämpfen, setzt 12 g einer Mischung von 10 Tln. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 Teil FeSO<sub>4</sub> und 1/2 Teil CuSO<sub>4</sub> hinzu und erhitzt bis zur Beendigung des Aufschlusses u. destilliert nach Verdünnen mit W. in bekannter Weise den gebildeten NH<sub>3</sub> über. Vergleichende Bestst. nach dieser Methode und den Methoden nach WILFARTH, GUNNING-ÄTTERBERG und mit Salicylsäure ergaben, daß die Methode der Vff. stets die höchsten Werte ergibt, die untereinander gut übereinstimmen, der Aufschluß erfolgt in kürzester Zeit (höchstens 15 Min.). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 143—44. Februar 1913. [30/9. 1912.] Berkeley. Bodenunters.-Lab. der California Univ.) GRIMME.

L. W. Winkler, *Sauerstoffschätzung mit Adurol*. Bei dem früher angegebenen

Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 831; C. 1911. I. 1763) kann man auch bei 50° getrockneten Borax (entsprechend  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) zum Alkalisichmachen des W. verwenden und unmittelbar eine Mischung aus 1 Tl. Adurol und 9 Tln. Borax zur Einw. bringen. Der Borax kann zu einem Drittel auch durch bei 100° getrocknetes Seignettesalz ersetzt werden, wodurch bei hartem W. kein Nd. entsteht, und die Lsg. schneller erfolgt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 134—35. 28/2. [20/1.] Budapest.)

RÜHLE.

O. Mügge, *Zweckmäßige Indicatoren aus Glas*. In Ergänzung der Mitteilung GOLDSCHMIDTS (S. 844) weist Vf. darauf hin, daß in der Lsg. leicht sichtbare und durch eingravierte D. nicht verwechselbare, im HARADASchen Trennungapp. ohne weiteres verwendbare Indicatoren aus Glas von ihm und JOHNSEN (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1905. 152) beschrieben worden sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 133—34. 1/3. Göttingen.)

ERTZOLD.

F. A. Gooch und D. U. Hill, *Die Reinigung des bei der Bestimmung von Barium gefällten Bariumsulfats*. Bei der Fällung von Bariumsulfat in Ggw. von Alkalisalzen treten Fehler auf wohl infolge der Okklusion von Fremdsalzen durch den Nd. Um dieses zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, den Nd. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu lösen und zur Trockne einzudampfen, wobei das Bariumsulfat in körnigen Kristallen ausfällt, welche von anderen Sulfaten frei gewaschen werden können. Das Eindampfen gelingt mittels eines Hempelbrenners in einer halben Stunde. Die Verss. der Vff. ergeben nun, daß das Eindampfen auch erfolgreich durchgeführt werden kann beim Ersatz des Hempelbrenners durch eine Lötlampe, wobei zur Vermeidung des Verspritzens auf den Tiegel eine Decke (Conus) von Platingaze aufgesetzt wird. Die Genauigkeit der Resultate ist hierbei zwar nicht so groß als es wünschenswert wäre; jedoch erniedrigt bei Ggw. von Alkalisalzen diese Reinigungsmethode die sonst großen Fehler auf einen Wert von nicht mehr als 1—2 mg auf  $\frac{1}{2}$  g  $\text{BaSO}_4$ . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 311—14. März. Kent. Chem. Lab. YALE Univ.)

BLOCH.

A. Heidnschka, *Über den Nachweis von elementarem Phosphor in gerichtlichen Fällen*. Mit Bezugnahme auf die Arbeit von K. ALPERS (vgl. S. 1069) teilt Vf. mit, daß bei einer vor ca. 6 Wochen an Phosphorvergiftung verendeten Gans im kurz vor der Unters. entnommenen Magen u. Darm der Nachweis von elementarem Phosphor nach MITSCHERLICH einwandfrei erbracht werden konnte, während im Magen eines anderen Tieres, welcher sofort nach dem Verenden entnommen war und 6 Wochen in Papier verpackt aufbewahrt war, jeder Nachweis negativ verlief. (Pharmaz. Ztg. 58. 176—77. 1/3. [Februar.] München.)

GRIMME.

J. L. M. van der Horn van den Bos, *Kaliumbestimmung nach der Kobaltnitritmethode*. Man dampft die zu analysierende Lsg. ein, fügt 3 ccm einer 50%ig.  $\text{CoCl}_2$ -Lsg. und 3 ccm einer 50%ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. hinzu, rührt gründlich durch, säuert mit 2 ccm Essigsäure (1:1) an, läßt 48 Stdn. stehen, filtriert in einen Pt-Filtertiegel, wäscht aus, spült den Nd. in ein Becherglas, läßt überschüssige  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zufießen, erwärmt, versetzt mit ca. 15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), erwärmt auf 60—65° und titriert mit Oxalsäurelsg. zurück. Während nach der Theorie 1 ccm  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. 0,0001566 g  $\text{K}_2\text{O}$  entsprechen müßte, hat sich empirisch gezeigt, daß 1 ccm  $\frac{1}{50}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. 0,000172 g  $\text{K}_2\text{O}$  entspricht. Die Formel des gebildeten Nd. ist  $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ . (Chemisch Weekblad 10. 182—86. 1/3.)

HENLE.

M. Wagenaar, *Das Verhalten von Caesium- und Rubidiumsalsen gegenüber den Salzen von Schwermetallen*. Cs- und Rb-Salzlsgg. wurden mit Lsgg. ver-

schiedener Schwermetallsalze vermischt, und es wurde beobachtet, ob charakteristische und mikrochemische erkennbare Ndd. entstanden. Dabei erwies sich  $\text{CsCl}$  als brauchbares Reagens auf Sb, Sn, Bi, Cu, Cd, Co, Al, Cr, Zn;  $\text{RbCl}$  als brauchbares Reagens auf Sb, Sn, Bi, Cu, Cd, Al, Cr. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 273—80. 8/3. Utrecht.) HENLE.

**R. H. Mc Millen**, *Eine Anwendung des elektrischen Widerstandsofen zur Bestimmung von Sauerstoff in Eisen und Stahl*. 25 g des fein gepulverten Durchschnittsmusters werden in eine Quarzröhre angefüllt und im Wasserstoffstrome geblüht. Das aus den Oxydverb. sich bildende W. wird in einem Chlorcalciumröhre aufgefangen,  $\frac{\text{Wasser} \times 0,8888}{25} = \text{Sauerstoff}$ . Die nähere Anordnung des

App. ergibt sich aus der Zeichnung, die im Original einzusehen ist. Die Methode ist anwendbar bei allen nicht flüchtigen Metallen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 123—25. Februar. [6/1.] Aspinwall. PA. Crescent Lab. d. Crucible Steel Co. of America.) GRIMME.

**F. J. Metzger** und **L. E. Marrs**, *Die maßanalytische Bestimmung von Mangan in Gesteinen, Schlacken, Erzen und Legierungen*. Anwendung der früher für Eisen und Stahl mitgeteilten Methode (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 333; C. 1911. II. 161) auf Gesteine, Schlacken, Erze und Legierungen. 1. Gesteine 2—5 g der Probe werden in einer Platinschale mit 5—15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2) aufgeköcht, mit 5—15 ccm Flußsäure bis zur Lsg. erhitzt und dann mit 5—10 ccm  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) und 2—3 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nach Fortnehmen der Flamme setzt man ca. 1 g Ammoniumpersulfat in kleinen Portionen zu. Nach Beendigung der Gasentw. wird bis zum Entweichen von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen erhitzt, nach dem Abkühlen mit 50 ccm W. versetzt und dann aufgeköcht. Überfüllen in einen Ceresinbecher, Zugeben von 5 g  $\text{NH}_4\text{F}$  und 25 ccm HF (das Gesamtvolumen soll ca. 100 ccm betragen) u. mit  $\frac{1}{80}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. auf rot titrieren. Verbrauchte  $\text{KMnO}_4$  (berechnet als Eisen  $\times 0,78682 = \text{Mn}$ , oder  $\times 1,01601 = \text{MnO}$ ). — 2. Schlacken. 0,2—1,0 g werden in Arbeit genommen und wie oben aufgeschlossen. Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ . Scheidet sich im Laufe der Titration  $\text{MnO}_2$  aus, so kühlt man ab, verd. mit 50 ccm W. u. löst den Nd. durch tropfenweisen Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . — 3. Erze. Auflösen von 0,5—1 g in einer Porzellanschale in möglichst wenig verd.  $\text{HCl}$  (1 : 1), versetzen mit 15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2) und abdampfen, bis  $\text{SO}_3$ -Dämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen 10 ccm  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) u. 1 g Ammoniumpersulfat zugeben (Schale bedecken). Nach Beendigung der Gasentw. bis zum Entweichen von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen erhitzen, nach dem Abkühlen mit W. verdünnen, auf 250 ccm auffüllen und einen Teil (= 0,1 g Ausgangsmaterial) mit 5 g  $\text{NH}_4\text{F}$ , 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2) u. 25 ccm HF auf 150 ccm auffüllen und Titrieren. In  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  unl. Erze werden nach 1. behandelt. — 4. Legierungen (und Ferromangan). 0,2—1,0 g in bedeckter Schale in 5—10 ccm  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) lösen, lauwarm mit 1 g Ammoniumpersulfat versetzen, nach Beendigung der Gasentw. nach Zusatz von 15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2) bis zum Entweichen von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen erhitzen, nach dem Abkühlen mit 50—100 ccm W. verd., Fe-Salze durch Erhitzen lösen u. nach dem Erkalten auf 250 ccm auffüllen. Aliquoten Teil wie bei 3. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  titrieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 125—26. Februar 1913. [1/11. 1912.] Columbia Univ. HAVEMEYER Laboratories. Quant. Lab.) GRIMME.

**Georg Heyl**, *Über die Prüfung von Paraldehyd auf Acetaldehyd*. (Vgl. R. RICHTER, Pharmaz. Ztg. 57. 125; C. 1912. I. 1148.) Reiner, acetaldehydfreier Paraldehyd gibt entgegen den Angaben von LEWIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32.

3388; C. 1900. I. 103) die enzianblaue Färbung mit Nitroprussidnatrium und Piperidin nicht, während dieselbe von Acetaldehyd besonders schön hervorgerufen wird. Wegen der Unbeständigkeit der Färbung läßt dieselbe sich zur colorimetrischen Best. des Acetaldehyds im Paraldehyd nicht verwenden, doch kann man mit ihrer Hilfe leicht feststellen, ob der Acetaldehydgehalt die zulässige Grenze übersteigt. Man löst 1 g des zu prüfenden Paraldehyds in 100 ccm W., verdünnt 10 ccm der Lsg. nochmals mit 50 ccm W., versetzt 10 ccm dieser Fl. mit 20 Tropfen einer frisch bereiteten, 1%ig. Lsg. von Nitroprussidnatrium u. 3 Tropfen Piperidin und schüttelt. Tritt hierbei eine deutliche Blaufärbung auf, so erhält der Paraldehyd mehr Acetaldehyd, als das D.A.B.V. erlaubt. (Apoth.-Ztg. 28. 165—66. 1/3. [Febr.] Darmstadt.) DÜSTERBEHN.

**Léo Bonnes**, *Nachweis der Ameisen- und Essigsäure. Anwendung bei der Prüfung des Glycerins.* Man versetzt 2—4 ccm der fraglichen Fl. mit überschüssiger  $H_2SO_4$ , destilliert ca.  $\frac{3}{4}$  der Fl. ab, neutralisiert das Destillat durch einen geringen Überschuß an  $CaCO_3$ , dampft die Fl., ohne sie zu filtrieren, zur Trockne u. unterwirft den Rückstand in geeigneter Weise der trockenen Dest. Man prüft das in 1—2 ccm W. aufgefangene Destillat einerseits mit LEYSScher Rosanilindisulfidflg. auf Aldehyde, andererseits mit Nitroprussidnatrium nach LEGAL auf Aceton. Gibt die LEYSSche Lsg. eine positive Rk., so ist Ameisensäure in der fraglichen Fl. vorhanden, auch wenn die LEGALSche Rk. negativ bleibt. Fällt letztere positiv, erstere aber negativ aus, so ist Essigsäure allein zugegen, fallen beide positiv aus, so enthält die fragliche Fl. beide SS. nebeneinander. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 99—101. Febr.) DÜSTERBEHN.

**Lucien Bernard**, *Vergleichende Experimentaluntersuchung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Harnsäure.* Vf. hat die Methoden von HEINTZ, SALKOWSKI, SALKOWSKI-LUDWIG, HERMANN-HAYCRAFT-DEROIDE, DENIGÈS, KRÜGER, FOLIN u. RONCHÈSE einer vergleichenden kritischen Nachprüfung unterzogen. Die beste von diesen Methoden ist nach seiner Ansicht diejenige von SALKOWSKI. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 65—69. Febr. Lab. von DESGREZ.) DÜSTERB.

**Th. Koydl**, *Zur Verdünnungsmethode.* Zu dem Prioritätsanspruche CURÏNS (S. 746) weist Vf. darauf hin, daß die Verdünnung  $n \times 26,048$  zu  $n \times 100$  ccm bereits vor der CURÏNSchen Veröffentlichung von ihm und anderen unter Verwendung von Saccharometern, wie des KOYDLschen, zur Best. des Zuckergehaltes stattfand, und daß bereits BRUNNER 1861 ein dem CURÏNSchen vollständig entsprechendes Verfahren (Zeitschr. d. Vereins der Rübenzuckerind. im Zollverein 11. 16) veröffentlicht hat. Weitere Erörterungen betreffen den Wert des Verdünnungsverfahrens. (Vergl. URBAN, S. 1068.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 309 bis 320. März.) RÜHLE.

**C. A. A. Utt**, *Analyse von unversüßter, kondensierter Milch.* Wenn das Muster sich durch Rühren nicht gleichmäßig mischen läßt, wird auf ca. 40° erwärmt, mit etwas NaOH versetzt, wodurch eine glatte Mischung bewerkstelligt wird. Fettbestimmung. 4,5 g des Durchschnittsmusters gibt man in eine 10% Babcockmilchflasche, versetzt mit 6—8 ccm  $H_2SO_4$  (die Mischung muß schokoladenbraun sein) und erhitzt 10—15 Minuten im sd. W. Nach dem Abkühlen füllt man die Flasche zu  $\frac{2}{3}$  mit verd.  $H_2SO_4$  (1 : 1), mischt und zentrifugiert 5 Minuten. Bis zum Halse mit der verd. S. füllen, 3 Minuten zentrifugieren, so viel w. W. zugeben, daß das Fettvolumen in den Hals fällt, und nach abermaligem Zentrifugieren Fettprocente ablesen. — Trockensubstanz. 1 g der Probe wird mit 25 ccm W.



in einer Aluminiumschale auf dem Wasserbade abgedampft und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 168—69. Februar 1913. [18/9. 1912.] Manhattan. Kansas State Agricult. College.) GRIMME.

E. P. Harding und Guy Parkin, *Eine schnelle und genaue gewichtsanalytische Methode zur Fettbestimmung in kondensierter Milch und in Trockenmilch*. Die Vff. empfehlen folgende Arbeitsweise: 40 g des gut gemischten Durchschnittsmusters werden in einen 100 ccm-Kolben gegeben und mit W. zu einer gleichmäßigen Fl. geschüttelt. Auffüllen auf 100 ccm, 4 ccm (= 1,6 g Originalmuster) in eine 100 ccm-Neßlerflasche geben, mit 8 ccm Essigsäure versetzen, auf 50° erwärmen, nach Lösen der Proteine mit 12,5 ccm CCl<sub>4</sub> 2 Minuten kräftig schütteln, 25 ccm 95%ig. A. zugeben und abermals kräftig schütteln. Nach kurzer Zeit gibt man 25 ccm PAe. (Kp. 50—70°) hinzu, schüttelt um und verd. dann mit 15 ccm PAe. 1 Minute schütteln, 2 Minuten zentrifugieren, klare äth. Lsg. abfiltrieren, mit 5 ccm PAe. nachwaschen, Rückstand mit 5 ccm CCl<sub>4</sub> anrühren und nach Zusatz von 25 ccm PAe. abermals zentrifugieren. Vereinigte Lsgg. abdestillieren, Rückstand bei 100° trocknen und wägen. — Vergleichende Analysen nach vorstehender Methode und nach RÖSE-GOTTLIEB ergaben, daß erstere unter sich gut übereinstimmende Resultate liefern, jedoch stets höher wie nach der zweiten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 131—34. Februar 1913. [12/8. 1912.] Minneapolis. Minnesota-Univ.) GRIMME.

Adriana J. Lichtenbelt, *Trockensubstanzbestimmung in Milch*. Vergleichende Bestst. der Trockensubstanz in Milch nach verschiedenen Methoden haben ergeben, daß die besten Resultate erhalten werden, wenn man 5 g Milch mit Sand vermengt, 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann noch 1/2 Stde. ohne umzurühren im Trockenschrank auf 102—105° erhitzt und wägt. (Chemisch Weekblad 10. 199—204. 8/3. Arnhem.) HENLE.

L. Allen und M. Anerbach, *Die Untersuchung von Kopra*. Vff. verwenden den GRASSER-ALLENSchen App. (vgl. ALLEN, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 219; C. 1911. II. 1894) und PAe. als Extraktionsmittel; angewendet werden 10 g Kopra. Die Extraktion geht dabei schneller vor sich als nach dem Verf. des Verbandes Deutscher Ölmühlen (Chem.-Ztg. 35. 755; C. 1911. II. 728). Das Verf. von HOEPLNER und BURMEISTER (Chem.-Ztg. 36. 333; C. 1912. I. 1592) ist nicht einwandfrei, weil dabei ein Gemisch von PAe. und Ä. verwendet wird, und Ä. stets auch Nichtfette zur Lsg. bringt; ferner kann das Abpipettieren eines aliquoten Teiles der Fettlsg. bereits zu Fehlern führen. Der App. der Vff. ist von ALBERT DARGATZ in Hamburg zu beziehen. (Chem.-Ztg. 37. 250—51. 27/2. Hamburg. Speziallab. f. d. Öl- u. Fettind. Dr. LOUIS ALLEN.) RÜHLE.

J. Marcnsson, *Die Bestimmung des Seifengehaltes konsistenter Fette*. 10 g Fett werden in einem Erlenmeyer mit 100 ccm frisch destilliertem Aceton kalt unter mehrfachem Zerdrücken mit einem vorn abgeplatteten Glasstabe digeriert, bis sich nach einigen Stunden, nötigenfalls Stehen über Nacht, die festen Bestandteile in feiner Verteilung abgeschieden haben. Man filtriert ab, wäscht mit Aceton, bis eine Probe des Auszugs keinen Rückstand mehr gibt. Das Filter, enthaltend die Seifen (Kalk-, Natronseifen usw.) u. rein anorganische Bestandteile (Beschwerungsmittel, Kalk, Graphit) wird durchstoßen, der Nd. mit h. Benzolalkohol (9:1) in ein Kölbchen gespült und kurze Zeit gekocht. Die in Lsg. gehenden Seifen werden w. filtriert, die Lsg. wird eingedampft, der Rückstand bis zum konstanten Gew. bei 105° getrocknet und gewogen. Man erhält so unmittelbar den Gehalt an Seife.

Bei Ggw. großer Mengen Alkaliseife empfiehlt sich, die Bzl.-A.-Lsg. in einer Schale einzudampfen, die zuvor mit ausgeglühtem Sand gewogen ist. Bilden sich klumpige, Öl einschließende MM., so gießt man die zuerst erhaltene Acetonlsg. ab und behandelt den klumpigen Rückstand von neuem mit 50—100 ccm Aceton. Man wäscht zunächst mit Aceton aus, zum Schluß mit einem Gemisch von 3 Tln. Aceton mit 1 Tl. Bzn., Kp. 50°. Die gewichtsanalytische Best. ist insofern schneller ausführbar, als die titrimetrische, da die für genaue titrimetrische Bestst. erforderliche Abscheidung der Fettsäuren und die Best. des Molekulargew. fortfällt. Falls Alkaliseife im konsistenten Fette enthalten war, löst sich die abgeschiedene Seife beim Erwärmen mit 50%ig. A. leicht auf, Kalk-, bezw. Aluminiumseife bleibt ungel. Man kann daher auch die Alkaliseife neben Kalk- oder Tonerdeseife in der Weise quantitativ ermitteln, daß man die acetonunl. Anteile zunächst mit 50%ig. A. kocht und den Rückstand dann mit Benzolalkohol erhitzt. Die nach dem Acetonverf. erhältlichen Zahlen sind etwas höher als die nach dem titrimetrischen Verf. gewonnenen. Eine Korrektur für die in Aceton l. Seifen ist nur erforderlich, wenn an Stelle von fettsaurem Kalk harzsaure Kalk zur Herst. der konsistenten Fette verwandt ist, da dieser in Aceton etwas leichter l. ist. Man berechnet dann die Menge der l. Seifen aus dem Aschengehalt unter Zugrundelegung des mittleren Mol.-Gew. 300 der zugehörigen SS. — Man erhält nach dem Acetonverf. von vornherein eine scharfe Trennung der festen Bestandteile von den flüssigen. Die öligen, in die Acetonlsg. übergehenden Anteile können aus Mineralöl, Harzöl, Teeröl, fettem Öl und Glycerin bestehen, Stoffe, die leicht charakterisiert werden können. Die in Aceton unl., aber in Bzl.-A. l. Seifen können nötigenfalls nach Zers. mit HCl noch geprüft werden, ob eine fettsaure oder harzsaure Verb. vorliegt. Im salzsauren Auszug kann die Seifenbasis (Kalk, Tonerde usw.) ermittelt werden. Die in Aceton und Benzolalkohol unl. Mineralstoffe werden in üblicher Weise bestimmt, während der Wassergehalt der konsistenten Fette aus der Differenz oder aber direkt nach dem Xylolverf. gefunden wird. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 43—45. März. Kgl. Material-Prüfungsamt.)

ROTH-Cöthen.

**Hans Mannhardt**, *Die Bestimmung der Sauerstoffabsorption bei Leinöl*. Vf. bespricht die neueren Arbeiten über den Trocknungsprozeß bei Leinöl und kommt zu dem Schlusse, daß alle Bestst. nur dann gute Vergleichswerte geben, wenn sie unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden. Als solche kommen in Betracht ein genügend reines Vergleichsöl, gleiche Menge des Trockenmittels, gleiche Temp., gleiche Schichtdicke, geringer Feuchtigkeitsgehalt der Luft, genügender Luftzutritt und gleiche Lichtintensität. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 129—31. Februar 1913. [März 1912\*.] Chicago. 1104 Oakdale Ave.)

GRIMME.

**Th. v. Fellenberg**, *Quercetinbestimmungen in Wein*. Es sollten die Angaben NEUBAUERS (Ztschr. f. anal. Ch. 12. 39 [1873]; C. 73. 359) über das V. von *Quercetin* (Pentaoxyflavon) im Reblaub bestätigt werden. Aus 1 kg frischer Rebschosse wurden durch Erhitzen mit 3 l W. auf 130° im Autoklaven während 1/2 Stde., Filtrieren und Ausziehen mit Ä., 0,17 g eines Farbstoffs in feinen, mikroskopisch kleinen Nadelchen, F. gegen 250°, erhalten, der alle Rkk. des Quercetins gibt; Formel  $C_{15}H_{10}O_7$ . Somit werden die Angaben NEUBAUERS bestätigt. Der gelbe Farbstoff des Weines ist leicht mit Ä. auszuziehen, durch Ausfärben auf gebeizter Wolle nachzuweisen. Weiterhin zeigte sich indes, daß *Quercetin* im Weine nur in Spuren vorkommt, daß im Weine wahrscheinlich vorwiegend *Quercitrin*,  $C_{31}H_{32}O_{12}$  (das Methylpentosid des Quercetins) vorkommt. In Weindepots und im Rotweinfarbstoff (vgl. HEISE, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 5. 632 [1889]; C. 89. II. 953) aufgefundenes Quercetin ist als durch Spaltung des Quercitrins ent-

standen zu betrachten. Über die Best. des gelben Farbstoffes durch Ausfärben auf gebeizter Wolle und Vergleich mit Typlsgg. vgl. Original. Bei Rotweinen ist zuvor ein störender, bräunlichroter Farbstoff durch Ausfärben auf ungebeizter Wolle zu entfernen. Frischer Traubensaft (Most) enthält offenbar den gelben Farbstoff noch nicht als solchen, dieser tritt vielmehr erst bei der Gärung, insbesondere auf den Trestern, allmählich auf. Der gelbe Farbstoff stammt aus den Tresterbestandteilen (den Hülsen, Kämmen und Kernen). Im Weißwein sind in der Regel nur Spuren davon vorhanden (bis etwa 4 mg in 1 l), in Rotweinen, sowie in weißen und roten Tresterweinen mehr. Weißwein mit mehr als 8 mg in 1 l ist zweifellos ein Tresterwein; bei hellem Rotwein ist ein hoher Gehalt an Quercitrin auch verdächtig, bei dunkeln Rotweinen dagegen nicht. Die Best. des Farbstoffs durch Ausziehen mit Ä. und Ausfärben auf gebeizter Wolle läßt oft auch weiße Tresterweine erkennen. Der gelbe Farbstoff kann auch durch Erhitzen der Tresterbestandteile in verd. Schwefelsäure erhalten werden, er wird auch im Wein durch Erhitzen dieses mit verd.  $H_2SO_4$  vermehrt. Alle grünen oder während des Wachstums grün gewesenen Pflanzenteile (z. B. auch getrockneter, von den in W. l. Extraktivstoffen befreiter Tee) geben durch Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  gelbe Farbstoffe, die als Zerfallsprod. eines Chlorophyllbegleitkörpers anzusehen sind. Die gelben Beizenfarbstoffe des Weines bestehen somit aller Wahrscheinlichkeit nach aus Quercitrin, Quercetin u. einem Zerfallprod. eines Chlorophyllbegleiters. (Vgl. Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 213. 228 u. 231; C. 1912. II. 1850 u. 1851 und nachfolg. Ref.) (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 1—14. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand SCHAFFER].) RÜHLE.

**Th. v. Fellenberg, Die Bestimmung der Bromabsorption des Weines.** Es wird hierüber ausführlich, die frühere vorläufige Mitteilung (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 97; C. 1912. II. 553) ergänzend berichtet. Es wird zunächst, zur Feststellung des Wirkungswertes der Bromat-Bromidlsg. (l. c.), ein blinder Vers. ausgeführt, indem man 30 ccm W. mit 20 ccm der Lsg. und 7 ccm HCl (l. c.) versetzt, nach genau 5 Min. 1 ccm KJ-Lsg. (l. c.) zufügt und mit Thiosulfat schnell zurücktitriert (gebraucht *a* ccm). Die Best. der Bromzahl A geschieht bei Weißweinen wie früher (l. c.) angegeben (gebraucht *b* ccm Thiosulfat), bei Rotwein sind 5 ccm Wein mit 25 ccm W. zu verdünnen. Das Endergebnis *a*—*b* ist zu verdoppeln. Die Bromzahl B ist wie folgt auszuführen: 50 ccm Wein (bei genügend Material werden besser 100 ccm genommen) versetzt man mit etwa 1 g  $CaCO_3$  u. destilliert  $\frac{2}{3}$  etwa über. Der erkaltete Rückstand wird mit W. auf 25 ccm gebracht. 10 ccm dieser trüben Lsg. versetzt man mit 4 ccm Bleizuckerlsg. (l. c.) und 6 ccm W., schüttelt und filtriert. 10 ccm des Filtrats werden, wie für Bromzahl A angegeben, weiter behandelt. Neu eingeführt ist die Bromzahl C, das ist der Bromverbrauch von 10 ccm Wein nach dem Ausfällen mit Bleiessig; zu ihrer Best. werden 10 ccm des bei Best. der Bromzahl B erhaltenen und auf 25 ccm ergänzten, entgeisteten Rückstandes mit 4 ccm Bleiessig (D. 1,235—1,24, Pharm. Helv.) und 6 ccm W. versetzt, gemischt und filtriert. 10 ccm des Filtrats werden wie oben weiter behandelt. Vf. bezeichnet die aus neutraler Lsg. mit neutralem Bleiacetat fällbaren, Br verbrauchenden Körper als „Gerbstoffe I“, die mit basischem Bleiacetat fällbaren Körper als „Gerbstoffe II“. Dann ist:

Bromzahl A — Bromzahl B = Gerbstoffe I;  
 Bromzahl B — Bromzahl C = Gerbstoffe II.

Die Restsubstanzen werden durch die Bromzahl C ausgedrückt. Die als „Gerbstoffe I“ bezeichneten Stoffe umfassen die eigentlichen Gerbstoffe, wie Tannin, Önotannin, ferner die gelben Beizenfarbstoffe (s. vorsteh. Ref.) und den Rotwein-

farbstoff (Önocyanin), unter Umständen Gallussäure und gewisse Chlorophyll-abkömmlinge, wie die Weißwein gelb färbenden Stoffe (vgl. BABO u. MACH, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft, 4. Aufl. 1910. Bd. 2. S. 24). Die als „Gerbstoffe II“ bezeichneten Stoffe stehen, soweit sie Br absorbieren, möglicherweise auch mit dem Chlorophyll in Zusammenhang; eigentliche Gerbstoffe sind ausgeschlossen; ferner sind in dem Bleiessigniederschlag noch die früher erkannten Stoffe (Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 213; C. 1912. II. 1850) zugegen, die aber wahrscheinlich nicht bromierbar sind. Zu den in den Restsubstanzen (Bromzahl C) vorhandenen Stoffen gehört der mit Vanillin u. HCl Rotfärbung erzeugende Weinbestandteil (Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 228; C. 1912. II. 1850); andere sind zurzeit noch nicht aufgefunden. Die Bromzahlen schwankten zwischen folgenden Werten bei schweizerischen Weinen, und zwar:

	A	B	C
Weiß (37 Proben) . . . . .	4,53—11,47	2,62—4,85	2,04—3,55
Rot (10 Proben) . . . . .	5,52—22,75	3,26—7,22	2,00—3,33.

Außer den Bleifällungen sind auch andere Verff. zur Trennung der bromierbaren Weinbestandteile anwendbar, z. B. Extraktion mit Ä. Wegen der näheren Ausführungen hierzu vgl. Original. Durch das Schönen nehmen die Gerbstoffe I ab, die Gerbstoffe II ein wenig zu; gleiche Einw. hat das Schwefeln. Die Restsubstanzen bleiben in beiden Fällen praktisch gleich. Die Bromierung der Weine kann vielfach zur Erkennung von Fälschungen benutzt werden, zurzeit allerdings nur in besonders einfach liegenden Fällen, da zur Aufstellung von Grenzwerten noch nicht genügend Material vorliegt. Wässern setzt alle Bromzahlen herab und kann, wie das Gallisieren, an der niederen Bromzahl C erkannt werden. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 14—41. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

G. W. Thompson, *Bestimmung der Undurchsichtigkeit und Deckkraft von Farben*. Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur beschreibt Vf. ein von ihm konstruiertes *Photometer*, welches so justiert ist, daß ohne Umrechnung der Grad der Undurchsichtigkeit an einer Skala direkt abgelesen werden kann. In einer Tabelle sind die so erhaltenen Werte für die wichtigsten Deckfarben aufgeführt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 120—23. Februar 1913. [Dezember 1912\*.] Lab. der National Lead Co.) GRIMME.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen der Digitalisglucoside*. *Digitonin*. Digitonin, ein in den Digitalisblättern vorkommendes Glucosid, wird arzneilich nicht verwendet, da es physiologisch keine Wrkg. auf das Herz ausübt. Es zeichnet sich nach WINDAUS durch seine Fähigkeit aus, mit freiem Cholesterin sich zu einem Cholesterid quantitativ zu vereinigen, wodurch sich eine Trennung des Cholesterins von seinen Estern ermöglicht. Vf. beschreibt die wichtigsten Rkk. des Digitonins. Unl. in W., Ä. und Chlf., wl. in A. Konz. k. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst farblos. Läßt man längere Zeit an der Luft stehen u. erwärmt dann, so bildet sich eine braunschwarze Lsg. HNO<sub>3</sub> (25%ig) löst in der Kälte farblos, in der Wärme mit gelber Farbe, beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. bilden sich Krystalle. Dasselbe ist der Fall mit der Lsg. in Eg. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt in der Wärme schmutzig grünschwarz, molybdänsaures Ammonium + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zunächst himmelblau, dann dunkelblauschwarz. Vanadinsäure färbt in der Wärme dunkelchromgrün, die Färbung geht allmählich in Violett über, Jodsäure violettschwarz, Wolframsäure schwarzgrün. Bromwasser wird durch die Lsg. des Digitonins in Eg. entfärbt, AgNO<sub>3</sub> und Hg-Salze werden reduziert. Die charakteristischste Rk. ist die

folgende: Auf einen Objektträger bringt man einen Tropfen konz. Kobaltnitratlg. und läßt ihn bei mäßiger Wärme verdunsten, bis tiefe Blaufärbung entsteht. Dazu gibt man etwas festes Digitonin und verreibt mit etwas Eg. Nach einigem Stehen wird die M. hygroskopisch unter Regenerierung der roten Kobaltnitratfärbung. Nach 24—36 Stdn. haben sich aus der M. große, rosagefärbte, vorzüglich ausgebildete, sechseckige Krystalle ausgeschieden. (Pharm. Zentralhalle 54. 217—21. 27/2.)

GRIMME.

J. G. Fol, *Bestimmung der Viscosität von Kautschuklösungen*. Vf. bespricht eingehend die verschiedenen Methoden zur Best. der Viscosität von Kautschuklsgg., insbesondere das Verf. von SCHIDROWITZ u. GOLDSBROUGH, und berichtet sodann über die von ihm selbst bei Verwendung des OSTWALDSchen Capillarviscosimeters gemachten Erfahrungen. Es hat sich gezeigt, daß die Ergebnisse der Best. der relativen Viscosität von dem verwandten Viscosimetertypus und sogar von den Dimensionen des verwandten Typus abhängen; daß der Durchmesser der Capillare nicht zu gering sein darf; daß die Viscosität sich ändert, wenn die Lsg. bei ihrer Darst. stark geschüttelt wird; daß zwischen der relativen Viscosität einer durch vollständige u. einer durch unvollständige Auflösung von Kautschuk unter gleichen Konzentrationsbedingungen bereiteten Lsg. eine merkliche Differenz besteht; daß die Zeit, welche zwischen dem Ansetzen der Lsg. und der Viscositätsbest. verläuft, den resultierenden Viscositätswert beeinflußt; daß die absolute Viscosität von Heveakautschuk sich im Gegensatz zu der relativen Viscosität mit der Temp. ändert; und daß bei konzentrierteren Lsgg. die Ausflußzeiten bei direkt aufeinanderfolgenden Bestat. anfänglich abnehmen.

Auf Grund des angeführten wird folgendes Verf. zur Best. der Viscosität von Kautschuklsgg. empfohlen: Man schneidet das zu untersuchende Muster in kleine Stückchen, trocknet über  $H_2SO_4$  im Vakuumexsiccator, wägt 0,25, 0,5 und 1 g ab und bringt diese Substanzmengen in braune Flaschen unter Zusatz von je 100 ccm reinen Benzols. Man schüttelt zweimal täglich vorsichtig durch, filtriert nach 3 Tagen durch Glaswolle, läßt die Lsgg. noch 1 Tag stehen, gießt vorsichtig von einem etwa abgeschiedenen Bodensatz ab, bestimmt die Konzentration durch Eindampfen von 25 ccm Lsg. in einem gewogenen Schälchen, und bestimmt die Viscosität bei 30° im OSTWALDSchen Capillarviscosimeter mit Standarddimensionen. Die Ausflußzeit berechnet man in der Weise, daß man von den ersten drei aufeinanderfolgenden Ablesungen das Mittel nimmt u. die sich ergebende Zahl auf relative Viscosität umrechnet; dies geschieht für jede der 3 Lsgg. Mit Hilfe dieser Resultate zeichnet man die Viscositätskurve in eine Standardskala ein (1 cm auf der X-Achse = 2 Viscositätseinheiten; 1 cm auf der Y-Achse = 0,1% Konzentration). Als Vergleichsgröße zwischen verschiedenen Kautschuksorten dient die von den Koordinaten, der Viscositätskurve und der Ordinate bei 1% Konzentration umgrenzte Oberfläche. Die Zahl, welche die Größe dieser Oberfläche in qcm angibt, ist die Viscositätszahl. (Chemisch Weekblad 10. 154—74. 22/2. Delft.) HENLE.

A. L. Dean und C. R. Downs, *Bestimmung der antiseptischen Kraft von Holzimpregnierungsölen*. Als Nährsubstrat für die als Testobjekt dienenden Kulturen von *Polystictus versicolor* benutzten die Vff. Bohnenagar. Die Ausführung der Verss. geschah wie folgt: 5 g Kreosotöl werden mit Hilfe von 5 g feingepulvertem Gummi arabicum emulgiert u. auf 100 ccm aufgefüllt. Wechselnde Mengen dieser 5%ig. Lsg. wurden mit 10 ccm des verflüssigten Agars gemischt u. die Mischung schnell abgekühlt, so daß die Emulsion im Substrat fein verteilt war. Sodann wurde die Reinkultur übergeimpft und die Röhrehen im Brutofen gehalten. Es ergab sich, daß Steinkohlenteerkreosot viel stärker antiseptisch wirkt, wie Wasser-gasteerkreosot. Abtötung trat ein bei einem Gehalt von 0,1% Steinkohlenteer-

kreosot, 0,35—0,40% Wassergasteerkreosot, ca. 0,85% Anthracenöl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5, 126—29. Februar 1913. [September 1912.]\* New Haven, Conn. SHEFFIELD Scientific School, Yale Univ.) GRIMME.

**F. Willy Hinrichsen**, *Die neuen Grundsätze für amtliche Tintenprüfung*. Wiedergabe der Grundsätze u. der anzuwendenden Prüfungsverf. mit erläuternden Bemerkungen. (Chem.-Ztg. 37. 265—67. 4/3. Berlin-Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

**Fred C. Weld**, *Die Bestimmung des Flüchtigen in Steinkohle*. Vf. zeigt an der Hand von Beispielen, daß die offizielle Methode zahlreiche Fehlerquellen in sich trägt, daß z. B. die Größe des benutzten Brenners und der Wassergehalt der Kohle von größtem Einfluß auf den Ausfall des Resultats sind. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 169—70. Februar 1913. [15/10. 1912.] Lowell, Mass. 65 Merrimac St.) GRIMME.

## Technische Chemie.

**William Mc Murtrie**, *Klärung von städtischen Abwässern zwecks Gewinnung der für die Landwirtschaft wichtigen Pflanzennährstoffe*. Vf. bespricht die üblichen Verf. zur Klärung von Abwässern durch Zusatz von Chemikalien und gibt auf Grund seiner Verss. unbedingt einer Klärung mit  $\text{CaO} + \text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$  den Vorzug. Das Niederschlagen der suspendierten Stoffe ist hierbei vollständig, das abfließende W. ist klar, farblos und keimarm und kann nach einer geringen Desinfektion sofort in die Flußläufe abgelassen werden. Der Nd. kann ohne weitere Behandlung als Dünger verwandt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 156—59. Februar 1913. [9/10. 1912.] New York City, 264 Riverside Drive.) GRIMME.

**K. Andrlík und Vl. Staněk**, *Über die Reinigung der Zuckerfabriksabwässer mit „Humin“ nach Hoyermann und Wellensick*. (Vgl. ROUBÍNEK, S. 470.) Vf. sahen sich, da über die Wirksamkeit des Humins einander widersprechende Ansichten laut wurden, zu einer Prüfung des Verf. veranlaßt. Die dazu angestellten Verss. wurden im Kleinen im Laboratorium u. im Großen in 2 Zuckerfabriken ausgeführt. Das Ergebnis dieser ausgedehnten Verss. ist, daß Humin und Kalk zusammen im Vergleiche mit Kalk allein eine besondere Wrkg. nicht ausüben. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 283—303. März. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

**Ebren**, *Über die Natriumperborate des Handels*. Vf. berichtet über die von ihm seit 1908 ausgeführten Analysen verschiedener Handelssorten von Natriumperborat. Die Prodd. waren niemals chemisch rein u. zeigten erhebliche Schwankungen in ihrer Zus. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 245—51. 1/3. Briançon.) DÜSTERBEHN.

**Franz Hundeshagen**, *Über blauen Chilesalpeter. Eine Berichtigung*. Die früher (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 91; C. 1912. I. 1404) auf Ggw. von Blaualgen zurückgeführte Erscheinung hat sich entsprechend der Annahme BERTRAMS auf B. von Jodstärke zurückführen lassen. Die rohen Salpeterlaugen werden in Chile mit stärkehaltigen Stoffen (Mehl usw.) geklärt, die mit dem in den Laugen zum Teil in freier Form enthaltenen Jod die Blaufärbung geben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 72—73. 28/2. [28/1.] Stuttgart.) RÜHLE.

**John A. Schaeffer**, *Die Gewinnung und Eigenschaften von sublimiertem Bleiweiß*. (Vgl. S. 1143.) Sublimiertes Bleiweiß wird beim intensiven Erhitzen von

Bleiglanz in einer oxydierenden Atmosphäre erhalten als weißes Sublimat, das einem Reinigungsprozeß unterzogen wird. Ein geringer Gehalt an Zinkoxyd (etwa 6%), welcher auf den fast nie fehlenden Gehalt an Zinkblende im Bleiglanz zurückzuführen ist, erhöht den Wert von sublimiertem Bleiweiß als Farbe. Das Handelsprod. enthält mehr Bleisulfat, als der angenommenen Formel  $Pb_3S_2O_9 = 2PbSO_4 \cdot PbO$  entspricht. — Es werden nun Fabrikation u. Eigenschaften der Farbe auseinandergesetzt. Es bildet ein amorphes Prod., welches aus sehr feinen Teilchen besteht ( $1/45000$  Zoll Durchmesser); D. 6,2; Zus. 78%  $PbSO_4$ , 16%  $PbO$  u. 5,5%  $ZnO$ . Vor der Lötlampe wird es zu metallischem Blei reduziert. In  $H_2S$ -Atmosphäre dunkelt es nur wenig. In Farben wirkt es chemisch inert. Färbekraft u. Opazität fallen mit der Abnahme des Bleioxydgehaltes. — Es wird in der Fabrikation feiner Gummiwaren, sowie als Schutzanstrich für Holz, Eisen u. Stahl benutzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 144—48. Febr. 1913. [Sept. 1912.] Picher Lead Co., Joplin Mo.)

BLOCH.

Felix Fritz, *Über Linoxyn*. Vf. hat sögen. *Altwaltonöl* (vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 247. 265; C. 1911. II. 1750) nach der Methode von FAHRION: „Die Chemie der trocknenden Öle“, in seine verschiedenen Bestandteile zerlegt. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte. Die betreffenden Proben stammten von einem Material, wie es für die Linoleumindustrie erzeugt wird, u. das den Namen

Bezeichnung	Bemerkungen	Dichte	Jodzahl	Verseifungszahl	Aschengehalt %	Nichtoxydierte Fettsäuren	Oxydierte Fettsäuren	In W. I. Fettsäuren	
								I.	II.
Waltonöl	äußerst trocken	1,09 bei 18°	—	292	—	—	—	—	—
„	„	1,0632 „ 17°	45,8	290	—	—	—	—	—
„	„	1,0942 „ 21°	—	288	—	—	—	—	—
„	stark oxydiert	1,043 „ 18,5°	48,7	307	1,27	36,5 <sup>1)</sup>	36,7	12,6	—
„	normal	1,0727 „ 17°	60,7	294	0,92	33,2 <sup>2)</sup>	34,1	20,9	—
„	weich	1,0791 „ 14,5°	59,1	272	1,40	39,7	39,7	9,9	7,5
„	hart	1,0618 „ 17,5°	—	—	—	43,9	43,9	12,4	7,2
„	weich	1,0625 „ 18°	—	—	—	39,1	39,1	13,3	4,7
Ablauföl	fest	—	109,1	230	7,06	44,8 <sup>3)</sup>	32,8	—	—
„	flüssig	—	89,8	—	—	—	—	—	—
Linoxyn	äußerst hart	—	—	—	—	18,8	60,1	11,5	—

<sup>1)</sup> Jodzahl der nichtoxydierten Fettsäuren 84,4, der oxydierten Fettsäuren 47,7, der wasserlöslichen Fettsäuren I. 29,6. — <sup>2)</sup> Jodzahl der nichtoxydierten Fettsäuren 65,1, der oxydierten Fettsäuren 40,4. — <sup>3)</sup> Jodzahl der nichtoxydierten Fettsäuren 130,2.

Altwaltonöl führt; die als Linoxyn bezeichnete Probe wurde durch Einblasen von Luft bei 100° in Leinöl, das mit einem geringen Prozentsatz an Sikkativ versetzt war, gewonnen. Linoxyn ist, entgegen der bisherigen Annahme, in sd., hochkonz. Eg. fast völlig l. Die Best. des nichtoxydierten Bestandteiles des festen Linoxyns durch Ausziehen mit PAe. ergibt nach Vf. ungenaue Resultate, da doch geblasenes Leinöl darin l. ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 48—49. März. Triest.)

ROTH-Cöthen.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe*. (Vgl. Moniteur scient. [5] 2. II. 579; C. 1912. II. 2156.) Übersicht über die neuesten Farbstoffmarken mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. Die Rkk. einer Anzahl der Farbstoffe in Substanz und Lsg. sind tabellarisch zusammengestellt. (Moniteur scient. [5] 3. I. 153—61. März.)

HÖHN.

**James Small**, *Botanische Herkunft von überriechenden Gummiharzen*. Vf. beschreibt an der Hand zahlreicher mkr. Bilder die Lokalisation der Gummiharze in den verschiedenen Ferulaarten u. beweist an der Hand der in den Handelsharzen vorkommenden Früchte, daß als Stammpflanzen für *Asa foetida* Ferula rubricaulis u. foetida, für Galbanum Ferula galbaniflua in Betracht kommen. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 287—89. 1/3.) GRIMME.

**Clayton Beadle und Henry P. Stevens**, *Beiträge zur Technologie des Papiers*. Vf. bespricht den Einfluß des Verbrauchs an NaOH beim Verkochen der Pülpe und der weiteren mechanischen Verarbeitung auf die Eigenschaften des Papiers. Die Ergebnisse werden in graphischen Darst. zusammengefaßt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 174—79. 28/2. [24/1.\*].) RÜHLE.

**Hans Wolff**, *Über das Gelatinieren von Holzöl*. Erhitzt man Holzöl rasch auf ca. 250°, so verwandelt es sich in eine feste, bezw. gallertige Substanz. Zur Erklärung für dieses Verhalten werden hauptsächlich zwei Theorien aufgestellt. KRONSTEIN nimmt eine mesomorphe Polymerisation an, andere Forscher halten eine Spaltung des Öles in freie Fettsäuren und folgende Anhydrierung der letzteren als Grund des Festwerdens mit oder ohne gleichzeitiger Polymerisation. Nach genauen, an mehreren Tabellen erläuterten Verss. des Vfs. bildet die sich bildende Gelatine kein einheitliches Prod., sondern nur ein kleiner Teil des Holzöles ist verändert worden und bildet mit dem unveränderten Hauptteil eine gelatinöse, kolloidale Lsg., aus der das unveränderte Öl durch Ä., Chlf. oder Bzl. sich herauslösen läßt. Der unl. Anteil bildet eine klebrig-feste M., welche die Eigenschaft besitzt, durch kleinen Zusatz große Mengen Holzöl oder Leinöl beim Erhitzen auf höhere Temp. in relativ kurzer Zeit zu gelatinieren. Behandelt man den in Ä. unl. Anteil des erhitzten Holzöles mit k.  $\frac{1}{5}$ -n. Sodalsg. bis zur Erschöpfung, so resultiert nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Ä. eine dickfl. Fettsäure, Jodzahl 11,5—19,8, Neutralisationszahl 351,6—398. Ausbeute ca. 20%. Der durch k. Sodalsg. nicht verseifte Anteil ergab in seinen isolierten Fettsäuren Jodzahl 81,8—105,6, Neutralisationszahl 128—147,2. Nicht erhitztes Holzöl gibt an k. Sodalsg. so gut wie nichts ab. Vf. faßt seine Unterss. wie folgt zusammen: Die Veränderung, die das Holzöl beim Erhitzen erleidet und indirekt die Ursache der Gerinnung ist, ist nicht ein einheitlicher chemischer Vorgang. Die Veränderung ist vielmehr ziemlich kompliziert und führt zu mehreren Reaktionsprodd., unter anderen auch zu gesättigten Fettsäuren mit relativ niedrigem Molekulargewicht. Diese sind als Glyceride, zum Teil vielleicht auch als Anhydride zugegen. Das Festwerden des Holzöles stellt einen Gelatinierungsvorgang der kolloidalen Lsg. dieser Reaktionsprodd. in unverändertem Öl, u. zwar in einem großen Überschuß desselben dar. (Farbenzeitung 18. 1171—73. 1/3. Berlin NW. 6. Öffentl. chem. Lab. vorm. Dr. HERZFELD.) GRIMME.

**B. P. Perry**, *Teerdestillation in den Vereinigten Staaten. Allgemeine Entwicklung und Fortschritte*. Ein Sammelreferat über Teerdest. im allgemeinen, Herst. und Verarbeitung der einzelnen Fraktionen, maschinelle Einrichtungen und Absatzgebiete. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 151—56. Febr. 1913. [Sept. 1912.\*] New York City.) GRIMME.



## Patente.

Kl. 12g. Nr. 257825 vom 27/7. 1911. [22/3. 1913].

Johann Walter, Genf, *Verfahren zur Herbeiführung chemischer Reaktionen zwischen Flüssigkeiten und Gasen unter Verwendung von katalytisch wirksamen Stoffen oder chemisch wirksamen Strahlen*, dadurch gekennzeichnet, daß in einem abgeschlossenen, mit Gaszu- und Ableitung versehenen Raum auf beweglichen Trägern sitzende, geeignet gestaltete, z. B. poröse oder gerauhte Körper, welche zugleich als Kontaktstoffe dienen können, abwechselnd in die Fl. eintauchen und in den darüber befindlichen Gasraum emporgehoben werden, zum Zwecke, stets neue Mengen Fl. mit großer Oberflächenentw. der beabsichtigten Einw., sei es unter dem katalytischen Einfluß von Kontaktstoffen, sei es unter dem chemisch aktiver Strahlen, sei es beider, auszusetzen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Oxydation von *Alkohol*, für die Herst. von *Essigsäure* aus Alkohol oder Aldehyd, die Oxydation von *Ölsäure*, die Hydrierung von *Ricinusöl*. Ferner sind das Bleichen von Ölen, die Herst. von *Dicköl* aus Terpentinöl, das rasche Altern von Likören und Chlorierungen erwähnt.

Kl. 12h. Nr. 258052 vom 19/3. 1910. [28/3. 1913].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 18/3. 1909 ist anerkannt.)

Franz Henrik Aubert Wielgolaski, Kristiania, *Verfahren und Einrichtung zur intensiven Erhitzung von Gasen mit ständig brennenden Lichtbögen*. Das Verf. besteht darin, daß ein oder mehrere Bögen mit Hilfe einer oder mehrerer peripherisch angeordneter Elektroden u. einer oder mehrerer im Zentrum oder in dessen Nähe angebrachter oder nach dem Zentrum führender Gegenelektroden in einem Ofenraum mit einer oder mehreren Gaszuführungsöffnungen in oder in der Nähe der Peripherie u. mit einer oder mehreren zentralen Austrittsöffnungen angeordnet werden, so daß sich die Gase von der Peripherie gegen das Zentrum bewegen. Die genannte Bewegung der Gase von allen Seiten des Ofenraumes nach der Mitte desselben kann man dadurch erreichen, daß man die Gase entweder durch eine ganze Reihe auf dem ganzen Umkreis des Ofens gleichmäßig angebrachter Einblasöffnungen radial oder mehr oder weniger tangential einbläst oder durch eine oder mehrere peripherisch angebrachte Einblasöffnungen möglichst tangential einbläst. Die Konzentration der elektrischen Energie oder der Lichtbögen wird dadurch erreicht, daß man bei mehreren peripherischen Einblasöffnungen mehrere Lichtbögen von den peripherischen nach den zentralen Elektroden radial oder mehr oder weniger spiralförmig auszieht.

Kl. 12i. Nr. 258053 vom 9/7. 1911. [28/3. 1913].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rheinland, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch abwechselndes Oxydieren von Eisenschwamm mittels Wasserdampfes und Reduzieren des dabei gebildeten Eisenoxys mittels reduzierender Gase*, dadurch gekennzeichnet, daß (nur oberflächlich an den Rkk. teilnehmendes) kompaktes Eisen als Träger des Eisenschwammes verwendet wird.

Kl. 12o. Nr. 257878 vom 22/2. 1912. [22/3. 1913].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von Salzen der Glykolsäure aus Trichloräthylen oder Acetylen-tetrachlorid durch Erhitzen mit Auflösungen oder Suspensionen von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden in W. und Aufarbeitung der erhaltenen wss. Lsg. auf Glykol-*

säure oder deren Salze. Die Rk. wird durch Ggw. geringer Metallsalzmengen, besonders Kupfersalz, beschleunigt.

**Kl. 12o. Nr. 258 057** vom 23/9. 1911. [27/3. 1913].

**Josef Hertkorn**, Hattersheim a. M., *Verfahren zur Herstellung hochsiedender Ketone aus Aceton und dessen Homologen* durch Behandlung mit einem Erdalkalioxyd bei gewöhnlich oder mäßig erhöhter Temp. unter Bewegung der Fl. und mechanische Abtrennung des Reaktionsprod. nach beendeter Kondensation von dem Metallhydroxyd, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Ketone von dem Metallhydroxyd durch Dest. unter vermindertem Luftdruck, gegebenenfalls nach Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels, bewirkt wird. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Mesityloxyd* aus *Aceton* und *Calciumoxyd*. Die kondensierten Ketone oder deren Gemische mit geeigneten indifferenten Kohlenwasserstoffen, Ä. oder Estern sollen als Lösungs- u. Streckmittel für Lackstoffe, wie Celluloseester, Harze, Celluloid u. dgl., Verwendung finden.

**Kl. 12o. Nr. 258156** vom 28/12. 1911. [27/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256856; C. 1913. I. 1076.)

**C. F. Boehringer & Söhne**, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Ölen und Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin, sowie den Erd- und Montanwachsen*. Die Chlorierung in Tetrachlorkohlenstofflg. ist besonders glatt durchführbar, wenn man die Einw. des Chlors in Ggw. von künstlichem oder natürlichem Licht vornimmt. Der Reaktionsverlauf wird durch diese Maßnahme sehr beschleunigt, der Chlorgehalt des Endprod. wird oft erhöht, u. man erhält reinere Prodd. So wird es z. B. ermöglicht, in ein gechlortes Cottonöl, das man nach dem Verf. des Hauptpatentes nur auf einen Chlorgehalt von 56% bringen kann, unter dem Einfluß chemisch aktiven Lichtes noch weitere 10–15% Chlor einzuführen.

**Kl. 12p. Nr. 258 058** vom 26/5. 1912. [27/3. 1913].

**E. Merck**, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren, welche am Stickstoff ungesättigte Kohlenwasserstoffreste enthalten*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Halogenide der Dialkylmalonsäuren mit Alkylharnstoff erhitzt. Durch Erhitzen von Monoallylharnstoff mit Diäthylmalonylchlorid erhält man die C-C-Diäthyl-N-monoallylbarbitursäure, krystallisiert aus verd. A., F. 77°. Symmetrischer Diallylharnstoff (*Sinapolin*) gibt beim Erhitzen mit Diäthylmalonylchlorid die C-C-Diäthyl-N-N-diallylbarbitursäure, unl. in Alkalien, Kp., 153–157°.

**Kl. 12q. Nr. 258 059** vom 20/4. 1912. [27/3. 1913].

**Heinrich Bart**, Bad Dürkheim, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitroaminverbindungen*, darin bestehend, daß man nitrierte Azofarbstoffe, ausgenommen die in o-Stellung zum Azorest eine Nitrogruppe enthaltenden, mit Jodwasserstoffsäure, mit oder ohne Zusatz von Jodwasserstoff regenerierenden oder abspaltenden Mitteln, wie schweflige S. oder Phosphor, gegebenenfalls unter Druck, in Suspension oder in Lsg. behandelt. Der Azofarbstoff 4-Oxy-3-nitroazobenzol-4'-sulfosäure,  $(\text{OH})(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{SO}_3\text{H})$ , gibt bei der Reduktion mit Jod und schwefeliger S. als Spaltungsprodd. *Sulfanilsäure* u. *3-Nitro-1-amino-4-oxybenzol*, rote, glänzende Nadeln, F. 127°, l. in A., Ä., h. W., swl. in k. W. 4-Oxy-3-nitro-4'-chlorazobenzol-3'-sulfosäure,  $(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{SO}_3\text{H})$ , liefert bei der Reduktion neben 4-Chloranilin-3-sulfosäure das 3-Nitro-1-amino-4-oxybenzol.

Kl. 18c. Nr. 258098 vom 18/2. 1911. [26/3. 1913].

Friedr. Kohlhaas, Düsseldorf, *Verfahren, hochprozentigen Manganstahl leicht bearbeitungsfähig zu machen*. Die zu behandelnden Stücke werden in einer zwischen 950 u. 1350° sich bewegenden Temp. unter Luftabschluß geglüht und nach beendetem Glühen ebenfalls unter Luftabschluß (in dem benutzten Glühgefäß oder unter heißer Asche) langsam abgekühlt.

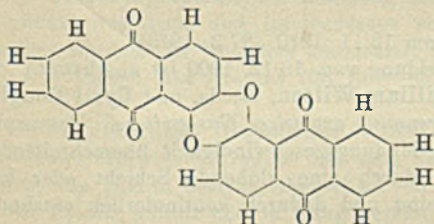
Kl. 22a. Nr. 258017 vom 26/4. 1911. [28/3. 1913].

Farbwerk Mülheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mülheim a. M., *Verfahren zur Darstellung neuer Beizenfarbstoffe für Wolle*. Läßt man o-Oxyarylhydrazine auf ringförmige o-Diketone, wie Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon, Isatin, Thionaphthenchinon, Campherchinon und deren Substitutionsprodd. einwirken, so erhält man Hydrazonfarbstoffe, die auf Wolle ziehen u. mit Metallsalzen, besonders Chromaten, nachbehandelt Färbungen liefern, die sich im allgemeinen durch hohe Licht- u. Walkechtheit auszeichnen. Im Falle des Isatins und des Thionaphthenchinons sind die Farbstoffe denen aus Indoxyl, bezw. Oxythionaphthen und der entsprechenden Diazoverb. isomer. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von 1-Oxy-2-phenylhydrazin-4-sulfosäure (farblose Krystallmasse); ferner sind erwähnt 1-Oxy-4-methyl-2-phenylhydrazin-6-sulfosäure, 2-Oxy-1-naphthylhydrazin-4-sulfosäure, sowie dessen Toluolsulfosäureester, ferner 1-Oxy-6-nitro-2-phenylhydrazin-4-sulfosäure und 1-Oxy-4-methyl-6-nitro-2-phenylhydrazin.

Kl. 22b. Nr. 257832 vom 25/2. 1912. [20/3. 1913].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Darstellung eines*

*gelben Küpenfarbstoffs der Anthrachinonreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Chlor-2-oxyanthrachinon mit oder ohne Zusatz von Alkalien, Soda oder Natriumacetat erhitzt und das entstandene Prod. nachträglich chlort. Das beim Erhitzen von 1-Chlor-2-oxyanthrachinon erhaltene Kondensationsprod. (Formel nebenstehend) färbt



Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe in bräunlichen Tönen an, die nach dem Absäuern gelber werden. Nach der Reinigung durch Chloren, z. B. mit Natriumhypochlorit, färbt der Farbstoff Baumwolle in rein gelben Tönen von großer Echtheit an. Er krystallisiert aus Eg. oder Nitrobenzol, F. über 300°, löst sich in konz. Schwefelsäure gelbrot.

Kl. 22a. Nr. 258161 vom 5/9. 1911. [28/3. 1913.]

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß sich die Farbstoffe der Gallocyaninreihe, bezw. die Leukoverbb. dieser Körperklasse beim Erhitzen mit Polysulfiden in schwefelhaltige Farbstoffe überführen lassen, welche sich fast nicht mehr oder nur schwer in Schwefelnatrium lösen, dagegen die wertvolle Eigenschaft besitzen, aus der alkal. Hydrosulfitküpe die pflanzliche und tierische Faser in kräftigen Tönen anzufärben. Für die Schwefelung kommen insbesondere in Betracht die Kondensationsprodd. aus Nitrosodialkylanilinen mit Gallussäure, Pyrogallussäure, Gallaminsäure usw.

**Kl. 22c. Nr. 258099** vom 25/12. 1908. [28/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201837; C. 1908. II. 1309.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung eines grauschwarzen Küpenfarbstoffs**, darin bestehend, daß man 5-Amino-3-oxy-(1)-thionaphthen, bezw. die entsprechende 2-Carbonsäure mit Acenaphthenchinon kondensiert. Hierbei wird ein Küpenfarbstoff erhalten, welcher besonders Wolle in wertvollen, sehr echten, grauschwarzen Tönen färbt und gegenüber dem Farbstoff des Hauptpatents aus 5-Amino-3-oxy-(1)-thionaphthen u. Isatin eine neue Nuance ergibt. Die Kondensation kann entweder mittels des fertig gebildeten Aminooxythionaphthens, bezw. der Aminooxythionaphthencarbonsäure erfolgen, oder aber ausgehend von der 5-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure. Man erhält dann einen acetylierten Farbstoff, dessen Echtheit im Vergleich zu dem nichtacetylierten noch etwas gesteigert ist.

**Kl. 22b. Nr. 257963** vom 31/12. 1911. [25/3. 1913].

**Sté. Ame. „Cava“, Montegnée, Belgien, Verfahren zur Oxydation von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen.** Das Verf. besteht darin, daß große Flächen durch langsames Drehen in dem die Kohlenwasserstoffe enthaltenden Behälter mit warmen, andauernd erneuerten Kohlenwasserstoffen bedeckt und kontinuierlich durch einen Luftstrom hindurchgeführt werden. Es wird eine hohe Ausbeute an pechartigen, schwer flüchtigen Prodd. erzielt.

**Kl. 22i. Nr. 257889** vom 25/1. 1912. [22/3. 1913].

**Gebrüder Schubert, Berlin, Verfahren zur Erhöhung der Klebekraft von Harzmischungen**, dadurch gekennzeichnet, daß man Harzlgg. mit verhältnismäßig geringen Mengen eines fl. Esters einer aromatischen S., z. B. Benzoesäureäthylester, versetzt.

**Kl. 24c. Nr. 258065** vom 12/11. 1910. [27/3. 1913].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 16/12. 1909 ist anerkannt.)

**William Arthur Bone, James William Wilson, Leeds, und Cyril Douglas Mc Court, London, Verfahren zur Verbrennung explosiver Gasgemische.** Das explosive Gasgemisch wird mit einer seine Zündungsgeschwindigkeit überschreitenden Strömungsgeschwindigkeit gegen oder durch eine glühende Schicht oder lose Schüttung aus feuerfesten Stoffen geleitet und dadurch kontinuierlich entzündet und flammenlos verbrannt.

**Kl. 30h. Nr. 257978** vom 11/1. 1912. [25/3. 1913].

**P. Beiersdorf & Co., Chemische Fabrik, Hamburg, Verfahren zur Herstellung salbenartiger Lymphe oder Sera.** Es wird glycerinhaltige Lymphe oder glycerinhaltiges Serum mit einer Schmelze von KW-stoffen und dem wasserunl. Unverseifbaren tierischer oder pflanzlicher Fett-, Öl- oder Wachsarten vermischt.

**Kl. 57b. Nr. 257854** vom 23/3. 1911. [20/3. 1913].

**Louis Enjolras, Paris, Verfahren zur Herstellung hoch lichtempfindlicher Bromsilber-Kollodiumtrockenplatten**, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Bromsilber-Kollodiumschicht versehenen Platten zwecks Ausreifens mehrere Stunden lang in einem gelatinehaltigen Natriumbromidbade erhöhten Temp., die sich bis zu 88° steigern und dann allmählich wieder erniedrigen, ausgesetzt und hierauf einer Behandlung mit Ammoniak unterworfen werden, worauf sie ausgewaschen und fertiggestellt werden.