

# Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 16.

16. April.

## Apparate.

I. H. Büchler, *Die Jenaer Veloxpumpe*. Eine der von KOELLNER (S. 1081) beschriebenen Pumpe gleiche, als „schweizer Pumpe“ bezeichnete Pumpe, wird schon seit über 10 Jahren von I. H. BÜCHLER, Breslau I, Fabrik und Lager chem. App., mit zweckmäßiger angeordnetem Wasserzuluß angefertigt. Koellner (S. 1081) kannte diese „schweizer Pumpe“ bisher nicht; sie ist der Veloxpumpe um etwa 50% in ihrer Wrkg. unterlegen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 144. 7/3. [8. u. 22/2.])  
RÜHLE.

V. Crémieu, *Neues idiostatisches Elektrometer*. Vf. beschreibt ein als Elektrometer funktionierendes Torsionselektroskop, das sich u. a. für radioaktive Unterss. (Messung von Ionisationsströmen) eignet. Der an einem Torsionsfaden hängende bewegliche Teil des App. wird durch die Ladung eines isolierten Plattensystems in eine bestimmte Lage gedreht. Man bestimmt die Zeit, die verfließt, wenn der zu messende Strom die Aufhängung um einen gewissen Winkel zurückdreht, und vergleicht sie mit der Zeit, die ein bekannter Strom (z. B. der Sättigungsstrom eines Uranoxydpräparats) zur Erzielung des gleichen Effekts braucht. Die Gesamtkapazität des App. und infolgedessen seine Empfindlichkeit kann nach Wunsch variiert werden. Er ist solide konstruiert u. unempfindlich gegen Überspannungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 460—63. [10/2.\*])  
BUGGE.

F. Southerden, *Gasgenerator*. Der App. besteht aus einem turmartig ausgebildeten Entwicklungsgefäß und dem Säurebehälter; er dient hauptsächlich zur Entw. von  $H_2S$  u. besteht, abgesehen von der Gummiverb. beider Teile, ganz aus Glas. Einmal gefüllt und in Gang gesetzt, bedarf er keiner Wartung mehr. Hergestellt bei J. J. GRIFFIN and Sons, Ltd., London (vgl. SHEDDEN, S. 870). (Chem. News 107. 86. 21/2. Exeter. University College.)  
RÜHLE.

W. W. Coblentz, *Eine Radiometervorrichtung für einen Monochromator*. Ein Bi-Ag-Thermoelement dient zur Best. der absol. Intensität des monochromatischen Lichtes. (Journ. Franklin Inst. 175. 151—52. Febr. 1913. [27/12. 1912.] Washington.)  
BYK.

Curt Bunge, *Neue Vorrichtung zur schnellen Korrektur der veränderten Nulllage an der Wage*. Die als D.R.G.M. 537938 eingetragene Vorrichtung beruht im Grunde darauf, daß man den Unterschied zwischen tatsächlicher u. Konstruktionsmittellage aufhebt durch Verschiebung der Wageskala, vor der der Zeiger, spielt im Sinne der ermittelten Abweichung um so viel Skalenstriche, als jene beträgt, und zwar gegen einen festen Richtpunkt. Die mechanische Durchführung dieses Konstruktionsgedankens wird an Hand zweier Abbildungen erläutert. Die Vorrichtung wird von der Firma F. SARTORIUS in Göttingen ausgeführt u. kann auch an schon im Gebrauche befindlichen SARTORIUSschen Wagen ohne weiteres angebracht werden. (Chem.-Ztg. 37. 280. 6/3.)  
RÜHLE.



**W. Iwanow**, *Eine neue Form des Kolbens und Becherglases für maßanalytische Zwecke*. Um bei der *Halogenbest.* nach *Volhardt* das zeitraubende Filtrieren des Nd. zu vermeiden, schlägt Vf. vor, die Titration in einem Gefäß vorzunehmen, dessen Boden zu einer Kugel ausgeblasen ist. Der Nd. kommt auf diese Weise nur wenig mit der Fl. in Berührung, und der Farbumschlag tritt scharf ein. Einige angeführte Titrations beweisen, daß unter Verwendung solcher Gefäße, die rosa Farbe des Eisenrhodanids mehrere Stunden bestehen bleibt, während sie in den gewöhnlichen Erlenmeyerkolben oder Bechergläsern nach einigen Minuten verschwindet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 66—69. 10/2. St. Petersburg. Analyt. Lab. d. TENTELEWSchen chemischen Fabrik.) FISCHER.

**Sigmund Neumann**, *Neuerungen an optischen Beobachtungsröhren*. (Von STROHMER vorgetragen in der Sitzung der Internat. Kommission f. einheitl. Methoden in der Zuckerunters. in New York, Sept. 1912.) Die Einrichtung ermöglicht, die Fassungen der Beobachtungsröhren auf Glasröhren verschiedenen Kalibers aufmontieren zu können, ohne Verwendung von Kitt. Die Röhren sind aus Quarzglas hergestellt, können daher auch zu Beobachtungen bei höheren Temp. verwendet werden. Zu beziehen von FRANZ SCHMIDT u. HAENSCH, Berlin; die Röhren sind patentiert (österreich. Patent Nr. 53003, angemeldet am 8/5. 1911), die Patentschrift ist abgedruckt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 250—54. März. Budapest.) RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

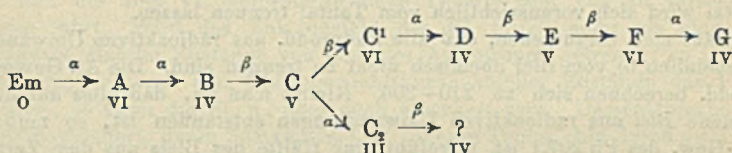
**E. von Fedorow**, *Chemische Molekel und Krystallmolekel*. Vf. wirft die Frage nach dem gegenseitigen Verhältnis der chemischen Molekel u. der Krystallmolekel auf. Nach der Theorie der Krystallstruktur wird die Krystallmolekel als komplizierter, nämlich als aus mehreren chemischen Molekeln zusammengesetzt angenommen. Die nächste Annahme, daß die Anzahl der zur Krystallmolekel zusammentretenden chemischen Molekel der Symmetriegröße gleich sei, gilt dann, wenn die chemische Molekel selbst keine Symmetrie besitzt, was aber nicht für alle Fälle zuzutreffen braucht. Zu erhoffen wäre, daß aus der Krystallographie die chemischen Formeln einen reellen Wert bekommen könnten, während sie zurzeit nur schematische Ausdrücke sind. Auf die Gedankengänge des Vfs. kann im Referat nicht eingegangen werden, sie führen ihn zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Aus der üblichen Schreibweise der chemischen Formeln kann nicht direkt auf die Symmetrieverhältnisse der chemischen Molekel geschlossen werden. — 2. Bei der Schätzung der Symmetrieverhältnisse der chemischen Molekel ist nicht nur auf die Anordnung der peripherisch liegenden Radikale, sondern auch auf den innern Kern Bezug zu nehmen (vgl. TSCHERMAK, TSCHERMAKS min. et petr. Mitt. 22. 393; C. 1903. II. 1200). — 3. Die Symmetrieverhältnisse sind nicht allein durch die Anordnung der Teile in der chemischen Molekel bestimmt, es hat vielmehr noch die Vereinigung dieser Molekel zur Krystallmolekel statt, und die Symmetrie des Krystalls ist, wenigstens teilweise, durch die daraus entstehenden Wiederholungen der Teile bedingt. — 4. Besitzt die chemische Molekel eine Symmetrieart, so ist die Krystallstruktur der respektiven Verb. durch ein asymorphes regelmäßiges System vertreten; bis jetzt wurde aber keine beweisende Tatsache aufgefunden, daß solche Systeme wirklich existieren. — 5. In bezug auf die Symmetrieverhältnisse der Atome selbst sind die endgültigen Resultate noch zu erwarten; aber für einige davon sind noch keine dem widersprechende Tatsachen gefunden, daß solche Symmetrieelemente ihnen eigen sind. Besonders gilt dies für C, dessen Atom als Tetraeder aufgefaßt werden kann, und für Al, welchem die dreizählige Symmetrie-



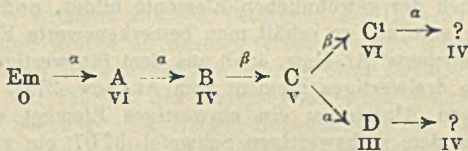
achse zukommt. Diese Symmetrieverhältnisse sind aber nicht mit mathematischer Genauigkeit, sondern nur annäherungsweise anzunehmen. (Ztschr. f. Kristallogr. 52. 22—43. 4/3. Petersburg.) ETZOLD.

**Alexander Fleck**, *Das periodische System und die Radioelemente*. (Vgl. folgendes Ref.) Nach RUSSELL (vgl. S. 979) soll *Thorium D* Analogien mit dem Blei (oder Quecksilber) zeigen. Vf. führt Gründe an, die dagegen sprechen. Gibt man zu Th D Blei und fällt dieses als Chlorid, so bleibt Th D in Lsg. Die Flüchtigkeit des Th D ist größer als die des Poloniums, Th B und Th C, aber geringer als die des Hg. Wahrscheinlich gehört es eber der Zn-, Cd-, Hg-Untergruppe als der Ge-, Sn-, Pb-Untergruppe an. (Chem. News 107. 95. 21/2. [13/2.] Glasgow. Univ.) BUGGE.

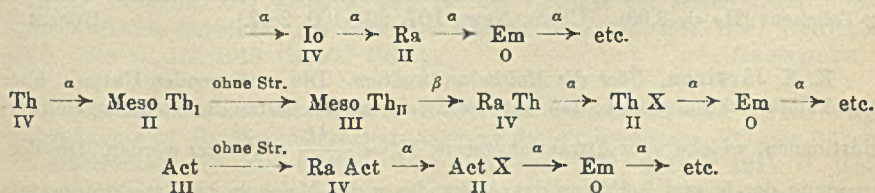
**Frederick Soddy**, *Die Radioelemente und das periodische Gesetz*. Vf. diskutiert die Stellung der *Radioelemente* im periodischen System auf Grund der von ihm, von RUSSELL (vgl. S. 979), von HEVESY (vgl. S. 781), FAJANS (vgl. S. 1173) und anderen Forschern ausfindig gemachten Regeln. Die *Radiumreihe* stellt sich mit den Gruppennzahlen ihrer Elemente wie folgt dar:



Wenn in einer oder mehreren Zerfallsreihen Elemente mit gleicher Gruppennzahl vorkommen, so sind sie in ihren Eigenschaften identisch und auf chemischem Wege nicht trennbar. Die Anwendung dieser Regel auf die Elemente der Radiumreihe ergibt, daß Ra u. Ra C<sub>1</sub> nicht vom Polonium chemisch trennbar sind. Ra C<sub>2</sub> ist wahrscheinlich nicht vom Thallium zu trennen; die beiden Endprodd. der Radiumreihe (At.-Geww. 106, bezw. 210) sind nicht trennbar vom Blei. In der *Thoriumreihe*:



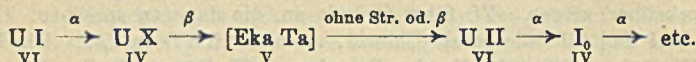
sind demnach Thorium A u. C<sup>1</sup> untrennbar vom Polonium. Die beiden Endprodd. sind nicht vom Blei zu trennen; das At.-Gew. dieses „Bleis“ berechnet sich in beiden Fällen zu 208,5. Th D ist ebenso wie Ra C<sub>2</sub> nicht trennbar vom Thallium. Die Elemente vor den Emanationen zerfallen wie folgt:



Wie Fleck gezeigt hat, ist *Mesothorium II* nicht trennbar vom Actinium und *Radioactinium* untrennbar vom Thorium. — Die Radiumreihe vom Ionium



aufwärts verläuft ähnlich wie die Thoriumreihe vom Radiothorium aufwärts; hier sind nur noch Lücken zwischen dem Ionium und Uran. Jedenfalls ist Uran X das Prod. von Uran I und nicht von Uran II. Das unbekannte Prod. des Ur X muß zur V. Gruppe gehören und ein Homologes des Tantal sein. Dieses „*Ekatanal*“ kann, wenn seine Periode sehr lang ist, nur  $\alpha$ -Strahlen geben; sein Prod. muß, wenn es keine  $\alpha$ -Strahlen emittiert, der VI. Gruppe angehören:



Verschiedene Gründe theoretischer Art deuten darauf hin, daß das Ekatanal ebenso wie Ra C u. Th C einen Zerfall in zwei Richtungen erleidet; eine strahlenlose Umwandlung in U II, das dann unter  $\alpha$ -Strahlenemission weiter zerfällt, und eine  $\alpha$ -Strahlenumwandlung in Actinium, das unter strahlenloser Umwandlung die Zweigerie fortsetzt. Auch experimentelle Gründe machen es nicht unwahrscheinlich, daß Actinium tatsächlich aus UX über ein intermediäres Element gebildet wird. Vf. hat im Verlauf von vier Jahren das Actinium gemessen, das in zwei Uran X-Präparaten (aus 50 kg Uran) anwesend war; die Messungen haben eine zwar sehr kleine, aber regelmäßige Zunahme ergeben. Das hypothetische Ekatanal wird sich voraussichtlich vom Tantal trennen lassen.

Es läßt sich voraussehen, daß alle Endprodd. aus radioaktiven Umwandlungen (wahrscheinlich 6) vom Blei chemisch nicht zu trennen sind. Die At.-Geww. dieser Endprodd. berechnen sich zu 210—206. Nimmt man an, daß alles auf der Erde vorhandene Blei aus radioaktiven Umwandlungen entstanden ist, so muß, wenn das At.-Gew. des Pb 207,1 ist, ungefähr eine Hälfte des Bleis aus dem Zerfall von Uran u. die andere Hälfte aus dem Zerfall von Thorium resultieren. (Chem. News 107. 97—99. 28/2. [18/2.] Glasgow. Univ. Phys.-chem. Lab.) BUGGE.

**Hawksworth Collins**, *Die Struktur einiger Elemente*. Wie zuerst SODDY gefunden hat (vgl. RUSSELL, S. 979), unterscheidet sich die Valenz eines radioaktiven Elements, das ein  $\alpha$ -Teilchen emittiert, von der Valenz des nach dieser Emission resultierenden Elements um zwei Einheiten. Nimmt man an, daß ein  $\alpha$ -Teilchen einen Bestandteil auch der gewöhnlichen Elemente bildet, und wendet man obige Regel auf diese Elemente an, so erhält man bemerkenswerte Ergebnisse. Bei der Emission eines  $\alpha$ -Teilchens (At.-Gew. 4,00) aus dem fünfwertigen Phosphor (31,04) müßte entstehen ein dreiwertiges Element vom At.-Gew. 27,04 (Aluminium: 27,1); aus dem dreiwertigen Aluminium ein einwertiges Element vom At.-Gew. 23,1 (Natrium: 23,00); aus dem sechswertigen Schwefel (32,07) ein vierwertiges Element vom At.-Gew. 28,07 (Silicium: 28,3); aus dem vierwertigen Silicium ein zweiwertiges Element vom At.-Gew. 24,3 (Magnesium: 24,32) etc. Berechnet man die Differenzen der At.-Geww. folgender Paare von Elementen: P und Al, Al und Na, Si u. Mg, S und Si, B und Li, Sc und Ca, Ti und Sc, Mn und V, Ne und O, O und C, Ra und Nt, so erhält man als mittlere Differenz den Wert 4,00, also das At.-Gew. des  $\alpha$ -Teilchens (He = 3,99). (Chem. News 107. 99—100. 28/2.) BUGGE.

**K. K. Järvinen**, *Über die Molekularattraktion*. Die vorliegenden Unterss. über Molekularattraktion zeigen, daß mit der Erfahrung am besten die Gleichungen übereinstimmen, welche vom Attraktionsgesetz  $F_r = \frac{m^2 k}{r^6}$  abgeleitet werden. Die Verwendung der 5. und 7. Potenz des Abstandes  $r$  der Molekeln im Attraktionsgesetz ist aber auch möglich, insbesondere dann, wenn die zur Aufstellung der Gleichungen nötigen Nebenannahmen nicht ganz richtig gewählt sind. Dagegen sind kleinere



Potenzen ausgeschlossen. Geprüft wurde die Richtigkeit der Gleichungen an dem für die Verdampfungswärme und innere Wärme aus dem Attraktionsgesetz berechneten Werte von Äthylalkohol, Methylalkohol, Äthyläther, Aceton, W., Bzl., Chlf., Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, fl. Chlor. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 541—74. 11/3. 1913. [24/12. 1912].)  
LEIMBACH.

G. Tammann, *Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. II. Der Polymorphismus.* (Ann. der Physik [4] 40. 297—327; C. 1911. II. 1092.)  
GROSCHUFF.

G. Tammann, *Zur Theorie des Polymorphismus.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 325; C. 1911. II. 1092.) A. *Die Änderung der Molekularkonzentration bei der Bildung und Umwandlung von Krystallen.* (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 716; C. 1910. II. 1179.) Vf. diskutiert an der Hand schematischer Figuren die Konzentrationsänderungen beim Auftreten eines Umwandlungspunktes (Enantiotropie), bei der Krystallisation der Glieder einer „Krystallgruppe“ (Monotropie), die Krystallisation verschiedener Krystallgruppen aus assoziierten Fl. bei Änderung des Drucks. Dabei wird gezeigt, daß die ältere Theorie des Polymorphismus, wie sie auch durch SMITS (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 421; C. 1911. I. 1622) weiter ausgebaut wurde, und die vom Vf. aufgestellte neue Theorie zum Teil zu verschiedenen Resultaten führt. Wird das Zustandsfeld der Fl. durch mehr als eine Gleichgewichtskurve stabiler Zustände von dem des Anisotropen getrennt, so ist die Fl. assoziiert; begrenzt nur eine Gleichgewichtskurve stabiler Zustände das Feld des Anisotropen, so kann die Fl. n., aber auch assoziiert sein. Dementsprechend darf man eine Krystallart, deren Zustandsfeld zu tieferen Temp. hin durch zwei Gleichgewichtskurven von Zustandsfeldern anderer Krystallarten getrennt ist, als einen Mischkrystall ansprechen, während bei Begrenzung durch eine Gleichgewichtskurve der betreffende Krystall wahrscheinlich nur aus einer Molekularart aufgebaut ist, aber auch ein Mischkrystall sein kann. Die Herstellung und Erhaltung des inneren Gleichgewichts, die zur Krystallisation einer bestimmten Krystallart notwendig sind, sowie die Herst. der hierzu erforderlichen Werte von Druck u. Temp. reichen nicht hin, um den Prozeß der Krystallisation einzuleiten, obwohl sie die Vorbedingungen sind. Vielmehr ist dazu noch das Einsetzen eines anderen Vorganges nötig, dessen Existenz aus den Tatsachen der Unterkühlung und der Impfwrk. hervorgeht, und welche an Resonanzerscheinungen erinnert.

B. *Die thermischen Kennzeichen der Formen einer thermodynamischen Krystallgruppe.* Mit Hilfe der Flächen des thermodynamischen Potentials, der  $\zeta$ -Flächen, kann man für die Schmelz- und Umwandlungspunkte der Formen einer thermodynamischen Gruppe zu Regeln über den Zusammenhang der Reihenfolge der Schmelz- und Umwandlungspunkte gelangen, welche praktisch die Entscheidung über die Zugehörigkeit einer Form zu einer thermodynamischen Gruppe zulassen. Ferner können hierzu die Volumbeziehungen, die Schmelz- und Umwandlungswärmen und die Richtungen der Schmelz- und Umwandlungskurven herangezogen werden. Bezüglich des weiteren muß auf das Original mit seinen Figuren und mathematischen Entwicklungen verwiesen werden. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 807—31. 1/2. 1913. [26/10.\* 1912].)  
GROSCHUFF.

G. Tammann, *Zur atomistischen Theorie des Polymorphismus. A. Der Polymorphismus und die Molekularzusammensetzung der Flüssigkeiten.* Vf. gibt frühere Schlußfolgerungen (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 325; C. 1911. II. 1092) über die Molekularzusammensetzung der Fl. auf Grund der Gesetze von EÖTVÖS wieder. — B. *Die Änderung der Molekularkonzentration bei der Bildung und Umwandlung von Krystallen* (s. vorst. Ref. unter A.). — C. *Die thermischen Kenn-*



zeichen der Formen einer thermodynamischen Krystallgruppe (s. vorst. Ref. unter B). (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 172—200. 28/1. 1913. [25/11. 1912.]) GROSCHUFF.

G. Tammann, *Die Methode der Bestimmung von p-T-Linien zur Feststellung von Zustandsdiagrammen*. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1912**. 790—802; C. **1913**. I. 585.) GROSCHUFF.

Ernest Feilmann, *Die Tendenz der Atomgewichte, sich ganzen oder halbganzen Zahlen zu nähern*. Rundet man die Atomgewichte von 1913 auf eine Dezimale ab und stellt dann die Elemente nach der Größe dieser Dezimalen zu Gruppen zusammen, so kommen auf 0: 23; auf 9: 10; auf 5: 9,5; auf 1: 9 Elemente; die anderen Dezimalen sind seltener. Man erhält also eine symm. Kurve, welche in der Nähe der ganzen Zahlen stark ansteigt und bei 0,5 ein kleineres Maximum besitzt. (Chem. News **107**. 15—16. 10/1. 1913. [21/11. 1912.\*]) FRANZ.

N. Kolosowski, *Thermochemische Untersuchung des Lösungsvorganges im Zusammenhang mit den theoretischen Anschauungen über die Verhältnisse der chemischen Eigenschaften der Lösungen*. In der ersten Abhandlung des Vfs. (vgl. S. 367) sind die molekularen Lösungswärmen des NaCl in A.-W.-Gemischen bestimmt worden. Die Unters. wird nunmehr auf die Salze NaNO<sub>3</sub>, KCl und KNO<sub>3</sub> ausgedehnt. Folgende Werte wurden erhalten:

Lösung:	% Alkohol	Spez. Wärme der Endlsg.	Mol. Auflösungswärme
NaNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 15 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	16,09	1,015	—6395
NaNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 30 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	27,72	1,005	—6767
NaNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 35 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	30,91	0,944	—6772
NaNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 40 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	33,83	0,986	—6871
NaNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 50 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	38,99	0,961	—6702
NaNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 100 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	56,10	0,864	—5718
KCl + 200H <sub>2</sub> O + 15 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	16,09	1,012	—5372
KCl + 200H <sub>2</sub> O + 30 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	27,72	1,005	—5970
KCl + 200H <sub>2</sub> O + 35 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	30,91	0,993	—6188
KCl + 200H <sub>2</sub> O + 40 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	33,83	0,986	—6239
KCl + 200H <sub>2</sub> O + 50 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	38,99	0,952	—6016
KCl + 200H <sub>2</sub> O + 100 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	56,10	1,854	—5397
KNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 10 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	11,33	1,000	—9208
KNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 15 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	16,09	1,011	—9611
KNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 30 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	27,72	1,002	—9772
KNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 35 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	30,91	0,986	—9803
KNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 40 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	33,83	0,985	—9785
KNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 50 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	38,99	0,961	—9640
KNO <sub>3</sub> + 200H <sub>2</sub> O + 100 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . .	56,10	0,858	—8495

Indem Vf. die Differenzen der molekularen Lösungswärmen z. B.: Lösungsmittel 200H<sub>2</sub>O NaNO<sub>3</sub>—KNO<sub>3</sub> = —5103 + 8234 = 3131, für diese Salze berechnet, findet er eine gute Konstanz dieser Differenzen, was auf die Additivität dieser Erscheinung deutet. Die Kurven der molekularen Lösungswärmen der untersuchten Salze in A.-W.-Gemischen tragen alle den gleichen Charakter und weisen bei ca. 30% A. ein Minimum auf. Dieselben sind nicht völlig gleich, aber die relativen Abweichungen genügen dem Gesetz der Additivität u. den konstanten Verhältnissen, was für die chemische Natur dieser Lsgg. spricht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 22—52. 10/2. 1913. [Dez. 1912.] St. Petersburg.) FISCHER.



**C. Reichard**, *Über Gesetzmäßigkeiten bei der Hygroskopie chemischer Verbindungen*. Aus den Ausführungen des Vf. sei hervorgehoben, daß sich unter der großen Zahl der hygroskopischen Körper kein einziges freies Element befindet, stets handelt es sich um Verbb. von mindestens 2 Elementen, entweder Metall + Metalloid oder 2 Metalloide. Bei den meisten hygroskopischen Stoffen verlaufen die hygroskopischen Erscheinungen weder unter Änderung von bestimmten physikalischen Eigenschaften noch Wechsel der chemischen Individualität. Die Hygroskopie ist nicht an einzelne bevorzugte Elemente gebunden, sondern findet als eigentlichsste und wahrscheinlichste, den Tatsachen am besten entsprechendste Erklärung die gegenseitige räumliche Lagerung der die Hygroskopie bedingenden Grundstoffe. Nicht nur Krystalloide, sondern auch Kolloide können hygroskopisch sein. (Pharm. Zentralhalle 54. 287—90. 20/4.) GRIMME.

**R. D. Kleeman**, *Über die mit der Oberflächenspannung verknüpften Eigenschaften einer Flüssigkeit*. (Vgl. S. 490.) Nach einer früher abgeleiteten Formel  $\lambda_a = \frac{U \cdot m_a^{1/2} \cdot d_1^{3/2}}{6 \cdot 0,876}$  wird die Masse  $m_a$  eines Wasserstoffatoms zu berechnen gesucht, wenn die Oberflächenspannung  $\lambda_a$  bei Abwesenheit einer Übergangsschicht, die D.  $d_1$  und die Energiemenge  $U$  bekannt ist, die gegen die Molekularattraktion aufgewendet werden muß, um die Moleküle eines Grammes Substanz unendlich weit voneinander zu entfernen. Diese Energiemenge kann man bei tiefen Temp. gleich der inneren Verdampfungswärme  $L$  setzen. Für Wasserstoff ergibt sich die absolute M. eines Atoms zu  $1,56 \cdot 10^{-24}$  g.

Es werden die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, innerer Verdampfungswärme, Kompressions- und Ausdehnungskoeffizienten erörtert, ferner der Einfluß einer Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche auf die Oberflächenspannung in Beziehung zum Radius der Wirkungssphäre eines Moleküls, die Eigenschaften eines ebenen Flüssigkeitshäutchens und die Polymerisation der Moleküle in einem Stoffe. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 149—59. 14/2. 1913. [18/12. 1912.] Emmanuel College.) MEYER.

**William Jacob Jones**, *Über die Größe der Oberflächenmenge fester Stoffe*. Es wird gezeigt, daß der Energiebetrag, welcher seinen Sitz an der Trennungsoberfläche zwischen einem festen Stoff u. seiner gesättigten Lsg. hat, aus der Änderung der Löslichkeit mit der Größe der mit den gesättigten Lsgg. im Gleichgewicht stehenden Teilchen des festen Stoffes ermittelt werden kann. Die Oberflächenenergien von Gips und Bariumsulfat in Berührung mit den gesättigten Lsgg. sind ca. 1050, bzw. 1300 Erg  $\text{cm}^{-2}$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 448—56. 4/3. 1913. [28/11. 1912.] Manchester. SCHLUNCKSches Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

**P. von Weimarn**, *Wie erhält man eine dispersoide Lösung eines beliebigen Körpers?* Vf. weist darauf hin, daß die dispersoidchemische Theorie der Lsgg. zu ihrer Grundlage die Klassifikation und die Vergleichung der Eigenschaften der Lsgg. nehmen muß, nicht bloß nach der absoluten Konzentration oder der absoluten Untersättigung, sondern auch nach der Konzentration, verglichen mit der Konzentration der Sättigung, d. h. mit der Löslichkeit, resp. nach der relativen Untersättigung. In der gesättigten Lsg. einer festen Phase existiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den dispergierenden und aggregierenden Prozessen. Für eine u. dieselbe Anzahl Moleküle des festen Körpers, der sich in den verschiedenen Dispersionsmitteln lösen soll, ist eine sehr verschiedene Anzahl von Molekülen der Dispersionsmittel nötig, um das erwähnte dynamische Gleichgewicht zu erzielen. Die dispergierende Wrkg. des Dispersionsmittels trägt einen adsorptionalen oder



capillaren Charakter und zwischen den Adsorptions- und chemischen Kräften ist nur ein Unterschied in der Größe der Intensität zu verzeichnen. Nach der Ansicht des Vfs. existieren in der Abhängigkeit von der Temp. der Lsgg., wenn man der Kurve der Löslichkeit folgt, drei Arten von Solvaten: In der ersten Art der Solvate, die sich hauptsächlich in den Lösungen bei hohen Temp. finden, ist das Lösungsmittel mit schwacher Intensität gebunden, und solche Solvate werden „Adsorptionssolvate“; in der zweiten Art der Solvate ist der geringere Teil des Lösungsmittels fest chemisch gebunden, der größere Teil dagegen nur schwach, resp. adsorptionell, diese Art der Solvate werden „Solvatoide“ genannt, und sie herrschen bei mittleren Temp. vor; in der dritten Art der Solvate ist der größte Teil des Lösungsmittels fest chemisch gebunden und der kleinere schwach, resp. adsorptionell. Derartige Solvate kommen hauptsächlich in Lsgg. bei niedriger Temp. vor, und für diese beläßt der Vf. die Bezeichnung „Solvate“.

Auf die Frage, wie man eine dispersoide Lsg. von bedeutender Konzentration für einen beliebigen Körper erhalten kann, wird folgende Antwort gegeben: „Vor allem ist eine physiko-chemische Bedingung für die dispersoide Kondensation zu geben, welche zum Zweck der Erhaltung dispersoider Lsg. geringer Konzentration sich bietet; speziell muß man ein Dispersionsmittel aussuchen, in welchen der gegebene feste Körper nur spurenweise löslich ist; ferner muß man vor der dispersoiden Kondensation solche Körper in das Dispersionsmittel einführen, welche bei der dispersoiden Kondensation entweder die Erscheinung des dispersoiden Parasitismus oder langsame Prozesse chemischer Lsg. oder, endlich, dynamische Perturbationen, die nicht wesentlich die physische oder chemische Löslichkeit der dispersen Phase verändern, hervorrufen (z. B. Solvation). Unter *dispersoidem Parasitismus* versteht Vf. die Erscheinung, daß die die dispersoide Phase eines festen Körpers bildenden Teilchen in irgend einer Lsg. infolge physikalischer Kohäsion, oder eines beginnenden und langsam verlaufenden chemischen Prozesses sich mit den gelösten Molekülen verbinden, wobei das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der gelösten Moleküle und der dispersen Teilchen ein derartiges ist, daß die Summe der Auftriebskräfte der Moleküle nicht überschritten wird. Zum Schluß diskutiert der Vf. die Bedingungen, unter welchen die Anwendung der Systematik WO. OSTWALDS auf die dispersen Systeme rationell ist. (Kolloidchem. Beih. 4. 175—96. 20/2. 1913. [2/11. 1912.] St. Petersburg. Berginstitut.)

FISCHER.

A. Rakowski, *Zur Kenntnis der Adsorption. VIII. Die Adsorption durch Stärke in gemischten Lösungen.* In der Abhandlung des Vf. (Journ. Russ. Phys.-Chem.-Ges. 44. 586; C. 1912. II. 667) wurde die *Adsorption durch Stärke* nur der Alkalien untersucht. Nunmehr wird dieselbe auch auf Mischungen der Alkalien mit Salzen, sowie binäre Mischungen der Alkalien ausgedehnt. Die *Adsorption des NaOH durch Kartoffelstärke* wird erhöht durch K- und Na-Salze organischer und anorganischer SS., wobei die Meistzahl der Salze eine gleiche *Erhöhung der Adsorption* (um 10—12%) bewirkt.  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  üben eine bedeutend geringere Wrkg. aus. Der *Einfluß der Konzentration eines Salzes auf die Adsorption* ist an dem Beispiel  $NaOH + nNaCl$  untersucht worden: ( $n = 0—15$ ) je größer die Konzentration des Salzes, um so größer ist die Adsorption; während bei einer Konzentration des Alkalis 0,08, die durch 10 g Kartoffelstärke adsorbierte Menge 39% betrug, war dieselbe bei  $n = 15$  für NaCl gleich 75,25%. Die Ggw. von Salzen in äquivalenten Mengen erhöht die Adsorption, verändert aber nicht die Form der Adsorptionsisotherme. Bei Ggw. von Salzen adsorbiert die Kartoffelstärke bedeutend mehr Alkali, ohne dabei verkleistert zu werden. Ganz ähnlich wie die Adsorption des NaOH verhält sich diejenige des  $Ba(OH)_2$  bei Ggw. von Bariumsalzen. Der Koeffizient  $1/p$  der Isotherme ist für reines  $Ba(OH)_2 = 0,84$  u.



$\beta = 19,16$ ; für  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{BaCl}_2$  ist  $1/p = 0,85$  und  $\beta = 28,37$ . Ganz anders verhält sich  $(\text{NH}_4)\text{OH}$ , wo die Ggw. von Ammoniumsalzen praktisch die an sich geringe Adsorption durch Kartoffelstärke nicht verändert. Viel komplizierter gestaltet sich die Adsorption, wenn das Alkali und das anwesende Salz verschiedene Kationen besitzen. In den Systemen  $\text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{BaCl}_2$  und  $\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$  verläuft die Adsorption ebenso wie in Lsgg. der reinen Alkalien: die Summe des adsorbierten Alkalis ist fast gleich derjenigen in Lsg. von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , nur werden hier gleichzeitig sowohl  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{NaOH}$  adsorbiert, wobei von dem ersten 86% der gesamten adsorbierten Menge aufgenommen werden. Die Ggw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erniedrigt die Adsorption sowohl von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  als auch  $\text{NaOH}$ . In den Systemen:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + n \text{NaOH}$  werden beide Alkalien adsorbiert, jedoch das  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  stärker als  $\text{NaOH}$  im Vergleich zu der Adsorption in den Lsgg. der Komponenten. Die adsorbierte Menge von  $\text{NaOH}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wird nicht verändert, wenn  $\text{NH}_4\text{OH}$  zugegen ist, die Adsorption von  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  wird bei Ggw. von  $\text{NaOH}$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  noch kleiner wie in Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{OH}$  allein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 7—12. 10/2. 1913. [September 1912.] Moskau. Zentrales chem. Lab. des Finanzministeriums.)

FISCHER.

A. Rakowski, *Zur Kenntnis der Adsorption. IX. Adsorption und Hydrolyse.* (vgl. vorsteh. Ref. und früher.) Unter der Annahme, daß die Stärke mit Basen Amylate nach der Art der Saccharate bildet, u. daß bei der Adsorption der Basen durch Stärke zugleich auch W. adsorbiert wird, somit in der festen Phase eine hydrolytische Zers. des Amylats stattfindet:  $\text{AmH} + \text{MOH} \rightleftharpoons \text{AmM} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{AmH}$  — Stärke;  $\text{AmM}$  — Amylat) berechnet Vf. seine früheren Vers. bezüglich der Adsorption von Basen durch Stärke nach der Gleichung:  $\frac{X}{(N-x)(a-x)} = K_n$ .

Wo  $X$  die gebildete Amylatmenge in Milliäquivalent,  $N-x$  diejenige der freien Stärke und  $a-x$  der freien Base bedeuten. Der Index  $n$  bei  $K$  gibt die Anzahl der Komplexe  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  im Amylat, welche mit einem Äquivalent Metall verbunden sind. Die Rechnung ergibt eine sehr gute Konstanz der  $K$ -Werte bei den Vers. über die Adsorption von  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  durch Stärke. Die hier sich bildenden Amylate enthalten pro Atom Metall  $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ,  $n = 3$ . Für  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  beträgt  $n = 1$ . Alle Berechnungen sind ausgeführt worden für das konstante Volumen von 100 ccm. Folgende  $K$ -Werte wurden gefunden:

Kartoffelstärke + LiOH . . .	0,0339	Reisstärke + NaOH . . .	0,0336
„ + NaOH . . .	0,0375	Weizenstärke + NaOH . . .	0,0392
„ + KOH . . .	0,0384	Kartoffelstärke + $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . . .	} 0,0665
Arrowroot Bermuda + NaOH .	0,0364	„ + $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . . .	
„ St. Vincent + NaOH .	0,0368	„ + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . . .	

Die angeführte Gleichung der Hydrolyse charakterisiert viel besser die gleiche Wrkg. der Alkalien einerseits u. der Hydroxyde von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als die übliche Adsorptionsgleichung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 13—21. 10/2. 1913. [Nov. 1912.] Moskau. Zentrales chem. Lab. des Finanzministerium.)

FISCHER.

Jean Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch Fettsäuren und ihre Ester in wässrigen und alkoholischen Lösungen.* (Vergl. S. 587.) Die Absorption der ultravioletten Strahlen durch die Fettsäuren und ihre Ester beginnt ungefähr bei  $\lambda$  2600—2500 A.-E. und nimmt für kurzwelligere Strahlen immer mehr zu. Die Photographie mittels Quarzspektrographen in Luft gestattet nicht die quantitative Unters. der Absorptionsspektren über  $\lambda$  2144 hinaus. Wahrscheinlich sind die beobachteten Spektren nur



der Anfang von Absorptionsbanden, deren Maxima jenseits  $\lambda$  2144 liegen. Da man bei einem Vergleich von Absorptionsspektren verschiedener Körper die Lage der Absorptionsbanden, ihre Höhe u. ihre Breite messen muß, bei den Fettsäuren und ihren Estern die Lage der Absorptionsmaxima aber nicht direkt ermittelt werden kann, läßt sich nur auf indirekte Weise feststellen, ob die Banden nur parallel zueinander verschoben sind, oder ob die Absorption wirklich verschieden ist, d. h. ob die Höhe der Banden bei gleicher Lage der Maxima variiert. Dies geschieht, indem man die Wellenlängen untersucht, für welche die verschiedenen Körper denselben Absorptionskoeffizienten haben, u. indem man die diesen Wellenlängen entsprechenden Frequenzdifferenzen berechnet. Die Vff. teilen tabellarisch die Werte für die molekularen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  (berechnet nach der Formel  $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$ ) für folgende Substanzen (Lsgg. in A.) mit: Ameisensäure, Methyl-, Äthyl-, Propylformiat, Essigsäure, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylacetat, Propionsäure, Methyl-, Äthyl-, Propylpropionat, n. Buttersäure, Methyl-, Äthyl-, Propylbutyrat, n. Valeriansäure, Methylvalerat; ferner für wss. Lsgg. von Ameisensäure, Natriumformiat, Essigsäure u. Natriumacetat. Auszugsweise seien folgende Daten wiedergegeben:

$\lambda$	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Methylformiat	Methylacetat	Methylpropionat
2144	—	48,4	—	70	48,4	70
2195	48,4	35	40,4	59,2	40,4	48,4
2265	35,4	20	24,6	38,8	22,2	27,9
2288	27	16,6	19,4	31,7	16,2	16,2
2307	23,1	14	15,8	27	14	14
2329	18,6	10,8	11,6	21,6	10,8	10,8
2338	17,2	9,4	10,1	19,4	7,8	7,8
2348	15,1	7,8	8,9	17,5	6,3	6,8
2366	12,1	6,0	6,7	14,6	4,2	4,2
2375	10,8	5,0	5,6	12,6	3,6	3,8
2389	10,1	3,8	4,6	9,9	2,8	3,2
2405	8,45	2,8	3,36	7,8	1,9	2,16
2424	6,4	1,8	2,4	5,6	1,4	1,5
2440	4,58	1,4	1,5	2,97	0,9	0,98
2460	3	0,7	0,9	2,8	0,54	0,54

Bei Berücksichtigung aller erhaltenen numerischen Resultate gelangt man zu folgenden Schlüssen: Die Absorption der ultravioletten Strahlen ist für die SS. u. die entsprechenden Ester fast gleich; die Ester absorbieren im allgemeinen (zumal die kurzen Wellenlängen) etwas stärker als die SS. Infolgedessen ist bei einem Körper  $C_nH_{2n+1} \cdot COO \cdot R$  die Absorption durch das Säureradikal bestimmt, während das Alkoholradikal nur von geringem Einfluß ist. Vergleicht man also die Absorptionskoeffizienten der Ester verschiedener SS., welche dasselbe Alkoholradikal enthalten, so findet man dieselben Differenzen wie für die entsprechenden SS. Für den ultravioletten Spektralbezirk  $\lambda$  2600—2144 ist die Absorption alkoholischer Lsgg. stärker, als die von wss. Lsgg.; wahrscheinlich ist dieser Unterschied auf die Verschiebung der Absorptionsbanden nach Rot im Alkohol zurückzuführen. Nach ihrem Absorptionsvermögen geordnet, nehmen die SS. folgende Reihenfolge ein: Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure. Die Zunahme der  $CH_2$ -Gruppen im Mol. der SS. verändert die Form der Absorptionskurve nicht, sondern äußert sich hauptsächlich in einer Verschiebung der Banden nach Rot zu. Die Natriumsalze der Ameisen- und Essigsäure absorbieren viel weniger als die SS. selbst. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 550—52. [17/2.\*].) BUGGE.



J. Koenigsberger und G. Gottstein, *Über den Halleffekt*. Der Halleffekt paßt trotz mancher Widersprüche in die Elektronentheorie der Metalle hinein. Seine Beziehung zur Größe der elektrischen Leitfähigkeit u. zur Elektronenzahl tritt klar hervor. (Physikal. Ztschr. 14. 232—37. 15/3. [17/2.]) BYK.

W. Friedrich, *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen und die Raumgitter der Krystalle*. Der Aufsatz ist ein Auszug aus einer gemeinsam mit M. Laue u. P. Knipping in Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 5. 303 veröffentlichten Arbeit. Durch den Nachweis von Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen würde bewiesen sein, daß dieselben periodischen Charakter besitzen und monochromatische Bestandteile enthalten. Da für Interferenzerscheinungen an gitterartigen Gebilden zur deutlichen Trennung der Intensitätsmaxima die Gitterkonstante nicht erheblich größer sein darf als die Wellenlänge, müßte nach den Beugungsverss. für Röntgenstrahlen ein Gitter mit der Gitterkonstante von ungefähr  $10^{-8}$  cm verwendet werden, was sich nicht herstellen läßt. LAUE sprach nun Vf. gegenüber die Vermutung aus, daß die regelmäßige Anordnung der Moleküle in einem Krystall nach Raumgittern Anlaß zu Interferenzerscheinungen geben könne, wenn man durch einen Krystall Röntgenstrahlen hindurchschickte. Um dies zu erproben, wurde von den von der Antikathode einer kräftigen Röntgenröhre ausgehenden Röntgenstrahlen ein schmales Bündel von ca. 1 mm Durchmesser durch eine Reihe von Bleiblen den ausgeblendet und dieses Bündel durch den zur Orientierung an einem Goniometer befestigten Krystall gesendet. 35 mm hinter dem Krystall war eine photographische Platte angebracht und für Schutz gegen nicht gewollte Strahlen durch Bleischirm und -kasten gesorgt. Nach bis zu 20 Stdn. langer Bestrahlung aller Krystalle zeigte sich auf der Platte neben dem Durchstoßungspunkt des aus den Blendenöffnungen austretenden Strahlenbündels eine Reihe anscheinend geordneter Flecke, u. es ergab sich weiter, daß die Ursache dieser Flecken tatsächlich die Krystallstruktur war. Eine parallel der Würfelfläche aus einem Zinkblendekrystall geschnittene Platte ergab eine Figur, mit Hilfe deren LAUE eine an der oben zitierten Stelle wiedergegebene Theorie der Interferenzerscheinungen entwickeln konnte, welche auftreten, wenn eine Strahlung durch ein Raumgitter fällt unter der Annahme, daß die das Raumgitter bildenden Atome oder Moleküle zu Schwingungen angeregt werden. Neben dem Beweis für die Interferenzfähigkeit der Röntgenstrahlen geben die Verss. viele für die Kristallographie wichtige Aufschlüsse über den Bau der Krystalle. Obwohl die Zinkblende einer hemiedrischen Klasse des regulären Systems angehört, die keine vierzähligen Symmetrieachsen besitzt, zeigt die bei der Durchstrahlung erhaltene Figur ausgeprägte Vierzähligkeit. Diese Tatsache ist wohl ein strikter Beweis für die Raumgittertheorie der Krystalle und zeigt, daß keine andere Eigenschaft als allein das Raumgitter hier in Betracht kommen kann, denn dasselbe hat stets holoedrische Symmetrie. Zu erhoffen ist, daß auf dem eingeschlagenen Wege das im Krystall tatsächlich vorhandene Raumgitter sich nachweisen lassen wird. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 5S bis 62. 4/3.; Le Radium 10. 47—57. Februar 1913. [8/6.\* 1912.] München.) ETZOLD.

G. Wulff, *Über die kristallographische Bedeutung der Richtungen der durch eine Krystallplatte gebeugten Röntgenstrahlen*. Vf. entwickelt, daß die Richtungen der gebeugten Röntgenstrahlen mit kristallographisch möglichen Richtungen in der von FRIEDRICH und KNIPPING (siehe vorstehendes Referat) benutzten Zinkblendeplatte zusammenfallen müssen. Die Maxima auf den von den genannten Autoren erhaltenen Photogrammen sind die Spuren kristallographisch möglicher Richtungen der Krystallplatte auf der Würfelfläche. Sie stellen im ganzen die sogenannte gnomonische Projektion des Krystalls dar. Auf einer solchen Projektion müssen



die Punkte auf Geraden liegen, welche die Spuren kristallographisch möglicher Ebenen darstellen, wie es auf den Photogrammen direkt ersichtlich ist. Die durch die schärfsten Maxima bestimmten Zonen sind (021) und (221). Die für einen Kristallographen auffallende Tatsache, daß die Schnittpunkte dieser Geraden (112) und (021) durch keine Maxima besetzt sind, wird verständlich, wenn wir bemerken, daß die Richtungen der gebeugten Strahlen nicht nur durch die Rationalität der Verhältnisse der Richtungs-cosinus, sondern auch durch die Rationalität dieser Cosinus selbst sich auszeichnen. Die gebeugten Strahlen fallen also nicht mit jeder kristallographisch möglichen Richtung zusammen. Die erwähnten Schnittpunkte entsprechen den Richtungen in der Krystallplatte, die durch irrationale Größen der Cosinus bestimmt werden. Das oben erwähnte Fehlen der Maxima ist mit STARKS Hypothese (Physikal. Ztschr. 13. 973; C. 1912. II. 1765) unvereinbar, nach der die Röntgenstrahlen aus Korpuskeln bestehen sollen, die durch die „Krystallschächte“ dispergiert werden. Richtungen wie (012) u. (112) sind kristallographisch einfach genug, um relativ weite Krystallschächte darzustellen, die auf den Photogrammen entsprechende Maxima haben müßten. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 65—67. 4/3. Moskau.) ETZOLD.

**Georg Wulff**, *Über Krystallröntgenogramme*. Die von M. LAUE, W. FRIEDRICH und P. KNIPPING (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1912) aufgefundenen Interferenzfiguren für Röntgenstrahlen, die Krystalle durchsetzt haben, werden unter weiterer Ausführung der Theorie von LAUE diskutiert. (Physikal. Ztschr. 14. 217 bis 220. 15/3. Moskau. Krystallographisches Lab. der städtischen SCHANIASZWSKI-Univ.) BYK.

**L. Mandelstam und H. Rohmann**, *Reflexion der Röntgenstrahlen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die am Glimmer gefundene Reflexion der Röntgenstrahlen läßt die Interferenzfiguren von LAUE als möglicherweise durch Reflexion bedingt erscheinen. (Physikal. Ztschr. 14. 220—22. 15/3. [13/2.] Straßburg i/E. Physikal. Inst.) BYK.

**Friedrich Dessauer**, *Erzeugung harter Röntgenstrahlen*. In einem Röntgenrohr entstehen die Strahlen verschiedener Härte nacheinander. Man kann daher durch schnelle Unterbrechung sehr harte Strahlen erhalten. (Physikal. Ztschr. 14. 246—47. 15/3. [12/2.] Frankfurt a/M.) BYK.

**Günther Neumann**, *Eine einfache photometrische Methode zur Ausmessung der Schwärzung photographischer Platten*. Die Methode kann ohne weiteres mit einem gewöhnlichen Photometer ausgeführt werden, indem vor die Öffnungen des Photometerkopfes zwei horizontale Spalte gebracht werden, vor deren einem die auszumessende Platte in vertikaler Richtung vorbeigeführt wird. Die Leistungsfähigkeit des Verf. wird an dem magnetischen Spektrum eines  $\text{RaF}_2$ -Präparates u. der Intensitätsverteilung einer Ca-Linie demonstriert. (Physikal. Ztschr. 14. 241—45. 15/3. [26/2.] Breslau. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**S. Oppenheim**, *Zur Analyse von Abklingungskurven*. (Vgl. AIGNER, FLAMM, S. 496.) Vf. weist darauf hin, daß er schon früher (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 118. II a [1909]) ein ähnliches mathematisches Verf. beschrieben hat wie AIGNER und FLAMM. (Physikal. Ztschr. 14. 230—32. 15/3. [4/2.] Wien.) BYK.

**Hugo Kauffmann**, *Betrachtungen über die Fluoreszenztheorie des Herrn Stark*. Vf. verwahrt sich gegen die Kritik von STARK (vgl. S. 211), besonders gegen den Vorwurf, daß er den Verdiensten STARKS nicht gerecht geworden sei. Die theo-



retischen Anschauungen STARKS sind in ihren Konsequenzen unhaltbar, insbesondere ist es gänzlich verfehlt, den Einfluß der Atombindung, also den konstitutionellen Einfluß, auf die Fluoreszenzfähigkeit einer Verb. zu leugnen. Wenn die Theorie STARKS richtig wäre, so müßte jede Elektrolytlsg., in der dauernd Wieder Vereinigungen von Ionen stattfinden, ständig fluorescieren. Die Entdeckung der Fluoreszenz im Ultraviolett durch STARK hat zwar das Tatsachenmaterial vermehrt, aber nichts zur Klärung der Frage beigetragen. — In einer zweiten kurzen Notiz wird die Erwiderung STARKS (vgl. folgendes Referat) zurückgewiesen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 192—96 u. 197. 15/2. 1913. [7/12. 1912].) SACKUR.

**J. Stark**, *Notiz zu diesen Betrachtungen des Herrn Kauffmann.* (Vgl. vorst. Ref.) Die KAUFFMANNsche Erwiderung trägt nichts zur Klärung der Frage bei, da sie nur eine Wiederholung früherer Ausführungen darstellt. Die Fluoreszenz der Elektrolytlsgg. ist keine Konsequenz der Theorie des Vfs, da die Vereinigung der Ionen etwas ganz anderes ist wie die Vereinigung von losgelöstem Elektron und Atom. Dies beweist, daß KAUFFMANN die Theorie des Vfs. nicht verstanden hat. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 196—97. 15/2. 1913. [16/12. 1912.] Aachen.) SACKUR.

**B. J. Strutt**, *Dauer der Lumineszenz der elektrischen Entladung in Gasen und Dämpfen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 86. 529; C. 1912. II. 683.) Vf. zeigt, daß die Lumineszenzerscheinungen bei den elektrischen Entladungen in Dämpfen von Metallen und Nichtmetallen, sowie in permanenten Gasen etwas länger andauern, als der elektrische Strom, der sie erzeugt. Die Lumineszenz nimmt kontinuierlich und ohne unmittelbare Änderung des Spektrums ab, wenn der Strom aufhört. In manchen Fällen ändert sich das Aussehen des Spektrums infolge ungleichen Schwindens der Linien. Von diesen kürzere Zeit als  $\frac{1}{1000}$  Sek. dauernden Effekten unterscheidet sich prinzipiell das Nachleuchten, das in Stickstoff, in sauerstoff- und in wasserstoffhaltigen Gasgemischen beobachtet wird. Die letzteren Erscheinungen dauern unter Umständen mehrere Minuten. Das Spektrum dieser Lumineszenz ist vollkommen verschieden von dem Spektrum der erregenden Entladung. Es handelt sich in diesen Fällen um sekundäre chemische Wrkgg. von Substanzen, die durch die Entladung erzeugt werden (vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 85. 219; C. 1911. II. 346). (Proc. Royal Soc. London. [Serie A.] 88. 110—17. 24/2. [16/1.\*] South Kensington. Imp. Coll. of Science.) BUGGE.

**K. George Falk**, *Die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur. III.* (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 806; C. 1909. II. 1112.) Die früher experimentell gewonnenen Daten für Mol.-Refr. u. -Dispersion von *Diisoamyl, n-Heptylalkohol, n-Buttersäure, Methylhexylketon, Isobutylacetat, Äthyl-n-butyrat, Isoamylacetat* werden mit den Werten verglichen, welche unter Benutzung der Atomrefraktion und -dispersion von EISENLOHR (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 585; C. 1911. I. 624) berechnet worden sind. Dabei ergibt sich, daß bei 20° ein kleiner, und in den meisten Fällen zu vernachlässigender Unterschied zwischen den experimentellen u. berechneten Werten der Mol.-Refr. besteht. Größer ist der Unterschied zwischen den bei 80° bestimmten Mol.-Refr. und den für 20° berechneten Werten; doch liegt die Differenz immer in derselben Richtung und variiert nicht erheblich in der Größe. Für die Molekulardispersion ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Werten von  $M_\beta - M_\alpha$  bei 20° schlecht. Die experimentellen Werte für 80° aber stimmen viel besser mit den berechneten überein. Für  $M_\gamma - M_\alpha$  besteht bei 20° gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten, bei 80° aber sind die experimentellen



Werte höher. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 504—9. 4/3. 1913. [23/10. 1912.] New York. Harriman Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) LEIMBACH.

**W. Bahrđt**, *Messung der spezifischen Wärme der Luft bei konstantem Drucke*. Beschreibung eines von LEPPIN u. MASCHÉ, Berlin SO., Engelufer 17, zu beziehenden App. zur Best. der spez. Wärme der Luft bei konstantem Drucke im Schulunterricht. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 9—12. Januar. Berlin-Lichterfelde.) FRANZ.

**N. Zelinsky**, *Über die selektive Dehydrogenisationskatalyse*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 52—55. — C. 1913. I. 410.) FRÖHLICH.

**W. Bahrđt**, *Messung des spezifischen Gewichtes des Wassers bei verschiedenen Temperaturen*. Ein aus einem Glasballon gefertigter Schwimmer sinkt in W. von 100° zu Boden; man beobachtet die Temp., bei welcher er während des Abkühlens emporsteigt, fügt ein Übergewicht hinzu und beobachtet wieder die Temp. des zweiten Aufsteigens. Aus dem Auftrieb des Schwimmers in W. von 4°, seinem Gewicht und Volumen, dem spez. Gew. des Materials des Übergewichtes und den Ausdehnungskoeffizienten der Materialien läßt sich die Differenz der spez. Gew. des W. bei den beobachteten Temp. berechnen. Erreicht man schrittweise die Temp. 4°, so erhält man eine Reihe von Werten für das spez. Gew. des W. zwischen 100 und 4°. Das Verf. ist für Schulverss. geeignet. Ein in W. von 4° eben schwimmender Schwimmer sinkt in W. von 0 und 8° unter, womit die Existenz eines *Dichtemaximums* des W. demonstriert werden kann. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 5—6. Januar. Berlin-Lichterfelde.) FRANZ.

**W. Bahrđt**, *Messung des spezifischen Gewichtes fester Körper*. Bei der JOLYschen Wage ist die Spiralfeder durch einen horizontalen Stahlstreifen ersetzt worden, dessen freies Ende sich auf einer vertikalen Skala bewegt. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 6—7. Januar. Berlin-Lichterfelde.) FRANZ.

**Ernst Beutel**, *Über ein Unterrichtsmodell des periodischen Systems der Elemente*. Anleitung zur Herst. eines räumlichen Modells des periodischen Systems der Elemente, bei welchem die Elemente nach einem Vorschlage CROOKES längs einer Lemniskatenspirale auf einem Doppelzylinder aneinander gereiht werden. Den Doppelzylinder erhält man, indem man zwei sich berührende Kreise, ausgehend vom Berührungspunkt, in je 8 gleiche Teile teilt und in den Teilpunkten Stäbe errichtet, die von der Spirale in einer Höhe geschnitten werden, die, vom oberen Ende des Stabes gemessen, dem At.-Gew. des an dem Schnittpunkt stehenden Elementes proportional ist. Der im Berührungspunkt errichtete Stab trägt die Elemente der nullten Gruppe; H steht im Abstände 1 vom oberen Ende des Stabes der Halogengruppe. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 13—19. Januar. Wien.) FRANZ.

**Albin Lesky**, *Leitfähigkeit von Glas*. Bei dem Vers. von HEINRICH (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 25. 230; C. 1912. II. 1260) kann man in den Stromkreis einen Multiplikator oder eine Klingel einschalten, die den durch das erhitzte Glas hindurchgehenden Strom anzeigen. Kann man nicht über Starkstrom verfügen, so legt man das Glas mit einem Telephon in den sekundären Kreis eines mit einem Element gespeisten Induktoriums. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 36. Januar. Graz.) FRANZ.

**Friedrich C. G. Müller**, *Die Verwendung des Le Chatelier-Pyrometers beim Unterricht*. Vf. hat eine für Schulzwecke geeignete Form des LE CHATELIERSchen



Thermoelementes von HERAEUS, Hanau, herstellen lassen, deren Verwendung als Pyrometer bei Demonstrationen beschrieben wird. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 26—30. Januar. Brandenburg a. H.) FRANZ.

### Anorganische Chemie.

Yoshito Yamauchi, *Reaktionen des Ozons mit gewissen anorganischen Salzen*. Die Einw. von Ozon auf einige anorganische Salze ist schon von verschiedenen Autoren untersucht worden, doch wurden meist nur die Endprodd. der Rkk. beschrieben. Vf. berichtet über Unterss., die eine Aufklärung des Reaktionsverlaufes bezweckten. Da die Konzentration des Ozons bei jeder Darst. verschieden ist, hat Vf. zur Best. der Konzentration eine Methode ausgearbeitet, bei der eine Probe in 2 Tle. geteilt u. die Konzentration des einen Teils durch Messung, die des anderen Teils durch Analyse bestimmt wird.

Zwei Röhren A u. B (Fig. 16) von nahezu dem gleichen Fassungsvermögen, 35 cm lang u. von ca. 5 cm Durchmesser, die an dem einen Ende mit Hähnen  $a, a'$ , am anderen Ende mit doppelten Hähnen  $b, b'$  und  $c, c'$  versehen sind, werden in geneigter Stellung aufgestellt und am unteren Ende mit einem Verbindungsrohr versehen. In diese Röhren leitet man, während alle Hähne geöffnet sind, ozonisierten

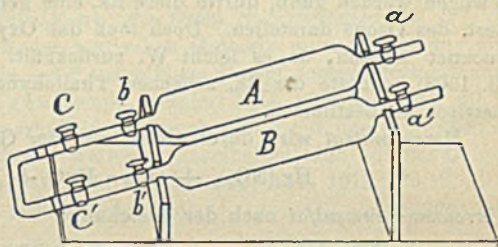


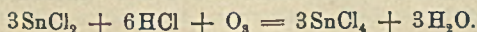
Fig. 16.

Sauerstoff zuerst von A nach B und dann von B nach A, und zwar jedesmal 1,5-mal mehr, als dem Gesamtvolumen beider Röhren entspricht. Man kann nun die Menge Ozon in der einen Röhre dadurch bestimmen, daß man zunächst in den Raum zwischen den Hähnen  $b$  und  $c$ , bzw.  $b'$  u.  $c'$  neutrale KJ-Lsg. bringt, nach entsprechender Stellung der Hähne stark, bis zum Verschwinden des Ozongeruches schüttelt, und dann das in Freiheit gesetzte Jod mit n. Natriumthiosulfat titriert (vgl. TREADWELL, ANNELER, Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 87; C. 1906. I. 159).

Zur Prüfung des Reaktionsverlaufes zwischen Ozon und anorganischen Salzen ließ Vf. eine bekannte Menge Ozon auf eine bekannte, mehr als 1 Äquivalent tragende Menge einer Salzlsg. einwirken. Nach beendeter Rk. wurde die Menge des oxydierten Salzes bestimmt. Auf diese Weise konnte direkt festgestellt werden, ob entsprechend der Gleichung  $O_3 = O_2 + O$  nur 1 Sauerstoffatom, oder entsprechend der Gleichung  $O_3 = 3O$  alle drei Sauerstoffatome an der Rk. teilgenommen haben.

Die Unterss. führten zu den folgenden Ergebnissen.

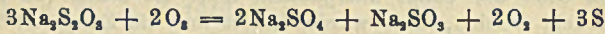
Die Rk. zwischen Arsenitrioxyd und Ozon wird in zutreffender Weise durch die übliche Gleichung:  $As_2O_3 + 2O_3 = As_2O_5 + 2O_2$  wiedergegeben, die zur Oxydation von 2,06 g  $As_2O_3$  1 g Ozon erfordert. Die Überführung von Stannosalzen in Stannisalze durch Ozon ist von SCHÖNBEIN (LIEBIGS Ann. 89. 293) und von WILLIAMSON (LIEBIGS Ann. 61. 14) untersucht worden. Wenn sie, wie angenommen wird, nach der Gleichung:  $3SnCl_2 + 6HCl + 3O_3 = 3SnCl_4 + 3H_2O + 3O_2$  verlaufen würde, würde die Oxydation von 3,96 g  $SnCl_2$  1 g Ozon erfordern. In Wirklichkeit verläuft aber die Rk. nach der Gleichung:





Entsprechend dieser Gleichung oxydiert 1 g Ozon 11,87 g  $\text{SnCl}_2$ . Da Nebenrkk. zwischen dem vorhandenen  $\text{O}_3$  und  $\text{SnCl}_2$  auftreten, wurde eine noch etwas größere Menge  $\text{SnCl}_2$  oxydiert.

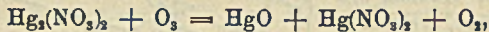
Bei der bisher noch nicht untersuchten *Einw. von Ozon auf Natriumthiosulfat* findet zunächst eine katalytische Zers. des Thiosulfats in Sulfid und Schwefel entsprechend der Gleichung:  $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{S}$  statt. In einem zweiten Stadium der Rk. werden dann zwei der drei gebildeten Moleküle Sulfid durch das Ozon entsprechend der Gleichung:  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{O}_3 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{O}_2$  oxydiert. Die Gesamtrk. kann durch die Gleichung:



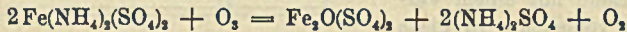
wiedergegeben werden.

Ammoniakalische *Thallonitratlsg.* erfordert zur Oxydation eine der Gleichung:  $2\text{TlOH} + 2\text{O}_3 = \text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$  entsprechende Menge Ozon. Da die Oxydation rasch und vollkommen glatt verläuft, und das gebildete Thallioxyd leicht gewogen werden kann, dürfte diese Rk. eine geeignete Methode zur gravimetrischen Best. des Ozons darstellen. Doch muß das Oxyd bei einer bestimmten Temp. getrocknet werden, da es leicht W. zurückhält. SCHÖNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1508) benutzte die Rk. zwischen Thallohydroxyd und Ozon, um Ozon colorimetrisch zu bestimmen.

*Mercuronitrat* wird durch Ozon nach der Gleichung:



*Ferroammoniumsulfat* nach der Gleichung:



oxydiert. (Amer. Chem. Journ. 49. 55—68. Januar 1913. [20/9. 1912.] Kyoto.)  
ALEXANDER.

Konrad W. Jurisch, *Über die Spannung, Dichte und Ausdehnung des gesättigten Wasserdampfes*. Es werden Formeln für die Spannung, Dichte, spezifisches Volumen, Ausdehnung und Dehnvolumen des gesättigten Wasserdampfes mitgeteilt und besprochen. Dabei werden die mit der Temperatur zunehmenden Funktionen als „Steigen“ von den abnehmenden Funktionen, den „Neigen“ unterschieden. Alle Einzelheiten im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 385—402. 4/3. 1913. [25/9. 1912.])

LEIMBACH.

Konrad W. Jurisch, *Über den Einfluß der Dissoziation auf die Dichte des gesättigten Wasserdampfes*. Die frühere Besprechung (s. voranst. Referat!) der D. des gesättigten Wasserdampfes wird fortgesetzt, u. insbesondere werden die Verhältnisse bei Temp. oberhalb  $T = 985^\circ$  betrachtet. Die ursprüngliche Kurve der Dichte  $\gamma$  des gesättigten Wasserdampfes zeigt den Verlauf der D. unter der Wrkg. der Dissoziation, wie sie oberhalb  $985^\circ$  erfolgt. Multipliziert man  $\gamma$  mit der Dissoziation  $\epsilon$ , so hebt sich die Dissoziation fort, und das Prod.  $\gamma\epsilon$  kann angenähert durch eine Hyperbel dargestellt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 575—80. 11/3. [11/1.])

LEIMBACH.

Konrad W. Jurisch, *Über den Einfluß der Dissoziation auf die Ausdehnung des gesättigten Wasserdampfes*. Wie in voranstehendem Referat für die D., so wird hier für die Ausdehnung der Einfluß der Dissoziation bei Temp. oberhalb  $T = 985^\circ$  untersucht. Auch hier stellt die ursprüngliche Kurve den Verlauf der Ausdehnung unter der Wrkg. der Dissoziation dar, während die Ausschaltung der Dissoziation die Kurve zu einer Hyperbel werden läßt. Die Ausdehnung des Gasgemisches oberhalb  $T = 1000^\circ$  erfolgt proportional der Temp. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 581—86. 11/3. [11/1.])

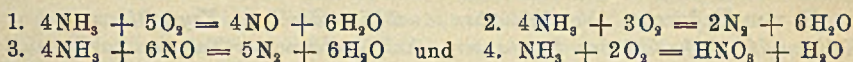
LEIMBACH.



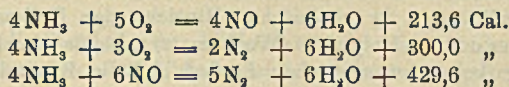
Richard Lorenz, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. VI. Über das Leitvermögen des reinen Wassers.* (V. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 79. 63; C. 1912. I. 1422.) Um zu prüfen, ob die Geschwindigkeitserhöhung, welche die Ionen des W. in W. erfahren, damit zusammenhängt, daß diese Ionen im chemischen Gleichgewicht mit den neutralen Molekülen des Lösungsmittels W. stehen, wurde zunächst die Beweglichkeit des Wasserstoffions und des Hydroxylions für verschiedene Temp. molekularkinetisch berechnet. Dabei ergab sich, daß sich die H-Ionen des W. tatsächlich zwischen 0 und 100° um das 5,1—2,5-fache, die OH-Ionen um das 3,4—1,9-fache schneller bewegen, als die Berechnung ergibt. Die GROTHUSSCHE Hypothese des Leitvermögens, wonach der Weg eines Ions dadurch abgekürzt wird, daß es auf ein neutrales Molekül stößt u. von diesem aufgenommen wird, während das ihm entsprechende Ion auf der anderen Seite des Moleküls gleichzeitig abgestoßen wird, erklärt diese Beobachtung qualitativ befriedigend. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 612—20. 11/3. [18/1.] Frankfurt a. M. Inst. f. physiol. Chem. am physikal. Verein.) LEIMBACH.

F. Russ, *Beitrag zur Dampfdruckkurve des festen Stickstofftetroxyds.* Vf. teilt einige von Ernst Eberwein nach der statischen Methode unter Benutzung eines Quecksilbermanometers bei -15 bis -40° ausgeführte *Dampfspannungsbestimmungen* von festem N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit. Bei niedrigen Temp. reagiert N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nicht merklich mit Hg. Die erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den von SCHEFFER TREUB (S. 773) überein. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 217—22. 28/1. 1913. [20/12. 1912.] Wien. Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung.) GROSCHUFF.

D. Meneghini, *Über die katalytische Oxydation des Ammoniaks.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. 42. I. 126—34; C. 1912. I. 1281.) Die Rk. zwischen NH<sub>3</sub> und O kann man nach 4 Gleichungen formulieren:



Rk. 1. beginnt bei ca. 300° und erreicht ihr Maximum bei etwa 550°, gleichzeitig jedoch beginnt bei dieser letzteren Temp. Rk. 2. Bei Ggw. eines Überschusses an O wird Rk. 1. und wohl auch 4. zur Hauptrk., Steigerung der Temp. bedingt das Anwachsen der (schädlichen) Rkk. 2. und 3. Die Rkk. sind exothermische, wie aus folgenden thermochemischen Gleichungen hervorgeht:



Deshalb erwies es sich als besser, an Stelle reinen Sauerstoffs Luft anzuwenden, um die Temp. des Katalysators nicht zu hoch steigen zu lassen. Der Katalysator befand sich auf einer perforierten Porzellanplatte, die in eine vertikale Röhre aus schwer schmelzbarem Glase eingebaut war, ein Thermolement gestattete, die Temp. direkt abzulesen. Von außen wurde das Rohr elektrisch geheizt. Die Gase, NH<sub>3</sub> (aus einer Bombe) und Luft wurden in einem Vorraum gemischt und passierten dann die Röhre mit dem Katalysator, ein dazwischen eingeschalteter Dreiwegehahn gestattete, während des Vers. in jedem Augenblicke Gasproben zur Unters. zu entnehmen. Die Unters. des Gases geschah gasanalytisch, die Absorption des NH<sub>3</sub> wurde durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt. Nach der Rk. wurden die Gase ebenfalls analysiert. Nach Wegnehmen der basischen und sauren Bestandteile wurde der überschüssige O durch Absorption mit natronalkal. Hydrosulfidlg. bestimmt. Der Be-



ginn der Rk. zeigt sich durch das Auftreten von Nebeln saurer Natur, die sich nur schwierig absorbieren lassen. Ein geeignetes Absorptionsmittel fand Vf. in der konz.  $H_2SO_4$ , bei sehr stürmischem Gasstrom schaltet man am besten mehrere Absorptionsapparate parallel. Aus der mit destilliertem W. verd. Lsg. wurden in aliquoten Teilen der Gesamt-N nach SCHULT-TIEMANN, der  $NH_3$ -Stickstoff nach KJELDAHL und die salpetrige Säure mit  $KMnO_4$  bestimmt. Die Versuchstemp. wurde nicht höher als  $650^\circ$  genommen, um eine Verbrennung des  $NH_3$  zu N möglichst zu vermeiden. Als *Katalysatoren* dienten *gerösteter Pyrit*,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ , die *Oxyde der seltenen Erden* (Nd, Pr, La) und  $CeO_2$ . Der Pyrit stammte aus einer Schwefelsäurefabrik und enthielt  $0,53\%$  Cu.

Die Oxyde der seltenen Erden waren aus dem Monazitsand durch Aufschluß mit  $H_2SO_4$  und Entfernen des Thoriums hergestellt. Der Braunstein war technisches Prod. und enthielt  $80\%$   $MnO_2$ . Die besten Resultate ergaben Pyrit,  $Cr_2O_3$  und die Oxyde der seltenen Erden, was Vf. hauptsächlich ihrem Gehalt an geringen Verunreinigungen zuschreibt. (Gazz. chim. ital. **43**. I. 81—90. 30/1. 1913. [16/11. 1912.] Padua. Hüttenchem., technol. Lab. der Kgl. Schule des Ingenieurverbandes.)

CZENSNY.

**A. Arbusow und A. Kartaschow**, *Über Verbindungen des Äthylesters der phosphorigen Säure mit Halogensalzen des Silbers*. Zu  $P(OC_2H_5)_3$  gibt man eine Molekel  $AgCl$  (ev.  $AgBr$  oder  $AgJ$ ) in kleinen Portionen, erwärmt die Lsg. kurze Zeit, gießt A. hinzu, zwecks Entfernung des nicht in Rk. getretenen Salzes, u. fällt die Doppelverb. mit W. Zur Reinigung wird das ölige Prod. nochmals gel. und gefällt und aus Ä. umkrystallisiert. —  $P(OC_2H_5)_3 \cdot AgCl$ , farblose, lange Krystalle, F.  $4,5-5,5^\circ$ . —  $P(OC_2H_5)_3 \cdot AgBr$ , farblose, große Krystalle, F.  $40-40,5^\circ$ . —  $P(OC_2H_5)_3 \cdot AgJ$ , farblose, lange Krystalle, F.  $81-83^\circ$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 79—81. 10/1. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

**E. von Fedorow**, *Die chemischen Analogien der ihrer Krystallform nach dem Kaliumsulfat nahestehenden Substanzen*. Auf Grund seiner Tabellen zur krystallochemischen Analyse (Ztschr. f. Kystallogr. **50**. 513; C. 1912. II. 1058) beginnt Vf. das Studium der Verhältnisse zwischen chemischer Zus. und Krystallform mit den in jenen Tabellen dem Kaliumsulfat benachbarten Substanzen. Unter denselben befinden sich nicht weniger als 7 isomorphe Gruppen. Der Isomorphismus ist aber durchaus kein absoluter, die Abweichungen zwischen isomorphen Körpern sind vielmehr oft größer, als die von anderen nahen Gliedern in Vfs. Tabellen. So kommt die Glaseritgruppe in chemischer Hinsicht der Kaliumsulfatgruppe, in krystallographischer der des Molybdats (Wolframats) nahe, dabei scheint die Krystallwasserbeimengung keinen wesentlichen Einfluß auf die Krystallform auszuüben. Die Zugehörigkeit zu verschiedenen Syngoniearten ist kein fundamentaler Unterschied, denn zwischen denselben braucht in bezug auf die Winkelgrößen u. deren Kombinationen kein großer Unterschied zu bestehen, was Vfs. Komplexsymbole sehr gut zum Ausdruck bringen. Lassen uns die alten Krystallabteilungen im Stich, so gewinnt der Isogonismus an Bedeutung. Isogone Substanzen können den verschiedensten Syngoniearten angehören, die physikalischen Ursachen für das Zustandekommen der Winkelgleichheit sind aber völlig unbekannt. Der häufigste Fall krystallographischer Annäherung ist der, bei welcher die chemische Molekel auf dieselbe Weise konstituiert, aber einige Radikale der Konstitution durch andere ersetzt werden, welche ihrerseits Annäherung zeigen, obgleich sie sonst als chemisch sehr verschieden zu bezeichnen wären. Bei ausschließlicher Annäherung der Radikale liegt Isomorphismus, sonst Morphotropie vor, unter der eine große strukturelle Annäherung gedacht werden muß. Für die Fälle, in welchen sich in der Kon-



stitution der chemischen Molekel eine chemische Analogie kundgibt, die Valenzen aber ganz verschieden verteilt sind [ $\text{BeF}_4\text{K}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{K}_2$ ,  $\text{HgBr}_4\text{Cs}_2$ ,  $\text{ZnCl}_4\text{K}_2$ ,  $\text{CuCl}_4(\text{N} \cdot 4 \text{CH}_3)_2$ ], führt Vf. den Begriff des *Isotektonismus* ein. Isotektonisch sind also solche Substanzen, für welche die chemische Formel äußerlich dieselbe ist, die ihr zugehörigen Atome (oder Radikale im weiteren Sinne des Wortes) aber teilweise von verschiedener Valenz, und dabei die respektiven Krystalle isogonisch sind. Beim Isotektonismus ist also nicht die Art und Analogie der Atome, sondern deren allgemeine Verteilung in der chemischen Molekel der Hauptfaktor. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 11—21. 4/3. Petersburg.) ETZOLD.

J. N. Brönsted, *Studien zur chemischen Affinität. VIII. Krystallinische Umwandlungen der Alkalisalze*. Die früher (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 206; C. 1912. II. 583) benutzte Methode zur Messung von Umwandlungsaffinitäten ist vereinfacht worden und wird zur Messung der doppelten Umsetzung zwischen einigen Alkalisalzpaaren angewandt. Wie Verss. mit *Natriumnitrat*, *Natriumchlorat*, *Natriumbromid*, *Natriumsulfat*, *Natriumfluorid*, *Kaliumjodid*, *Kaliumfluorid*, *Kaliumchlorat*, *Kaliumsulfat*, *Kaliumbromid*, *Kaliumnitrat*, *Kaliumchlorid* zeigen, ist die Verdünnungsarbeit bei den Natriumsalzen gewöhnlich größer als bei den Kaliumsalzen. Der Unterschied wächst mit steigender Konzentration. Die Differenzen sind aber klein und übersteigen in vielen Fällen kaum den Versuchsfehler. Dabei darf aber immer nur von molaren oder verdünnteren Lsgg. ausgegangen werden. Als Löslichkeiten bei  $100^\circ$ , ausgedrückt in g Salz in 100 cem W., wurde gefunden für  $\text{NaCl}$  39,22,  $\text{NaJ}$  303,4,  $\text{NaBr}$  121,9,  $\text{NaClO}_3$  204,9,  $\text{NaNO}_3$  176,3,  $\text{KCl}$  56,05,  $\text{KJ}$  207,7,  $\text{KBr}$  105,3,  $\text{KClO}_3$  57,7,  $\text{KNO}_3$  244,8,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  42,19,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  24,1. Die mittels der neuen Methode gefundenen Affinitäten stehen in vollkommener Übereinstimmung mit früheren elektromotorischen Messungen der Umsetzung zwischen Chloriden, Nitraten und Chloraten von Kalium und Natrium. Es ist die Umwandlungsaffinität bei  $100^\circ$  für  $\text{NaF} + \text{KCl}$ ,  $A = -6830$  cal.;  $\text{NaF} + \text{KBr}$ ,  $A = -8520$ ;  $\text{NaF} + \text{KJ}$ ,  $A = -10150$ ;  $\text{NaCl} + \text{KBr}$ ,  $A = -1690$ ;  $\text{NaCl} + \text{KJ}$ ,  $A = -3320$ ;  $\text{NaBr} + \text{KJ}$ ,  $A = -1630$ ;  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ ,  $A = -840$ ;  $\text{NaCl} + \text{KClO}_3$ ,  $A = -2270$ ;  $\text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $A = -340$ ;  $\text{NaNO}_3 + \text{KClO}_3$ ,  $A = -1430$ . Dabei zeigt sich auch, daß in den stabilen Salzpaarsystemen die Elemente immer so kombiniert sind, daß die beiden leichteren Atome unter sich und die beiden schwereren Atome unter sich verbunden sind:  $\text{NaF} + \text{KJ}$ ,  $\text{NaF} + \text{KBr}$ ,  $\text{NaF} + \text{KCl}$ ,  $\text{NaCl} + \text{KJ}$ ,  $\text{NaCl} + \text{KBr}$ ,  $\text{NaBr} + \text{KJ}$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 82 621 bis 640. 11/3. [9/1.] Kopenhagen. Physik.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) LEIMBACH.

J. D'Ans und B. Siegler, *Die Löslichkeitsisothermen  $25^\circ$  der Erdalkalinitrate in Wasser-Alkoholgemischen*. Die Unters. der Löslichkeiten der drei Erdalkalinitrate in Wasser-Alkoholgemischen bei  $25^\circ$  ergab drei für analoge ternäre Systeme recht charakteristische Typen von Löslichkeitsisothermen. Das *Bariumnitrat* bildet weder mit W., noch mit A. binäre Verb. In W. ist es mäßig (zu 9,55%), in A. fast ganz (0,005%) unl.; die Löslichkeitsisotherme ist eine kontinuierlich mit steigendem Alkoholgehalt der Lsg. fallende Kurve. — Das *Strontiumnitrat* bildet mit W. eine binäre Verb.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , mit einem Umwandlungspunkt in das wasserfreie Salz bei  $31,3^\circ$ . Ein Alkoholat bildet das Strontiumnitrat nicht. Bei  $25^\circ$  ist in wasserreichen Lsgg. das Hydrat, in alkoholreichen das Anhydrid beständig, und die Isotherme besteht aus zwei Ästen. Löslichkeit bei  $25^\circ$  von  $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$  in W. 46,6%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (metastabil), in A. 0,02%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , von  $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  in W. 44,25%  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , von  $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$  in wss. A. (Gehalt der Lsg. an A. 12,35%, bezw. des Lösungsmittels 18,8%) 34,3% Sr („Grenzlg.“). — Das *Calciumnitrat* bildet binäre Verb. sowohl mit W., *Calciumnitratettrahydrat*,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot$



$4\text{H}_2\text{O}$  (F.  $42,89 \pm 0,03\%$ ), als auch mit A., *Calciumnitratdialkoholat*,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Die Isotherme bei  $25^\circ$  besteht aus drei Ästen. Löslichkeit bei  $25^\circ$  von  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$  in W.  $82,5\%$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (metastabil), in A.  $51,4\%$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (metastabil); von  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  in W.  $57,5\%$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; von  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  in A.  $38,6\%$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; von  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$  in wss. A. (Gehalt der Lsg. an A.  $26,5\%$ , des Lösungsmittels  $70,4\%$ )  $62,3\%$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; von  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$  in wss. A. (Gehalt der Lsg. an A.  $29,9\%$ , des Lösungsmittels  $75,3\%$ )  $60,28\%$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

*Löslichkeit der drei Erdalkalinitrate in einigen organischen Flüssigkeiten bei  $25^\circ$ :*  
*Bariumnitrat* in Methylalkohol  $0,50\%$ , Aceton  $0,005\%$ , in Ä., bezw. Paracetaldehyd sehr klein; *Strontiumnitrat* in Methylalkohol  $1,26\%$ , Propylalkohol  $0,02\%$ , i-Butylalkohol  $0,01\%$ , Amylalkohol  $0,003\%$ , Aceton  $0,02\%$ ; *Calciumnitrat* in Methylalkohol  $65,5\%$ , Propylalkohol  $36,5\%$ , i-Butylalkohol  $25\%$ , Amylalkohol  $13,3\%$ , in Aceton  $58,5\%$ . (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 35—44. 21/1. 1913. [31/7. 1912.] Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

#### P. Fedotiew und W. Iljinski, *Beiträge zur Elektrometallurgie des Aluminiums.*

Die Kenntnisse von der technischen Darst. des *Aluminiums*, wie auch der Theorie dieser Prozesse sind sehr spärlich. Über die Schmelzbedingungen, der anzuwendenden Elektrolyten, ferner über die Löslichkeit der Tonerde in denselben und über die Elektrolyse selbst liegen in der Literatur nur vereinzelte, mitunter sich widersprechende Angaben vor. Unter den Lösungsmitteln für Tonerde kommt dem *Kryolith* die Hauptrolle zu. Vff. sind bemüht, diesen Gegenstand einem systematischen Studium zu unterziehen. Als erstes gelangte zur Unters. das System  $\text{NaF-AlF}_3$ . Das hierzu verwendete *wasserfreie  $\text{AlF}_3$*  erhielten die Vff. durch Sublimation des geglühten  $\text{AlF}_3$  (KAHLBAUM) in einem Kryptolofen; es resultierten kompakte Drusen von 2—3 mm großen Krystallen des reinen  $\text{AlF}_3$ . Das so erhaltene  $\text{AlF}_3$  wurde für die Unters. des Systems  $\text{NaF-AlF}_3$  benutzt. Entgegen den Angaben von NACKEN (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 38; C. 1908. I. 882) finden die Vff., daß die Flüchtigkeit des  $\text{AlF}_3$  in Gemischen bis zu  $46,5$  Mol.-% so geringfügig ist, daß sie kaum die Unters. beeinträchtigen kann, und daß beim Zusammenschmelzen von Kryolith mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  selbst bei  $1300^\circ$  kein Zerfall dieser Verb. beobachtet wird. Die Unters. des *Schmelzdiagrammes von  $\text{NaF-AlF}_3$*  ergab folgendes: Der F. des  $\text{NaF}$  ist  $990^\circ$ . Beim Zusatz von  $\text{AlF}_3$ , bis zu 4 Mol.-%, werden feste Lsgg. gebildet, deren Zerfallslinie nicht ermittelt werden konnte; es läßt sich nur sagen, daß ihr unteres Ende oberhalb des Umwandlungspunktes des Kryoliths —  $565^\circ$  — liegt. Bis zu 14 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  findet eine Erniedrigung der Temp. der beginnenden Krystallisation statt. Bei 14 Mol.-% liegt bei  $885^\circ$  das Eutektikum  $\text{NaF-Na}_2\text{AlF}_6$ . Mit steigendem Gehalt an  $\text{AlF}_3$  nimmt die Temp. des Krystallisationsbeginns bis 25 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  zu, d. h. bis zum Kryolith, dessen F. bei  $1000^\circ$  liegt. Die Umwandlung des monoklinen Kryoliths in die reguläre Modifikation erfolgt im Intervalle von  $550$ — $570^\circ$ . Dieselbe läßt sich selbst bei Gemischen, die sehr arm an  $\text{AlF}_3$  sind, beobachten. Bei der Umwandlung tritt ein charakteristisches Knistern der Krystalle auf, so daß der Umwandlungspunkt ziemlich genau ohne Galvanometer ermittelt werden kann. Mit steigendem Gehalt an  $\text{AlF}_3$  fällt die Temperaturkurve steil nach unten bis auf  $725^\circ$  bei 40 Mol.-%  $\text{AlF}_3$ . Gemische mit  $37,5$ — $40$  Mol.-%  $\text{AlF}_3$  kennzeichnen sich durch zwei Haltepunkte bei  $725$  und  $685^\circ$ . Bei 40 Mol.-%  $\text{AlF}_3$  weist die Temperaturkurve einen scharfen Knick auf entsprechend der Verb.  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ , welche eine ähnliche Zus. hat wie das Mineral Chiolith. Gemische mit  $40$ — $46,4$  Mol.-%  $\text{AlF}_3$  haben eine eutektische Krystallisation bei  $685^\circ$ . Bei einem Gehalte von mehr als  $46,4$  Mol.-%  $\text{AlF}_3$  nimmt die Flüchtigkeit des  $\text{AlF}_3$  bedeutend zu. Diese Unters. des Schmelz-



diagrammes hat ergeben, daß die beiden Komponenten NaF und  $AlF_3$  nur zwei Verbb., den Kryolith und Chiolith, bilden können. Die anderen in der Literatur beschriebenen Minerale dieser Gruppe wie Chodneffit sind Mischkristalle. Ferner untersuchten Vff. die *Löslichkeit der Tonerde* in Kryolithschmelzen; es ergab sich, daß in den Gemischen  $Al_2O_3-Na_3AlF_6$  im untersuchten Intervall 0 bis 22 Gew.-%  $Al_2O_3$  nur feste Lsgg. gebildet werden. Die *Löslichkeitsgrenze von  $Al_2O_3$  in geschmolzenem Kryolith* bei gewöhnlichem Drucke liegt bei etwa 35 Mol.-%. Ein Zusatz von NaF zum Kryolith erhöht die Löslichkeit des  $Al_2O_3$ , was auf die B. eines Aluminats zurückzuführen ist. Die Temperaturkurve weist ein Minimum von  $935^\circ$  auf. Vom Eutektikum NaF- $Na_3AlF_6$  bis zu NaF nimmt die Löslichkeit von  $Al_2O_3$  wiederum ab. In geschmolzenem NaF ist Tonerde unlöslich. Ein Zusatz von  $AlF_3$  zu Kryolith erniedrigt die Löslichkeit der Tonerde.

Verss. zur Best. der *Zersetzungsspannung von Tonerdelsgg.* in geschmolzenem Kryolith ergaben, daß für die dauernde Zers. 2,1—2,2 Volt erforderlich sind. Der auf den *Zersetzungsspannungskurven* bei 1,2—1,3 Volt auftretende Knick deutet auf die B. von Aluminiumcarbid an der Kathode. Eine Erklärung für die Funkenanodenentladung wird gegeben; diese Erscheinung tritt nicht nur bei der Verarmung des Elektrolyten an Tonerde ein, sondern auch bei einem erheblichen Gesamtgehalte des letzteren, sobald bei dauerndem ruhigen Verlaufe der Elektrolyse die Konzentration der Tonerde an der Anode erhöht wird. Es wurden Verss. zur Best. der *Löslichkeit von Aluminium in Kryolith-Tonerdegemischen* ausgeführt. Gleichzeitig sind Beobachtungen gemacht worden über die Einw. der Elektrolyte auf Kohle. Es zeigte sich hierbei, daß ein Zusatz von NaF zu Tonerdelsgg. in Kryolith die Zerstörung der Kohle bedeutend beschleunigt. Bei längerer Berührung des Al mit Kohle unter einer Schicht von geschmolzenem Kryolithtonerde bei 1000 bis  $1100^\circ$  bildet sich eine erhebliche Menge *Aluminiumcarbid* unabhängig von der Stromwirkung. Die Literaturangaben über die Möglichkeit, 60—70% Metallausbeute durch Elektrolyse selbst in kleinen Versuchsanordnungen zu gewinnen, werden von den Vff. bestätigt. Damit wird der Grenzwert der Stromausbeute, der durch die Löslichkeit des Aluminiums bedingt ist, erreicht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Zusatz anderer Fluor- und Chloralkalien ebenfalls als wenig günstig für den gleichmäßigen Verlauf der Elektrolyse sich erweisen wird. Bei der *Elektrolyse von  $Al_2O_3$ -Lsgg. in Chiolithgemischen* zeigte sich die Möglichkeit eines normalen Arbeitens, wenn der Gehalt an Tonerde sogar  $7\frac{1}{2}\%$  nicht übersteigt. Bei Kryolith ist es auch zweckmäßiger, mit einem geringen, z. B.  $10\%$ ig. Gehalt an  $Al_2O_3$  zu arbeiten, ein gleichmäßiges Speisen des Bades vorausgesetzt. Die Anodenstromdichte muß weniger als 5 Amp. pro 1 qcm Oberfläche betragen. Die Erniedrigung der Badtemp. wird am besten durch Zusatz von  $AlF_3$  bewirkt, es ist jedoch kaum möglich, bei einer Temp. weit unterhalb  $900^\circ$  normal zu arbeiten, da das Verhältnis der spezifischen Gewichte des geschmolzenen Elektrolyten und des Metalles bei niedriger Temp. wenig günstig ist. Aus der Unters. des Einflusses von  $CaF_2$  auf die Schmelztemp. des Kryoliths, sowie die Löslichkeit der Tonerde und Erniedrigung der D. hat sich ergeben, daß zwar der F. sinkt, die Löslichkeit der Tonerde aber kleiner, und die D. der Gemische größer wird. Gemische aus  $CaF_2$  und Aluminat bilden ein Eutektikum bei  $815-820^\circ$ . Die Löslichkeit der Tonerde ist sowohl im eutektischen ( $37,5$  Mol.-%  $AlF_3$ ), als auch in den aluminiumfluoridreicheren Gemischen unbedeutlich. Die D dieser Gemische ist größer als diejenige des Aluminiums. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 113—54. 4/3. 1913. [5/8. 1912.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Lab. für techn. Elektrochemie.) FISCHER.

James McLeod-Brown, *Der passive Zustand des Eisens.* Taucht man einen 3 Zoll langen, eisernen Nagel 1 Zoll tief in konz.  $HNO_3$ , so ist das eingetauchte



Ende passiv, das andere aktiv; taucht man aber den einseitig passiven Nagel mit dem passiven Ende zuerst in verd.  $\text{HNO}_3$ , so wird nach kurzer, stürmischer Gasentw. am aktiven Teil der ganze Nagel passiv. Ein aktiver u. ein passiver Nagel, durch einen Galvanometerzweig miteinander verbunden, geben beim Eintauchen in verd.  $\text{HNO}_3$  einen kurz andauernden Strom, bis das aktive Eisen, das den negativen Pol bildet, passiv geworden ist. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man statt des passiven Fe andere Stoffe, wie C, Pt, Au, die positive Pole mit Fe bilden, anwendet; umgekehrt kann durch Zn oder Al die Passivität des Fe aufgehoben werden. Hieraus folgt, daß die *Passivität des Eisens* in verd.  $\text{HNO}_3$  einfach auf anodischer Polarisation beruht; vielleicht handelt es sich um eine bestimmte Anordnung der Teile an der Oberfläche wie bei einem Magnet, der sich ja auch, besonders an den Polen, schwerer auflöst als gewöhnliches Fe. (Chem. News 107. 15. 10/1.) FRANZ.

Oechsner de Coninck und A. Raynaud, *Beobachtungen über das Uraniumformiat*. (Vgl. S. 510.) Das Uraniumformiat,  $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$ , ist ein hellgelbes, ziemlich zerfließliches, in W. ll. Salz, dessen Krystallwassergehalt nicht bestimmbar ist, weil bei etwas fortgeschrittener Entwässerung auch Ameisensäure entweicht. Beim Glühen an der Luft bildet sich wie beim Uraniumoxalat (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 531; C. 1912. II. 184) eine gewisse Menge eines höheren Oxyds. Durch  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen der verd. wss. Lsg. wird das Formiat in Ameisensäure u. hellgelbes *Uranidihydrat*,  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , zerlegt, welches letzteres beim Glühen in grünes  $\text{U}_3\text{O}_8$  übergeht. Die methylalkoh. Lsg. des Formiats zers. sich im diffusen Tageslicht allmählich in Ameisensäure, bezw. Methylformiat und braunes Uranooxyd, während die Zers. in Ggw. von 96%ig. A. nur äußerst langsam erfolgt und neben etwas Ameisensäure geringe Mengen eines Gemisches von Uranimono- und -dihydrat liefert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 221—23. 5/3.) DÜSTERBEHN.

D. Strömholm, *Chromate und Quecksilbercyanid*. Im Anschluß an die Unterss. über Verb. von *Chromaten mit Quecksilberchlorid* (Ztschr. f. anorg. Ch. 75. 277; C. 1912. II. 229) hat der Vf. die entsprechenden Verb. von *Quecksilbercyanid* dargestellt. Das positive Radikal ist bei diesen Verb. wahrscheinlich nur  $\text{Me}^+$ , alles übrige ist zum negativen Radikal zu rechnen. In diesem ist wohl als Kern das Ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  oder vielleicht  $\text{HCrO}_4$  anzunehmen, welches durch Hinzuaddieren von Cl-Ionen an noch unbesetzte Koordinationsplätze kompliziertere Ionen wie das vierwertige Ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2$  oder das sechswertige  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$  bildet. Wie  $\text{HgCl}_2$ , bezw.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gebunden sind, kann man nicht sagen.

$(\text{NH}_4)_6\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_4[\text{Hg}(\text{CN})_2]_6(\text{H}_2\text{O})_4$  wird beim Abkühlen warmer Lsgg. von 10 g  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , 2—3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 4—6 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 15—20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse krystallisierten Bichromat oder farblose Salze, in einigen Fällen  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  oder auch Ammoniumquecksilberchlorocyanid aus. Das Salz hat also nur ein enges Existenzgebiet. Bei  $75^\circ$  verliert es 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Es krystallisiert in langen, dünnen, gelben, deutlich rotstichigen Krystallen. Eine entsprechende  $\text{HgCl}_2$ -Verb. mit dem Komplex  $(\text{NH}_4)_6\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$  konnte nicht dargestellt werden. Additionsprodd. von Kaliumverb. mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  zu Chlorid-Chromatkomplexen konnten nicht erhalten werden. Auch ein der Ammoniumverb. entsprechendes Prod. aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{HgCl}_2$  mit höherer KCl-Konzentration entsteht nicht. Es krystallisierte stets das gewöhnliche Salz  $\text{K}_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Cl}_2(\text{HgCl}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$  aus. Ferner wurde aus verschiedenen Lsgg. die Verb.  $(\text{K}_2\text{CrO}_4)_2[\text{Hg}(\text{CN})_2]_6(\text{H}_2\text{O})_2$  dargestellt. Die Verb. hat ein sehr großes Existenzgebiet. Ein anderes Salz ist auch bei Anwendung der verschiedensten Gewichtsverhältnisse nicht erhalten



worden. Das Salz ist schon oft, aber ohne Angabe des Wassergehaltes beschrieben worden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 155—60. 4/3. [20/1.] Univ.-Lab. Upsala.) JUNG.

Hugh Stott Taylor, *Die Einwirkung der Halogene auf Silbersalze. Jod reagiert mit Silbersalzen analog dem Cl oder Br (NORMAND, CUMMING, S. 225) unter B. von AgJ, unterjodiger Säure u. der S. des Ag-Salzes. Wegen der Unbeständigkeit der HOJ tritt eine zweite, durch erhöhte Temp., Steigerung der Konzentration und l. Ag-Salze beschleunigte Rk. ein, in welcher HOJ in Jodsäure übergeht. Demnach ist die BIRNBAUMSche Gleichung die Summe zweier aufeinander folgenden Gleichungen. Die HOJ wurde nach SCHWICKER (Ztschr. f. physik. Ch. 16. 303) bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 103. 31—36. Januar. Liverpool. Univ. WM. GOSSAGE Labb. Experimentalfältet (Schweden). NOBEL-Institut f. phys. Chem.)*

FRANZ.

A. Wassiljewa, *Photochemisches Verhalten der kolloiden Wolframsäure. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 1—15. — C. 1912. II. 701.)*

FISCHER.

Frank Horton, *Die positive Ionisation, die aus Platin und gewissen Salzen beim Erhitzen erzeugt wird. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 318; C. 1912. I. 551; ferner RICHARDSON, Philos. Magazine [6] 22. 669; C. 1912. I. 196.)* Vt. untersuchte die *Thermionenemission* aus Platin und verschiedenen Salzen in Luft bei 15 mm Druck (Potentialdifferenz 200 Volt). Resultate nach 1, 2, 10 etc. Min. langem Erhitzen auf 1190°:

Anode	Strom in 10 <sup>-8</sup> Ampère					
	zu Beginn	1 Min.	2 Min.	10 Min.	50 Min.	100 Min.
Platin . . . . .	183	18	6,9	2,5	1,74	1,24
Reines Aluminiumphosphat . . . . .	2040	201	87	18,0	5,6	3,6
Natriumphosphat . . . . .	2550	3350	4430	5650	3750	1600
Natriumpyrophosphat . . . . .	3380	5220	5600	5270	2400	940
Unreines Aluminiumphosphat . . . . .	7560	3220	1450	250	59	32

Am stärksten ist also die Abnahme des Stroms beim Pt und beim reinen Al-Phosphat; langsamer erfolgt sie bei dem mit Natrium verunreinigten Al-Phosphat, während die Natriumphosphate zunächst eine Zunahme der positiven Emission zeigen. Wird eine unreine Al-Phosphatanode, die so lange erhitzt wurde, bis alle Spuren von Na verschwunden waren, eine Zeitlang in die Flamme eines Bunsenbrenners gebracht, so gibt sie bei erneutem Erhitzen eine positive Emission von derselben Größenordnung und vom gleichen Abfall wie eine reine Al-Phosphatanode. Die Endwerte der Thermionenströme aus verschiedenen Anoden nach langem Erhitzen bei 1190° bei verschiedenen Drucken sind aus folgender Tabelle zu entnehmen:

Anode	Ströme (1 = 10 <sup>-8</sup> Ampère) bei Drucken von					
	0,005 mm	1 mm	2 mm	5 mm	10 mm	20 mm
Platin . . . . .	5,2	1,65	1,65	2,2	2,9	3,9
Reines Al-Phosphat . . . . .	0,7	0,6	0,7	0,9	1,2	2,0
Unreines Al-Phosphat . . . . .	2,9	1,5	2,0	3,1	4,1	5,0
Na-Phosphat . . . . .	1080	1500	1630	1750	1810	1740

Aus diesen und anderen Resultaten läßt sich der Schluß ziehen, daß die Emission von positiven Ionen aus erhitztem Platin (und anderen Metallen) wahr-



scheinlich in der Hauptsache auf der Emission von adsorbierten Gasen beruht. Im Falle des Natriumphosphats besteht ein großer Teil der Emission offenbar aus positiv geladenen Natriumatomen. Zumal der Endwert des Thermionenstroms nach langem Erhitzen des Salzes ist fast ganz auf diese Ursache zurückzuführen, während zunächst zweifellos auch die Entw. eines ionisierten Gases eine Rolle spielt. Möglicherweise sind die von GEHRCKE und REICHENHEIM beobachteten Anodenstrahlen im wesentlichen identisch mit der Thermionenemission aus erhitzten Salzen; Unterschiede zwischen beiden Erscheinungen bestehen wahrscheinlich nur in der Geschwindigkeit der emittierten Ionen.

Einige Verss. wurden auch in *Kohlenoxyd* (statt in Luft) ausgeführt. Reines Al-Phosphat gab in diesem Gas eine größere positive Emission, als in Luft unter gleichen Bedingungen. In anderer Hinsicht wurden aber in beiden Fällen gleiche Resultate erhalten. (Proc. Royal Soc. London [Serie A.] 88. 117—46. 24/2. [16/1.\*] Cambridge.)  
BUGGE.

P. Tschirwinski, *Krystallographische Untersuchung von zwei Scandium-Platin-cyanüren*. 1. *Gelbes Salz*  $Sc_2[Pt(CN)_4]_2 \cdot 18 H_2O$  (ORLOW Darsteller, S. 685), kleine, wahrscheinlich monokline Prismen, dichroitisch. U. Mk. lassen sich partielle Umwandlungen in das rote Salz und Rückverwandlungen beobachten. Sehr ähnlich ist das gleichfalls von ORLOW dargestellte Lanthansalz. — Das *rote Salz*  $Sc_2[Pt(CN)_4]_2 \cdot 21 H_2O$  wandelte sich u. Mk. in das gelbe Salz um, kam namentlich in tafelförmigen Krystallen zur Beobachtung, im übrigen ist auf CROOKES (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 84. 79; C. 1910. II. 546) zu verweisen. — Sehr ähnlich ist das von ORLOW in kurzprismatischen Kombinationen erhaltene *Yttriumsalz*  $Y_2[Pt(CN)_4]_2 \cdot 21 H_2O$ , dessen Unters. sonst nichts Neues von Bedeutung ergab. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 44—47. 4/3. Nowotscherkassk.)  
ETZOLD.

A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth, *Die Sorption von Wasserstoff durch Palladiumblech*. Der Ausdruck Sorption ist gebraucht für Erscheinungen, welche Adsorption und Absorption einzuschließen scheinen. Die Verss. der Vff. zeigen, daß sich Palladium gegen Wasserstoff entweder aktiv oder passiv verhält, daß aber Okklusion des  $H_2$  nur stattfindet, wenn das Metall aktiv ist. Die Aktivität des Pd gegen  $H_2$  stirbt mit der Zeit ab und kann nur durch Erhitzen wieder hervorgerufen werden; sie ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach durch einen metastabilen Zustand des Metalls bedingt. Der  $H_2$  wird wahrscheinlich zuerst adsorbiert u. später durch Diffusion von der Oberfläche des Metalls in das Innere absorbiert, die Geschwindigkeit dieser Diffusion nimmt mit steigender Temp. zu, wird aber auch durch den Zustand des Metalls beeinflußt. Daher findet sich bei einer gegebenen Temp. nicht immer dieselbe Geschwindigkeit. Zur Erklärung der Versuchsergebnisse nehmen Vff. an, daß der Wasserstoff, wenn er vom Pd okkludiert worden ist, in zwei Zuständen vorliegt, einmal in adsorbierter Schicht von hohem Dampfdruck, die durch Evakuieren leicht entfernt werden kann, dann als adsorbiertes Gas, das nicht gleichförmig innerhalb des Metalls verteilt ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 513—40. 11/3. 1913. [19/10. 1912.] Manchester. Univ.) LEIMBACH.

A. J. Berry, *Bemerkungen über die Verflüchtigung gewisser binärer Legierungen im hohen Vakuum*. Die früher beschriebenen Destillationsverss. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 86. 67; C. 1912. I. 779) werden fortgesetzt. Eine *Kupfer-Cadmium-Legierung* mit viel Cd konnte durch mehrstündiges Erhitzen auf  $600^\circ$  im elektrischen Ofen im hohen Vakuum quantitativ in die Komponenten zerlegt werden. Beim Erhitzen einer *Magnesium-Cadmium-Legierung* wurden beide Metalle in unbestimmten Verhältnissen verflüchtigt. Die in den festen Legierungen auftretende



Verb. MgCd, die mit beiden Komponenten Mischkrystalle zu bilden vermag, scheint beim Schmelzen in die Bestandteile zu dissoziieren. Eine *Magnesium-Blei-Legierung* gab beim Destillieren bei 680° ein Destillat, das hauptsächlich aus Mg und nur aus Spuren von Pb bestand. U. Mk. waren stahlblaue Krystalle in einer M. von Mg oder Magnesiumsilicid zu sehen, die wahrscheinlich aus der Verb. Mg<sub>2</sub>Pb bestehen. Diese Verb. läßt sich als solche nicht überdestillieren, da sie beim Schmelzen wahrscheinlich in die Komponenten dissoziiert ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 31—33. 14/2. 1913. [11/11. 1912.\*]) MEYER.

## Organische Chemie.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über eine katalytische Methode zur Isomerisierung der aliphatischen Chloride und Bromide*. Ebenso wie wasserfreies Barium- oder Thoriumchlorid bei 250° die primären, aliphatischen Chloride in Äthylen-KW-stoff und HCl zerlegt (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 239; C. 1905. II. 750), spalten die entsprechenden Metallbromide die primären, aliphatischen Bromide in HBr und den zugehörigen Äthylen-KW-stoff. Diese Rk. ermöglicht eine leichte Umwandlung der primären Chloride und Bromide in die sekundären oder tertiären Isomeren. Man beschickt eine 1 m lange Röhre mit einer 35 cm langen Schicht von wasserfreiem Thorium- oder Bariumchlorid, bzw. -bromid, schließt diese Schicht durch einen Asbestpfropfen ab und läßt dann eine 50 cm lange Schicht von gekörntem Bimsstein folgen. Das Metallechlorid, bzw. -bromid wird auf 250°, der Bimsstein auf 200° erhitzt. Durch den ersteren Katalysator wird das primäre Chlorid, bzw. Bromid in der oben angegebenen Weise zerlegt, worauf sich die beiden Spaltungsprodd. über dem Bimsstein zum sekundären oder tertiären Chlorid, bzw. Bromid wieder vereinigen. — Isobutylchlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>Cl, liefert über 40% tertiäres Butylchlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl, Kp. 51—52°, Isoamylchlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl, 50% sekundäres Amylchlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CHCl·CH<sub>3</sub>, Kp. 90°, sowie etwas tertiäres Amylchlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Kp. 86°. Aus Propylbromid, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Br, erhält man 25% Isopropylbromid, CH<sub>3</sub>·CHBr·CH<sub>3</sub>, Kp. 59—60°, aus Isobutylbromid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>Br, 60% tertiäres Butylbromid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr, Kp. 72°, aus Isoamylbromid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Br, bei der ersten Operation ein Gemisch von sekundärem Amylbromid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CHBr·CH<sub>3</sub>, Kp. 114°, und tertiärem Amylbromid, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Kp. 108°, welches bei nochmaligem Durchleiten durch die Röhre nahezu reines tertiäres Amylbromid in einer Ausbeute bis zu 75% liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 658—59. [3/3.\*]) DÜSTERBEHN.

W. Plotnikow, *Untersuchungen über die Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. Das Schützenbergersche Ätherbromid*. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 211—15. — C. 1913. I. 789.) FISCHER.

Thomas Henry Hill, *Eigenschaften der Gemische von Äthylalkohol, Kohlenstofftetrachlorid und Wasser*. Äthylalkohol und Kohlenstofftetrachlorid bilden ein konstant sd. Gemisch vom Kp.<sub>760</sub> 65,2°, das 16,05% A. enthält; die Zus. kann aus der D. abgeleitet werden, da beim Mischen der beiden Fl. in diesem Mengenverhältnis keine Volumänderung eintritt. Das ternäre Gemisch hat Kp.<sub>760</sub> 61,8° und enthält 86,3% CCl<sub>4</sub>, 10,3% A. u. 3,4% W.; zur Analyse scheidet man CCl<sub>4</sub> durch W. ab und bestimmt D. des wss. A. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2467—70. Dez. 1912. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

N. Logginow, *Über ein γ-Oxyd aus dem Undecylenalkohol*. Vf. untersuchte die Entstehung von Oxyden aus ungesättigten Alkoholen. — Undecylenalkohol,



$\text{CH}_2 : \text{CH}(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , wurde nach BOUVEAULT u. BLANK dargestellt;  $\text{Kp.}_{16}$  133 bis  $134^\circ$ ; F.  $-4,5-3,5^\circ$ ;  $\text{Kp.}_{766}$   $245-245,5^\circ$ , Ausbeute 90%; gibt bei der Oxydation mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  nach I. EGOROW *Sebacinsäure*, F.  $134^\circ$ . — *Phenylurethanverbindung des Undecylenalkohols*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ , aus dem Alkohol mit Phenylisocyanat; F.  $53^\circ$ , Nadeln aus A.

$\gamma$ -Oxyd,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$  (I), durch Erhitzen des Undecylenalkohols mit  $\text{ZnCl}_2$  (66 bis 100%) auf  $130-155^\circ$  während 2–5 Stdn.; nach Zugabe von W. wird das Prod.

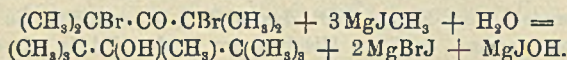
I.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \text{CH} \underset{\text{O}}{\text{CH}_2} \text{CH}_2 \text{CH}_3$ , mit Wasserdampf abgetrieben u. bei der folgenden Fraktionierung ein Destillat vom Kp. 231 bis  $244^\circ$  aufgefangen, aus dem nach mehrfachen neuen

Fraktionierungen das Oxyd vom Kp.  $219-222^\circ$  erhalten wird;  $\text{D.}^\circ$  0,8641,  $\text{D.}^{17}$  0,8522; bei der Oxydation mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  konnten *Bernsteinsäure* u. *Heptylsäure* (?) nachgewiesen werden. — Als Nebenprod. bei der Entstehung des Oxyds wurde eine Fraktion vom Kp.  $244-251^\circ$  erhalten: *Verbindung*  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ , das Vf. für ein *Isomeres* des Undecylenalkohols anspricht. — *Phenylurethanverb.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ , F.  $49,5^\circ$ , große Tafeln aus A. — Besser verläuft die Einw. von 50% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf den Undecylenalkohol; aus 60 g Undecylenalkohol u. 100 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50% ig) erhält man nach 2–5-stdg. Kochen und nachheriger mehrfacher Fraktionierung 7 g des Oxyds vom Kp.  $216-218^\circ$ ,  $\text{D.}^\circ$  0,8667,  $\text{D.}^{18}$  0,8538.

Bei der Einw. von  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muß also erst eine Isomerisierung des Undecylenalkohols vor sich gehen — Verschiebung der Doppelbindung — und darauf die B. des  $\gamma$ -Oxyds. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 136–45. 10/2. 1913. [1/11. 1912.] Kiew. Techn. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Prafulla Chandra Rây und Nilratan Dhar, *Äquivalente Leitfähigkeit und Ionisation von Nitriten*. Die äquivalenten *Leitfähigkeiten der Nitrite* erreichen mit wachsender Verdünnung keinen maximalen Wert, weil die Salze hydrolysiert werden, was auch daran zu erkennen ist, daß die Salze der Alkalien und der alkal. Erden in W. schwach basisch, die des Cu, Zn, Ni u. Hg schwach sauer reagieren. Die *Alkylammoniumnitrite* (Journ. Chem. Soc. London 101. 216; C. 1912. I. 1207) verhalten sich wie typische Ionogene von der Art der Alkalinitrite. — *Natriummercurnitrit* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 965; C. 1912. II. 905) liefert nur in konz. Lsgg. das komplexe  $\text{Hg}(\text{NO}_2)_4$ , in verd. Lsgg. zerfällt es in seine Komponenten; ähnlich verhält sich *Tetramethylammoniummercurnitrit*. — *Mercuromercurnitrit*,  $2\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HgNO}_2$ , gibt nur zwei Ionen:  $\text{Hg}^+$  und  $\text{Hg}_3(\text{NO}_2)_5$ ; erst bei sehr starker Verdünnung zerfällt das komplexe Ion. Wegen der Resultate der Leitfähigkeitsmessungen sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 10–18. Jan. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

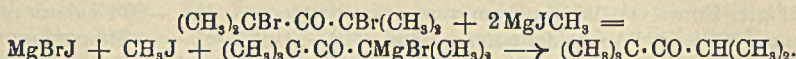
A. Umnowa, *Die Einwirkung von Magnesiumjodmethyl und Magnesiumbrommethyl auf Dibromisobutyron und  $\alpha$ -Brompentamethylaceton*. *Synthese der n-Hexamethyl- $\beta$ -oxybuttersäure und des Hexamethylbutyrolactons*. Verfasserin wollte den vollständig methylierten Isopropylalkohol nach folgender Rk. darstellen:



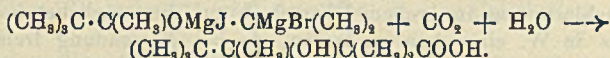
Es zeigte sich jedoch, daß die Rk. nicht im gewünschten Sinne verläuft, da nur ein Bromatom entsprechend der Gleichung reagiert, während das zweite durch Wasserstoff ersetzt wird; je nachdem, ob die Ketogruppe reagiert oder nicht, entsteht ein tertiärer Alkohol oder Pentamethylaceton. — *Pentamethylaceton*,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , aus Dibromisobutyron und Magnesiumjodmethyl nach GRIGNARD;  $\text{Kp.}_{50}$   $59-60^\circ$ ;  $\text{Kp.}_{760}$   $132-133^\circ$ ;  $\text{D.}^\circ$  0,8236;  $\text{D.}^{20}$  0,8054;  $n_D^{17,5} =$



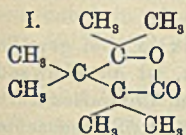
1,4071; die Verb. konnte mit  $\text{PBr}_5$  in das Bromketon und dieses weiter in das Oxoketenol, F. 49—50°, übergeführt werden. — Als Nebenprod. entstand in geringer Ausbeute *Methylisopropyltertiärbutylcarbinol* (?),  $\text{Kp}_{12}$  65—75°. — Die Rk. verläuft also in folgender Art:



Verss. mit Magnesiumbrommethyl verliefen infolge der Flüchtigkeit des  $\text{CH}_3\text{Br}$  nicht ganz erwünscht. — Die Ketogruppe im Dibromisobutyron konnte nur durch 60-stdg. Erwärmen des Reaktionsprod. zur Rk. gebracht werden, denn erst dann wurde durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  die entsprechende Säure erhalten:



*Hexamethyl- $\beta$ -oxybuttersäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , F. 128—129°; ll. in Ä., A., Aceton; wl. in W.; unl. in Bzl., PAe. und Eg. —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . — Die Oxydation der Säure mit  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Leg. verläuft schwierig u. lieferte nicht die erwarteten Prodd., dagegen wurde in geringer Ausbeute eine *Verbindung*  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  erhalten; F. 59—60°; riecht nach Campher; Verfasserin gibt der Verb. die Struktur eines Hexamethylbutyrolactons (I), das durch Isomerisation der  $\beta$ -Oxysäure in die  $\gamma$ -Säure entsteht. Eine solche Isomerisation u. Lactonbildung wird auch erhalten, wenn man die  $\beta$ -Oxysäure direkt mit 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einige Zeit kocht; das Lacton ist auch bei längerem Kochen in Alkalien nicht löslich.



Hexamethyl- $\beta$ -oxybuttersäure konnte auch direkt synthetisiert werden aus  $\alpha$ -Brompentamethylaceton u. Magnesiumjodmethyl nach GRIGNARD u. folgendem Durchleiten von  $\text{CO}_2$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1395—1406. 3/11. 1912. Petersburg. Lab. der Höheren Frauenkurse.)

FRÖHLICH.

Lespiau und Bresch, *Einwirkung des  $\alpha,\beta$ -Dichloräthyläthers auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen*. Der Dichloräthyläther,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , welcher übrigens schwer völlig rein zu erhalten ist, reagiert leicht mit den Organomagnesiumverb., so mit Äthyl-, Allyl- und Acetylenmagnesiumbromid. Es scheint hierbei stets mehr als ein Prod. zu entstehen (vielleicht eine Folge der im Dichloräther enthaltenen Verunreinigungen), doch überwiegt eines der Reaktionsprodd. in jedem Falle. So erhält man aus Acetylenmagnesiumbromid die Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , farblose Fl.,  $\text{Kp}_{12}$  136—137°, in der wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren vorliegt. Bei der Behandlung mit Brom in Chloroformlg. entstehen nämlich 2 Dibromide,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ , von denen das eine vom F. 107—108° in A. wl., das andere vom F. 71—72° ll. ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 710—12. [3/3.\*])

DÜSTERBEHN.

Pierre Jolibois, *Über das Methylmagnesiumjodid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 213. 353; C. 1912. II. 1192. 1341.) Bei der Darst. des Methylmagnesiumjodids aus  $\text{CH}_3\text{J}$  und Mg in Ggw. von Ä. tritt im Gegensatz zum Äthylmagnesiumjodid eine in Betracht kommende Gasentw. nicht auf; 244 mg Mg lieferten 6,1 ccm Gas, welches zu  $\frac{1}{3}$  aus Äthylen bestand. Beim Erhitzen im Vakuum auf 120° zerfällt das Methylmagnesiumjodid,  $\text{CH}_3\text{MgJ}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , allmählich in Ä. und  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ; letzteres absorbiert beim Erkalten von neuem Ä. Wird die Temp. auf 250° gesteigert, so zers. sich das Methylmagnesiumjodid im Sinne der Gleichung:  $2[\text{MgJ}_2\text{Mg}(\text{CH}_3)_2] = 3\text{CH}_4 + \text{Mg}_2\text{C}\cdot 2\text{MgJ}_2$  in Methan und



eine voluminöse, citronengelbe M. von der Zus.  $MgC \cdot 2MgJ_2$ , die bei der Behandlung mit wasserfreiem  $\ddot{A}$ . einen gelben Körper von der Formel  $MgC \cdot MgJ_2$  zurückläßt. Dieses Prod. wird durch W. unter Glüherscheinungen in Kohle und ein Gemisch von Acetylen-, Äthylen- und Methan-KW-stoffen zers., liefert aber bei gemüßigter Einw. von W. (in Form von wasserhaltigem  $\ddot{A}$ . bei  $-80^\circ$ ) nahezu reines Methan. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 712—14. [3/3.\*]) DÜSTERBEHN.

F. Carlo Palazzo und V. Egidì, *Über das Verhalten des Chloraloxims gegen Wasser und gegen Alkalien*. Kurzes Ref. nach Gazz. chim. ital. 43. I. 51—57: Über die Stereoisomerie des Trichloracetaldoxims, s. S. 1332. Nachzutragen ist folgendes: Für die Darstellung des Chloraloxims erwies es sich als notwendig, Hydroxylaminchlorhydrat in großem Überschuß auf die möglichst konz. Lsg. des Chloralhydrats in W. einwirken zu lassen, da bei Anwendung freien Hydroxylamins und relativ verd. Lsgg. *Monochlorglyoxim* resultierte (cf. auch NÄGELI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 499). Der Überschuß an  $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$  ließ sich jedoch vermeiden, wenn man  $CaCl_2$ -Lsg. der Reaktionsmasse zufügte. Das Prod. der Rk. wurde als farbloser Sirup erhalten, der in allen seinen Eigenschaften mit dem V. MEYERSchen Oxim übereinstimmte.

Einwirkung von Wasser auf das sirupöse Chloraloxim. Bei gewöhnlicher Temp. treten  $CO_2$  und  $HCN$  nur in Spuren auf, Hauptrk. ist die Umwandlung der Gruppe  $\cdot CCl_3$  in Carboxyl, wie sie analog auch beim Chloralsemicarbazon (KLING, Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 412; C. 1909. I. 1978) beobachtet wurde. Die Rk., die am besten mit etwa der 10-fachen Menge W. durchgeführt wird, ist selbst nach 4—5 Tagen nicht vollständig, doch konnte ein stufenweiser Ersatz der 3 Cl-Atome durch  $\cdot OH$  nicht beobachtet werden. Durch Füllen der Reaktionsflüssigkeit mit Kupferacetat wurde ein Cu-Salz erhalten, das total verschieden von dem von HANTZSCH und WILD beschriebenen Körper (LIEBIGS Ann. 289. 295) ist.

Bei genauerer Unters. wurde gefunden, daß die *Oximidoessigsäure* zwei verschiedene Cu-Salze bildet: 1.  $Cu(HO \cdot N : CH \cdot COO)_2 + 2H_2O$ , himmelblaue, nadel-förmige Krystalle, durch Füllen der konz. Lsg. der S. mit wenig Cu-Acetat erhalten. Offenbar identisch mit der Verb. von HANTZSCH u. WILD (diese Autoren geben keine Eigenschaften an). 2.  $Cu(O \cdot N : CH \cdot CO_2) \cdot 2H_2O$ . B. durch Füllen mit überschüssigem Cu-Acetat; entsteht auch aus der himmelblauen Verb. durch Einw. von neuem Cu-Salz. Amorphes, dunkelgrünes Pulver, ist schwer von der blauen Verb. rein zu erhalten, da bei großem Überschuß von Cu-Acetat das Salz nicht mehr ausfällt. Durch vorsichtigen Zusatz von verd.  $H_2SO_4$  entsteht zuerst das blaue, krystallinische Salz und dann die freie S. (F. 138°).

Das durch Füllen des Einwirkungsprod. von W. auf Chloraloxim mit Cu-Acetat erhaltene dunkelgrüne, amorphe Cu-Salz ergab eine S., aus der sich ebenfalls beide Salze herstellen ließen. Doch schmolz die Verb. schon bei  $100^\circ$  (gegen  $138^\circ$ ) nach vorherigem Erweichen und gab mit  $FeCl_3$  sofort eine rote bis kirschrote Färbung, während die Oximidoessigsäure von HANTZSCH, WILD diese Rk. nicht gibt. (Die von diesen Autoren nach einiger Zeit beobachtete  $FeCl_3$ -Färbung schreiben Vff. einer durch das Reagens bewirkten Oxydation zur entsprechenden Hydroxamsäure zu.) Demnach nehmen Vff. an, daß in dem Prod. der Rk. von W. auf Chloraloxim ein Gemisch der beiden Stereoisomeren SS. vorliegt. Durch fraktionierte Lsg. in  $\ddot{A}$ . ließ sich sogar eine annähernde Trennung der beiden Stereoisomeren herbeiführen, genauere Verss. mußten jedoch aus Mangel an Material unterbleiben.

Den Beweis, daß bereits im sirupösen Chloraloxim ein Gemisch beider Stereoisomeren vorliegt, haben Vff. durch fraktionierte Dest. im Vakuum erbracht. Das feste Isomere —  $Kp_{30}$   $85^\circ$ , F.  $56^\circ$  — ist verhältnismäßig leicht rein darzustellen.



Da nun nach DUNSTAN und DYMOND (Journ. Chem. Soc. London 65. 206) bei den Oximen der festen (bezw. höher schm.) Form die anti-, der flüssigen (bezw. niedriger schm.) Form die syn-Konfiguration zukommt, müßte bei der Einw. von W. auf dieses feste Chloraloxim ausschließlich die *anti-Aldoximsyn-carbonsäure* (F. 138°) entstehen. Ein Vers. ergab jedoch dieselben Resultate wie bei dem sirupösen Chloraloxim. Obwohl die Temp. weit unterhalb des F. der festen Form gehalten wurde, ließ sich deutlich eine teilweise Verflüssigung der Krystalle bei der Rk. wahrnehmen. Es bleibt deshalb nichts anderes übrig als anzunehmen, daß bei der Rk. eine teilweise Umlagerung in das fl. Oxim stattgefunden hat. Diese Umlagerung tritt auch schon beim Aufbewahren des festen Oxims an freier Luft ein, während das Prod. im Exsiccator unbegrenzt haltbar ist. Auch bei Ggw. von HCl (die ja bei obiger Rk. entsteht) wird das Prod. in das Chlorhydrat der syn-Form umgelagert.

*Bromaloxim*,  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ . B. Aus Bromalhydrat u. Hydroxylaminchlorhydrat unter den beim Chloraloxim beschriebenen Bedingungen. Nadelförmige Krystalle aus W., Krystalle aus PAe., F. 115°, zeigt gegenüber von W. u. Alkali ein analoges Verhalten wie Chloralhydrat, nur wird es durch W. hydrolysiert, ohne sich dabei in eine fl. Modifikation umzulagern. (Gazz. chim. ital. 43. I. 57—69. 30/1. 1913. [4/12. 1912.]) CZESENSY.

John Wade und Richard William Merriman, *Reinigung, Dichte und Ausdehnung des Essigsäureäthylesters*. Zur Best. der D. wurde ein verbessertes GAY-LUSSACsches *Pyknometer* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 2180; C. 1910. I. 713) benutzt, zu dessen Füllung eine *Füllvorrichtung* hergestellt wurde. Der verwendete *Essigsäureäthylester* wurde nach WADE (Journ. Chem. Soc. London 87. 1656; C. 1906. I. 182) dargestellt, dreimal von viel W. abdestilliert, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  roh getrocknet und mit 2 g W. auf 500 g Ester fraktioniert, wobei A. und W. in Form azeotropischer Mischungen zuerst übergehen, oder mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und dann fraktioniert; bei der Dest. mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  scheint geringe Zers. einzutreten. Für diesen Ester wurde  $D_{20}^4$  0,92454 gefunden; hieraus findet man für  $t = 0-40^\circ \text{D.}^4$ , indem man  $\Delta D = -0,00000002 t^3 + 0,00000195 t^2 + 0,001168 t$  von  $D_{20}^4$  abzieht; die  $D_{20}^4$  sind auf 5 Einheiten der sechsten Stelle genau. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2429—38. Dez. 1912. London. GUYS Hospital. Chem. Lab.) FRANZ.

John Wade und Richard William Merriman, *Der Dampfdruck des Essigsäureäthylesters von 0 bis 100°*. Mit Hilfe des früher (Journ. Chem. Soc. London 99. 984; C. 1911 II. 249) beschriebenen Destillationsapp. wurde die *Dampfdruckkurve des Essigsäureäthylesters* (vgl. vorst. Ref.) bestimmt:

$p$ mm	24,1	32,3	42,9	56,3	72,8	118,7	186,4	282,5	415,1	596,1	833,2	1139,0	1536,0
$t^\circ$	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100

*Kpp.* des Esters  $t^\circ$  bei  $p$  mm:

$t^\circ$	0,61	12,75	20,54	26,15	34,93	38,48	41,73	51,44	58,98	65,12	70,19
$p$	25	50	75	100	150	175	200	300	400	500	600

$t^\circ$	74,72	77,15	78,71	82,40	85,70	88,77	91,65	94,33	96,82	99,16
$p$	700	760	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500

Im Original findet man Angaben über  $dp/dt$  und  $dt/dp$ . (Journ. Chem. Soc. London 101. 2438—43. Dez. 1912. London. GUYS Hospital. Chem. Lab.) FRANZ.

George Senter und Fritz Bulle, *Der Einfluß von Natriumsalzen organischer Säuren auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Alkali*. Wie anorganische



Na-Salze (Ztschr. f. physik. Ch. 70. 511; C. 1910. I. 814) erhöhen auch einige organische Salze in n. Konzentration die Geschwindigkeitskonstante,  $k = 0,00052$ , der Hydrolyse von  $\frac{1}{10}$ -n. *Natriumbromacetat* durch  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bei 50° um ca. 50%, andere organische Salze dagegen um 100% u. mehr; in den letzteren Fällen nimmt die dimolekulare Konstante langsam zu. Auf die Hydrolyse des *Essigsäureäthylesters* durch NaOH haben, was schon von ARRHENIUS festgestellt worden ist, neutrale organische Salze nur einen geringen, positiven oder negativen Einfluß. Nun wächst, wenn man eine neutrale Lsg. von *Natriumbromacetat* mit *Natriumacetat* erhitzt, die Acidität der Lsg. anfangs viel langsamer als die Br'-Konzentration (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2447; C. 1912. II. 1726); es ist daher sehr wahrscheinlich, daß das *Bromacetat* nicht durch W. hydrolysiert wird, sondern mit dem *Acetat* nach:  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{Na} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaBr}$ , unter B. von *Natriumacetoxyacetat* (vgl. folg. Ref.) reagiert, das dann erst langsam in *Glykolsäure* u. *Essigsäure* zerfällt. In alkal. Lsg. wird das *Zwischenprod.* ebenso schnell hydrolysiert, wie es entsteht, denn jetzt haben die B. des Br' und die von S., gemessen durch die Abnahme der Alkalinität, dieselbe Geschwindigkeit. *Natriumtartrat* verhält sich in neutraler Lsg. gegen *Bromacetat* wie das *Acetat*. Man wird also schließen können, daß die größere *Neutralsalzwrg.* organischer Salze, wie wurde noch beim *Format* und *Succinat*, aber nicht beim *Ferrocyanid*, *Benzolsulfonat* und *Benzoat* beobachtet, auf der B. von *Acyloxyacetaten* beruht, die durch Alkalien viel leichter als das *Bromacetat* hydrolysiert werden.

Dem *Natriumsalicylat*, das die Hydrolyse des *Essigesters* stark hemmt, fehlt die beschleunigende Wrg. auf die Hydrolyse des *Bromacetats*; offenbar vermindert es unter B. von *Dinatriumsalicylat* die Konzentration des freien Alkalis. Aus der Verminderung der Geschwindigkeit der Hydrolyse des *Essigsäureäthylesters* durch *Natriumsalicylat* läßt sich unter Vernachlässigung der in diesem Falle kleinen *Neutralsalzwrg.* die *zweite Dissoziationskonstante der Salicylsäure* zu ca.  $1\cdot 10^{-13}$  berechnen. — Die Resultate dieser Unters. bestätigen die früher gegebene Erklärung der *Neutralsalzwrg.* als einer wenigstens teilweisen Ionenwrg., durch welche die Konzentration der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden *Zwischenprodd.* beeinflusst wird, und die bei der Hydrolyse des *Essigesters* wohl deshalb so klein ist, weil die die Geschwindigkeit bestimmenden Stoffe mit den *Neutralsalzen* keine gemeinschaftlichen Ionen haben. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2528—34. Dez. 1912. London. ST. MARYS Hospital Medical School. Chem. Department.) FRANZ.

George Senter und Thomas John Ward, *Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Verbindungen*. Teil VII. *Die Bildung von Zwischenprodukten bei der Hydrolyse des Natriumbromacetats*. (Teil VI: Journ. Chem. Soc. London 99. 1049; C. 1911. II. 270.) Wenn beim Erhitzen von *Natriumacetat* und *Natriumbromacetat* in W. *Natriumacetoxyacetat* (vgl. vorst. Ref.) entsteht, so muß die B. von Br' eine dimolekulare Rk. sein, was durch den Vers. bestätigt wird; hieran muß sich die dimolekulare Hydrolyse des *Zwischenprod.* anschließen, die aber bei der *Acetylverb.* nur langsam verläuft. Es wurde deshalb  $\frac{1}{5}$ -n. *Natriumbromacetat* mit n. *Natriumformat* auf 49,9° erhitzt; da das *Format* im großen Überschuß vorliegt u. im Laufe der Rk. regeneriert wird, so kann seine Konzentration konstant gesetzt werden. Setzt man die demnach monomolekulare Konstante der B. von Br',  $k_1 = \text{ca. } 0,0016$  in die Gleichung zweier monomolekularen Folgereaktionen (RAKOWSKI, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 328; C. 1907. I. 205) ein, so erhält man  $k_2 = 0,0056$ , womit man nun die B. der freien S. in Übereinstimmung mit dem Vers. berechnen kann, was ein Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsmechanismus ist. Die direkte Hydrolyse des *Bromacetats* tritt auch ein, kann jedoch vernachlässigt werden.



*Acetoxyessigsäure* (ANSCHÜTZ, BERTRAM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 467; C. 1903. I. 626) wird in W. in monomolekularer Rk. hydrolysiert; die Konstante,  $k = 0,0018$  bei  $25,2^\circ$  in  $1/10$ -n. Lsg., Temperaturkoeffizient = 2,1, wächst mit zunehmender Konzentration und bei Zusatz von HCl infolge der Erhöhung der Konzentration der katalytisch wirkenden H<sup>+</sup> (vgl. RATH, LIEBIGS Ann. 358. 98; C. 1908. I. 717); dementsprechend beträgt die Konstante der Hydrolyse des Na-Salzes bei  $49,9^\circ$  nur 0,0014. Dagegen entspricht die Hydrolyse des Na-Salzes durch Alkali ganz der Esterhydrolyse, denn sie ist in Ggw. von Alkali mindestens 100000-mal größer als in W. — Beim Erhitzen von *Natriumbromacetat* in W. sollte man die B. von *Bromacetoxyacetat* erwarten. In  $1/10$ -n. Lsg. entstehen aber bei  $49,8^\circ$  Br' und S. gleich schnell, so daß hier hauptsächlich direkte Hydrolyse erfolgen dürfte, was durch eine monomolekulare Konstante der B. von Br' bestätigt wird; in 2-n. Lsg. besteht wieder eine Differenz zwischen den Bildungsgeschwindigkeiten von Br' und S., man erhält jedoch keine dimolekulare Konstante für die Zunahme der Br'-Konzentration, weil die direkte Hydrolyse eine nicht zu vernachlässigende Geschwindigkeit hat. Eine Darst. der Bromacetoxyessigsäure gelang bisher nicht. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2534—42. Dez. 1912. London. ST. MARYS Hospital Medical School. Chem. Department.)

FRANZ.

Ph. Barbier und R. Locquin, *Einwirkung von Thionylchlorid auf einige 1,4-Lactone*. Erhitzt man das betreffende Lacton mit  $1/10$  Mol.  $\text{SOCl}_2$ , gelöst in der 2—3-fachen Gewichtsmenge Bzl., einige Stunden am Rückflußkühler, so geht dasselbe quantitativ in das Chlorid der korrespondierenden Oxyssäure über. Man destilliert nach beendigter Einw. den größten Teil des Lösungsmittels ab u. gießt den Rückstand sofort in überschüssigen A. oder Holzgeist, wobei das Chlorid in den entsprechenden Ester übergeht. So erhält man aus  $\text{SOCl}_2$  und *Methyl-4-butyrolacton* (n. *Valerolacton*) den  $\gamma$ -*Oxyvaleriansäureäthylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Kp.<sub>11</sub>  $80-81^\circ$ , aus  $\text{SOCl}_2$  und *Phenyl-4-butyrolacton* den *4-Oxy-4-phenylbuttersäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Kp.<sub>17</sub>  $158-160^\circ$ . Bei der Verseifung der Ester werden die Lactone regeneriert. Im Gegensatz zu den beiden obigen Lactonen reagiert *Cumarin* mit  $\text{SOCl}_2$  unter den erwähnten Bedingungen nicht. — Zur Darst. des Phenyl-4-butyrolactons kondensiert man Bromacetophenon mit Natriummalonester u. verseift das Prod. mit alkoh. Natronlauge im Rohr bei  $160^\circ$ ; F.  $37-38^\circ$ , Kp.<sub>11</sub>  $175-176^\circ$ . Als Nebenprodd. entstehen geringe Mengen von Benzoylpropionsäure und einem *Dilacton*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (nebenstehend), mikrokristallinisches Pulver aus sd. Bzl. oder A., F.  $190-192^\circ$ , l. in sd. Natronlauge, unl. in  $\text{NaHCO}_3$  und Ä. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 223—29. 5/3.)

DÜSTERBEHN.

Ph. Barbier und R. Locquin, *Einwirkung von Thionylchlorid auf einige Lactonsäuren*. Im Gegensatz zu den im vorst. Ref. genannten einfachen Lactonen bilden die Lactonsäuren bei der Einw. von 1 oder mehreren Mol.  $\text{SOCl}_2$  in Ggw. von Bzl. lediglich die entsprechenden Säurechloride unter Erhaltung des Lactonringes. Diese Säurechloride liefern beim Eingießen in einen Alkohol die betreffenden Ester der ursprünglichen Lactonsäure, wodurch ein bequemer Weg zur Darst. dieser Ester gegeben ist. — *Methylparakonsäure* (*4-Methylbutyrolacton-3-carbonsäure*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ , durch Reduktion des Acetylbernsteinsäureesters mittels Al-Amalgam in Ggw. von  $80\%$ ig. A. und Verseifen des Prod., Kp.<sub>12</sub>  $200-205^\circ$  ohne Zers. Chlorid, Kp.<sub>10</sub>  $142^\circ$ . Methylester,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ , farbloses Öl, Kp.<sub>11</sub>  $145-146^\circ$ . — *Terebinsäure* (*Dimethylparakonsäure*, *4,4-Dimethylbutyrolacton-*



3-carbonsäure),  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ ; Chlorid, Kp.<sub>13</sub> 143°. Methylester,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Kp.<sub>17</sub> 148—149°. — 3,3-Dimethylbutyrolacton-4-carbonsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , aus Silberoxyd u.  $\alpha$ -Brom- $\beta$ , $\beta$ -dimethylglutarsäure, F. 111 bis 112°, Kp.<sub>13</sub> 205—210°. Methylester,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Fl., Kp.<sub>13</sub> 149—150°. — Terpenylsäure (4,4-Dimethylbutyrolacton-3-äthansäure),  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ , Methylester, farblose Fl., Kp.<sub>15</sub> 145—147°. Äthylester, F. 37,5°, Kp.<sub>15</sub> 174—177°, neben einem öligen Äthylester, der 3—4° höher sd., so daß die Terpenylsäure in zwei stereoisomeren Formen existieren dürfte. — Phenylparakonsäure (4-Phenylbutyrolacton-3-carbonsäure),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ . Das Chlorid regeneriert bei der Hydratation stets die wasserhaltige Phenylparakonsäure vom F. 99°. Methylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , lange Krystalle aus Holzgeist, F. 69—70°, Kp.<sub>14</sub> 211°, swl. in Ä. und Bzl., wl. in Chlf., ll. in Holzgeist.

Die von den Vf. früher bei der Einw. von Thionylchlorid auf Terebinsäure und Phenylparakonsäure beobachtete B. von Dimethyl- u. Phenylcyclopropandicarbonsäureanhydrid (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 188; C. 1911. II. 942) ist höchst wahrscheinlich auf die Ggw. einer Verunreinigung im käuflichen Thionylchlorid zurückzuführen. Eine Wiederholung der letzteren Rk. gelang nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 229—36. 5/3. Lyon. Lab. f. allg. Chem. d. Fak. d. Wissenschaften.)

DÜSTERBEHN.

G. Moskalenko, Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Allylbromid und Isovaleriansäureester. Diallylisobutylcarbinol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ , aus 16,1 g Isovaleriansäureester, 30 g Allylbromid und 5,94 g Mg nach GRIGNARD durch 7-stdg. Erwärmen; Kp.<sub>37</sub> 92°; Ausbeute 72%; D.<sup>25</sup>, 0,8616; farblose, bewegliche Fl., geringe Mengen beigemischten Isovalerianesters werden durch Behandlung mit KOH-Lsg. entfernt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1862—65. 22/12. [Okt.] 1912. Kiew. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

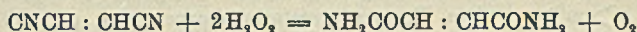
A. Młodziejowski, Beobachtungen über fließende Krystalle des Ammoniumoleats. Die gewöhnliche Methode der Darst. dieser fl. Krystalle besteht in dem Erkaltenlassen einer bei hoher Temp. gesättigten alkoh. Lsg. des Ammoniumoleats (LEHMANN, Flüssige Krystalle 1904, ferner: Die neue Welt der flüssigen Krystalle, Leipzig 1911, und Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1911), Vf. erhielt sie durch Verdampfung einer alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. (Ölsäure mit viel wss. Ammoniak gemischt, Fl. abgegossen, Nd. in Äthylalkohol gel, ein Tropfen auf das Objektglas gebracht). Die Entstehung der fl. Krystalle wird eingehend beschrieben, es zeigt sich, daß sich dieselben nur in Ggw. von W. oder bei genügend hoher Temp. bilden. Bei weiterer Zugabe von W. zu einem fließende Krystalle enthaltenden Präparat erscheinen die Myelinformen, sowie als Übergangsformen zu betrachtende Gebilde. Die Symmetrie der fließenden Krystalle des Ammoniumoleats hat nichts gemeinsames mit der Symmetrie der Krystalle im allgemeinen, ihre Doppelbrechung steht mit ihrer Größe in keinem bestimmten Zusammenhang. Die Plastizität fester Ammoniumoleatkrystalle erklärt sich durch B. von Schiebungen längs der Gleitflächen, erfolgen solche, so wird das Raumgitter nicht zerstört. Da nach alledem die fließenden und die festen Krystalle des Ammoniumoleats bei derselben Temp. (Zimmertemp.) u. demselben Druck entstehen, jene also kein eigenes stabiles Existenzgebiet beim Atmosphärendruck haben; ist es unbegreiflich, daß sich die festen Krystalle vor der Entstehung der fließenden in der Lsg. sollten befinden u. beide nebeneinander ziemlich lange bestehen können. Nun erinnern die fließenden Krystalle, die gleichsam in Teichen schwimmen, durch ihre Zähigkeit



und Brechungsverhältnisse an im W. schwimmende Öltropfen und ihre B. an die einer Emulsion aus einem eine Fettsäure enthaltenden Öle. Demnach liegt die Vermutung nahe, daß die fließenden Krystalle Ölsäuretropfen sind, deren Doppelbrechung durch das Vorhandensein einer festen Substanz erzeugt ist. Diese feste Substanz dürfte Ammoniumoleat sein, welches im weiteren Verlauf eine feste Haut um den Tropfen bildet. Vf. gelangt also zu einer Verneinung der Existenz der fließenden Krystalle u. zu einer Erklärung der Erscheinungen, wie sie bereits von QUINCKE (Ann. der Physik 53. 613) gegeben worden ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 1—10. 4/3. Moskau.) ETZOLD.

A. Gubarew, *Synthese der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolyläthylmilchsäure.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolyläthylmilchsäureäthylester*,  $C_{13}H_{18}O_3$ , aus 37 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester, 24,5 g m-Tolylaldehyd und Zink nach REFORMATZKI im Laufe von 3 Tagen bei Zimmertemp.; Kp.<sub>15—16</sub> 171—172°; dicke, farblose, dickflüssige M., zersetzt sich etwas beim Destillieren. —  *$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -m-tolyläthylmilchsäure*,  $C_{11}H_{14}O$ , aus dem Ester durch Kochen mit Barythydratlg. 3 Stdn. lang; F. 90° (ca.!). — *K.  $C_{11}H_{13}O_3 \cdot H_2O$* , Nadeln aus A. — *Ag.  $C_{11}H_{13}O_3$* , farbloses Pulver. — *Zinnsalz*, wl. in W. — *Kupfersalz*, l. in W. — *Bleisalz*, wl. in W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1865 bis 1867. 22/12. [Okt.] 1912. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

Edward H. Keiser und L. Mc Master, *Über Fumarsäurenitril und Maleinsäuremethylester*. Die Überführung des von KEISER und KESSLER (Amer. Chem. Journ. 46. 529; C. 1912. I. 328) dargestellten *Fumarsäurenitrils* in Fumarsäure bereitete Schwierigkeiten, wahrscheinlich weil zu kleine Mengen verwendet wurden. Vf. stellten größere Mengen des Nitrils dar und konnten dessen Konstitution dadurch sicher feststellen, daß sie es wieder in *Fumaramid* und *Fumarsäure* überführten. Die Umwandlung in Fumaramid kann leicht in alkal. Lsg. durch  $H_2O_2$  bewirkt werden, dessen Einw. der Gleichung:



entspricht. Das so gebildete Fumaramid wurde durch Erwärmen mit verd. KOH in Fumarsäure übergeführt. Fumaramid schm. nach CURTIUS u. KOCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 38. 478) bei 232° unter Verkohlung, HELL u. POLIAKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 643) geben F. ca. 266°. Nach den Unterss. der Vf. schwärzt sich Fumaramid bei 232° und schm. scharf bei 267°.

*Maleinsäuredimethylester* ist bisher nur durch Einw. von  $CH_3J$  auf maleinsaures Ag erhalten worden. Vf. stellten diesen Ester dar durch 4-stünd. Kochen eines Gemisches aus 5 g Maleinsäure, 50 ccm Methylalkohol und 2 ccm konz.  $H_2SO_4$  am Rückflußkühler. Der Verdampfungsrückstand wurde mehrere Tage lang mit  $BaCO_3$  verrieben stehen gelassen, dann mit Ä. extrahiert u. destilliert, Kp. 203°. Gleichzeitig entsteht eine geringe Menge *Fumarsäuredimethylester*, F. 102°. Die Identität des Maleinsäuredimethylesters ergab sich daraus, daß er durch Bromwasser in Fumarsäuredimethylester übergeführt werden konnte. Läßt man Maleinsäuredimethylester mehrere Tage lang mit wss.  $NH_3$  stehen, so löst er sich allmählich, ohne daß sich, wie beim Fumarsäureester, festes Amid ausscheidet. Bei langsamem Verdunsten der Lsg. hinterbleibt ein dickes, gelbliches Öl, das beim Erhitzen rot wird. Mit  $P_2O_5$  vermischt, wird es allmählich heiß, u. wenn sich die M. schwärzt, entsteht ein Sublimat, das sich an einem die Schale bedeckenden Trichter ansetzt. Es schm. bei 135—138° und stellt wahrscheinlich *Maleinsäurenitril* dar. (Amer. Chem. Journ. 49. 81—84. Februar.) ALEXANDER.

Edward H. Keiser und L. Mc Master, *Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Ammoniumsalze organischer Säuren*. Die übliche Methode der Darst. XVII. 1.



der *Ammoniumsalze organischer SS.* durch Neutralisation der wss. Lsg. der S. mit  $\text{NH}_3$  u. Eindampfen bis zur Krystallisation gibt wegen der hydrolytischen Einw. des Wassers auf diese Salze sehr unbefriedigende Resultate. Es sind deshalb bisher verhältnismäßig wenige  $\text{NH}_4$ -Salze organischer SS. dargestellt und in der Literatur beschrieben worden. Von den zweibasischen SS. ist meist nur das saure  $\text{NH}_4$ -Salz dargestellt worden. Bei Verss. zur Darst. des Amids der Maleinsäure aus Diammoniummaleat konnten Vff. dieses Salz nach der üblichen Methode nicht erhalten. Dagegen konnte es durch Einleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  in eine äth. Lsg. der S. gewonnen werden. Diese Methode erwies sich für die Darst. der  $\text{NH}_4$ -Salze anderer organischer SS. als allgemein anwendbar. Wenn die S. in Ä. unl. ist, können auch andere Lösungsmittel, wie absol. A. oder Gemische aus A. und Ä. verwendet werden. Die Ausbeuten sind sehr gute. Vff. stellten auf diese Weise die  $\text{NH}_4$ -Salze der Malein-, Fumar-, Mesacon-, Citracon-, Malon- u. Phthalsäure dar.

*Ammoniummaleat*,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{NH}_4)_2$ , weißes, an der Luft nicht zerfließendes, aber in W. ll. Krystallpulver, das ähnlich wie Acetamid riecht. — *Ammoniumfumarat*,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{NH}_4)_2$ , geruchlos, an der Luft nicht zerfließend, ll. in W. — *Ammoniummesaconat*,  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}(\text{CO}_2\text{NH}_4)_2$ , geruchlos, nicht zerfließend, ll. in W. — *Ammoniumcitraconat*,  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}(\text{CO}_2\text{NH}_4)_2$ , riecht wie Ammoniummaleat, nicht zerfließend, l. in W. (Amer. Chem. Journ. 49. 84—86. Februar.) ALEXANDER.

Percy Faraday Frankland, Sidney Raymond Carter und Ernest Bryan Adams, *Stellungsisomerie und optische Aktivität: Halogenderivate des Dibenzoylweinsäuremethylesters*. Die Halogene üben auf das Drehungsvermögen des Dibenzoylweinsäuremethylesters denselben Einfluß aus wie die Methylgruppe (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 666; C. 1912. II. 177), nur in verstärktem Maße; je schwerer der Substituent in m- oder p-Stellung, um so größer ist die Drehung; in der o-Stellung wird die Drehung vermindert. In jeder Gruppe besteht die Reihenfolge  $p > m > o$ . Die Temperaturrotationskurven der p- und m-Verbb. sind fast gerade Linien, die o-Verbb. haben eine maximale negative Drehung. Bei den Brom- und Jodverbb. haben die Molekularvolumina die Reihenfolge  $p > m > o$ , für die Methyl- und Chlorverbb. gilt  $m > p > o$ .

*Di-o-chlorbenzoylweinsäuremethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , aus 22,5 g o-Chlorbenzoylchlorid bei langsamem Eintragen von 7,2 g Weinsäuremethylester bei  $115^\circ$ ; man erhitzt noch 9 Stdn. bis auf  $160^\circ$ ; Nadeln aus A., F.  $71^\circ$ , D. $^{24,5}$  $_4$  1,3004, D. $^{116}$  $_4$  1,2803, D. $^{140}$  $_4$  1,2565, ll. in Ä., Chlf., wl. in k. A., Bzl., unl. in W.;  $[\alpha]_D^{13,1} = -48,83^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{46,6} = 49,79^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{69,2} = -46,80^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -51,99^\circ$  ( $p = 1,606$  in A.). — *Di-m-chlorbenzoylweinsäuremethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , analog bei  $140$ — $160^\circ$  in 13 Stdn. dargestellt, Tafeln aus A., F.  $80^\circ$ , D. $^{66}$  $_4$  1,3089, D. $^{24,5}$  $_4$  1,2825, D. $^{116}$  $_4$  1,2623, D. $^{144,2}$  $_4$  1,2352,  $[\alpha]_D^{16,2} = -92,09^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{99} = -77,58^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -86,66^\circ$  ( $p = 1,961$  in A.). — *Di-p-chlorbenzoylweinsäuremethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , aus p-Chlorbenzoylchlorid und Weinsäuremethylester bei  $135$ — $175^\circ$  in 7 Stdn., Prismen aus A., F.  $91^\circ$ , D. $^{53,3}$  $_4$  1,3239, D. $^{67,3}$  $_4$  1,3195, D. $^{86,7}$  $_4$  1,2929,  $[\alpha]_D^{11,8} = -122,20^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{98} = -98,30^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -108,1^\circ$  ( $p = 1,621$  in A.). — *p-Chlorbenzoesäureanhydrid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2$ , als Nebenprod. erhalten, Nadeln aus Bzl., F.  $191,5^\circ$ , unl. in  $\text{CS}_2$ , Ä., wl. in A., Bzl.

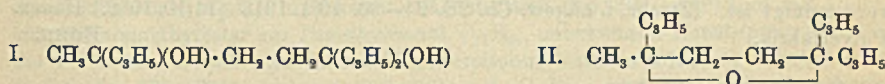
*Di-o-brombenzoylweinsäuremethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_2$ , Krystalle aus A., F.  $59^\circ$ , D. $^{27}$  $_4$  1,602, D. $^{60}$  $_4$  1,559, D. $^{93}$  $_4$  1,524,  $[\alpha]_D^{27} = -34,29^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{58} = -34,74^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{93} = -32,89^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -37,39^\circ$  ( $p = 1,486$  in A.),  $= -33,12^\circ$  ( $p = 1,408$  in Pyridin). — *Di-m-brombenzoylweinsäuremethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_2$ , Krystalle aus A., F.  $61$ — $62^\circ$ , D. $^{33}$  $_4$  1,5823, D. $^{63}$  $_4$  1,556, D. $^{80}$  $_4$  1,520,  $[\alpha]_D^4 = -83,26^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{75} = -73,80^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -72,19^\circ$  ( $p = 1,033$  in A.). — *Di-p-brombenzoylweinsäuremethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_2$ ,



Prismen aus A., F. 66°, D.<sup>70,4</sup><sub>4</sub> 1,5273, D.<sup>80,4</sup><sub>4</sub> 1,5158, D.<sup>95,1</sup><sub>4</sub> 1,4998,  $[\alpha]_D^{21,7} = -112,2^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{74,0} = -99,1^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -101,8^\circ$  (p = 1,822 in A.).

*Di-o-jodbenzoylweinsäuremethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>J<sub>2</sub>, aus o-Jodbenzoylchlorid und Weinsäuremethylester bei 120–170° in 9 Stdn., sechsseitige Tafeln aus A., F. 95°, wl. in k. A., zl. in Ä., Chlf., D.<sup>85,1</sup><sub>4</sub> 1,7302, D.<sup>114,7</sup><sub>4</sub> 1,6974, D.<sup>140,5</sup><sub>4</sub> 1,6679,  $[\alpha]_D^{14,1} = -13,23^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{74,7} = -16,72^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{99} = -16,47^\circ$ . — *Di-m-jodbenzoylweinsäuremethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>J<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 103°, D.<sup>67,0</sup><sub>4</sub> 1,7288, D.<sup>91,7</sup><sub>4</sub> 1,6994, D.<sup>120,5</sup><sub>4</sub> 1,6548, D.<sup>143,5</sup><sub>4</sub> 1,6382,  $[\alpha]_D^{17,8} = -80,90^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{98,5} = -67,86^\circ$ . — *m-Jodbenzoesäureanhydrid*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>, monokline Nadeln aus Bzl., F. 133°. — *Di-p-jodbenzoylweinsäuremethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>J<sub>2</sub>, glasige M., D.<sup>67,0</sup><sub>4</sub> 1,6780, D.<sup>108,5</sup><sub>4</sub> 1,6303, D.<sup>120</sup><sub>4</sub> 1,6082,  $[\alpha]_D^{41,5} = -112,4^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{99,0} = -95,39^\circ$ . — *p-Jodbenzoesäureanhydrid*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>, Prismen aus Chlf., F. 228°, swl. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2470–83. Dezember 1912. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

E. Schtscheriza, *Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch von Allylbromid und Lävulinsäureester*. Verbindung (I), C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus 5,1 g Mg, 25,2 g Allylbromid



und 10 g Lävulinsäureester nach GRIGNARD durch allmähliche Zugabe u. 12-stdg. Stehenlassen; Kp.<sub>10</sub> 157–159°; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,9545; dickflüssige M. — *Verbindung* C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O (II.), durch 4–5-stdg. Kochen obigen Glykols mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% ig); Kp.<sub>10</sub> 104,5 bis 105,5°; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> 0,8905 leicht bewegliche Fl., Ausbeute 98,6%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1853–58. 22/12. [Oktober] 1912. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

J. Stoklasa, J. Sebor und V. Zdobnicky, *Über die Synthese der Zucker durch die radioaktiven Emanationen*. (Vgl. STOKLASA, S. 180.) Vff. haben unter Benutzung von 0,496 g Radiumchlorid festgestellt, daß unter dem Einfluß der Radiumemanation H u. CO<sub>2</sub> in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> *Formaldehyd* bildet, welcher sich dann in Berührung mit KOH polymerisiert u. *reduzierende Zucker* (Hexosen u. Pentosen) liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 646–48. [24/2.\*]) DÜSTERBEHN.

C. Piest, *Beiträge zur Kenntnis der Cellulose*. (Vgl. S. 1145.) Die Abnahme der Viscosität von Nitrocellulosegg. in Aceton bei längerem Stehen ist nicht auf das Niedersinken grob suspendierter Teilchen zurückzuführen, denn die Konz. einer derartigen Lsg. hatte sich bei 8-monatlichem Stehen nicht geändert, während die Viscosität zurückging. Auch die geringere Viscosität der fertig gewaschenen Schießwolle gegenüber der nach den ersten Wäschen noch unbeständigen kann diese Ursache nicht haben. Die Löslichkeit fertig gewaschener Schießwolle in Ä.-A. ist größer als die unbeständiger Schießwolle nach den ersten Wäschen. — In Übereinstimmung mit der Annahme, daß eine Verringerung der Viscosität von Nitrocellulosegg. durch geringe Verunreinigungen, wie Ester der Oxycellulose (entstanden durch stärkeres Bleichen der Baumwolle oder den Waschprozeß der Nitrocellulose) bewirkt wird, steht, daß durch einen bestimmten Zusatz solcher leichtflüssigen Lsgg. zu dickflüssigen Nitrocellulosegg. diese nicht im Verhältnis des Zusatzes, sondern bedeutend mehr dünnflüssiger werden. Dick- und dünnflüssig gleichartige Lsgg. derselben Nitrocellulose miteinander gemischt, weichen nur wenig von der berechneten Viscositätszahl ab.

Bei der Einw. von Chlorkalklsg. auf Baumwolle entsteht umso weniger  $\alpha$ -Oxycellulose (unl. in verd. NaOH) und umso mehr  $\beta$ -Oxycellulose (in verd. NaOH l. u. daraus durch HCl fällbare Abbauprod.), je stärker die Baumwolle gebleicht wird.



Die Abbauprod. ( $\beta$ -Oxycellulose) haben verschiedenes Reduktionsvermögen, je nach der Stärke der Oxydation und der Einw. der NaOH und sind in alkal. Lsg. leicht zersetzlich. Die  $\alpha$ -Oxycellulose wird zwar infolge Zertrümmerung der Faser leichter von Reagenzien angegriffen als die ursprüngliche Baumwolle, ist aber wahrscheinlich als unveränderte Cellulose anzusehen, die noch geringe Mengen von durch Oxydation entstandenen Abbauprod. enthält. Sie gibt ein Nitroprod. von kürzerer und feinerer Faser als gewöhnliche Baumwolle, eine gleiche Acetylverb., zeigt die gleiche Kupferzahl wie normal vorbereitete Baumwolle und verhält sich wie diese gegen Chlorzinkjodlag., Kongorot, Methylenblau und NESZLERS Reagens.

Hydrocellulose wird bei gewöhnlicher Temp. durch 5%ige NaOH nur wenig angegriffen. Der unl., als  $\alpha$ -Hydrocellulose zu bezeichnende Rückstand ist wahrscheinlich unveränderte Cellulose, die noch geringe Mengen von Abbauprod. enthält. — Bei der Behandlung von Cellulose mit starker NaOH (1-stdg. Kochen mit 30%ig. NaOH) entstehen Abbauprod., aus welchen sich *Acidcellulose* isolieren läßt. Der alkaliunl. Rückstand, die  $\alpha$ -Cellulose, ist wie  $\alpha$ -Oxy- und  $\alpha$ -Hydrocellulose als unveränderte Cellulose anzusehen, die noch durch geringe Mengen von Abbauprod. verunreinigt ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 24—30. 10/1. 1913. [14/10. 1912.] Hanau. Pulverfabrik.) HÖHN.

O. Hauser und H. Muschner, *Über Ester der Cellulose mit Benzoesäure und ihren Derivaten*. Vff. haben bei der Nachprüfung älterer Verss. von CROSS und BEVAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2496; C. 1901. II. 882) verschiedene Unstimmigkeiten gefunden. Sie fanden, daß die *Benzoylierung* von mercerisierter Baumwolle (nach SCHOTTEN-BAUMANN) äußerst langsam und unvollständig vonstatten geht: auf der Faser bildet sich sofort eine Schicht von Benzoesäure, die dem Angriff des Benzoylchlorids entgegenwirkt, u. nach ausreichendem Auswaschen des erhaltenen Prod. bleibt unveränderte Cellulose zurück. *Hydrocellulose* (nach GIRARD) wird leichter verestert, und zwar unter B. von *Monobenzoat*. Hierbei ist die Konzentration der Natronlauge nicht bestimmend für den Wertgrad der Benzoylierung, sondern nur für die Vollständigkeit der B. von Monobenzoat; sie ist ferner bestimmend für die Zeitdauer der Rk. Während die Rk. mit 10%ig. NaOH etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. dauerte, verlief sie bei Anwendung von 31%ig. NaOH spontan und unter großer Wärmeentwicklung. Da hohe Temp. zur Zerstörung der Cellulose führen können, betrachten die Vff. als geeignetste NaOH-Konzentration eine solche von 20%. Bei dieser Konzentration ist die Temp. der Rk. leicht durch Kühlung auf 20° zu halten. Benzoylchlorid und NaOH müssen stets in großem Überschuß vorhanden sein, und während des ganzen Reaktionsverlaufs muß die Masse alkalisch reagieren. Das Monobenzoat war in allen Lösungsmitteln unl., strukturlos und nicht hygroskopisch. — Die Veresterung von Hydrocellulose mit *m*-Nitrobenzoylchlorid und NaOH gelang nicht. Dagegen konnte aus Hydrocellulose und *p*-Chlorbenzoylchlorid im Überschuß und in Ggw. von NaOH ein *Chlorbenzoat*,  $C_{12}H_{10}O_9 \cdot OOC \cdot C_6H_4Cl$ , hergestellt werden; es ist ein weißes, amorphes Pulver, in keinem Lösungsmittel l., nicht hygroskopisch u. nicht schmelzbar. Die Einw. von *p*-Brombenzoylchlorid (in geschmolzenem Zustand) auf Hydrocellulose in Ggw. von NaOH führte zu einem Gemenge von *Brombenzoat* und unveresteter Cellulose. *p*-Toluylchlorid und NaOH gaben mit Hydrocellulose ein einheitliches Prod. von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{26}O_{11}$  (theoretische Formel für Cellulose-*p*-toluylat:  $C_{20}H_{28}O_{11}$ ). Entgegen den Angaben von CROSS und BEVAN wurden also weder bei den Estern der Benzoesäure noch bei denen ihrer Derivate Anzeichen für die B. zweifacher Substitutionsprod. gefunden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 137—39. 7/3. [26/2.] Berlin. Univ. Technol. Institut.) BUGGE.



N. Zelinsky und W. Krawetz, *Synthese des Spirocyclans*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1873—80. — C. 1913. I. 605.) FRÖHLICH.

N. Zelinsky und B. Schtscherback, *Über selektive Reduktionskatalyse*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1880—84. — C. 1913. I. 606.) FRÖHLICH.

Franz Kunckell und Georg Ulex, *Rationelle Darstellung einiger Benzolhomologen*. II. Abhandlung. (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 519; C. 1912. II. 2068.) Benzol liefert bei der Einw. von Chlorkohlensäuremethylester u. Aluminiumchlorid Toluol und *m*-Xylol. Toluol liefert bei gleicher Behandlung *p*-Xylol und Pseudocumol. Bei der Einw. von Chlorkohlensäureäthylester und Aluminiumchlorid liefert Benzol fast ausschließlich *p*-Diäthylbenzol. Toluol gibt bei gleicher Behandlung fast ausschließlich 1,2-Diäthyl-5-methylbenzol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>. Kp. 200—203°. — *m*-Xylol liefert in gleicher Weise 1,3-Dimethyl-5-äthylbenzol. Farbloses Öl; Kp. 182—188°. Aus *p*-Xylol entsteht bei gleicher Rk. 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol (Äthyl-*p*-xylol), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Farbloses Öl, Kp. 183—185°. Cumol liefert mit Chlorkohlensäureäthylester ein Diäthylcumol, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>, unbekannter Konstitution (Kp. 250—256°) und mit Chlorkohlensäuremethylester ein Dimethylcumol, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>, unbekannter Konstitution (Kp. 195 bis 210°). Aus Benzol und Chlorkohlensäureisobutylester wurden ein Dibutylbenzol, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub> (Kp. 225—235°) und ein Tributylbenzol, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>, und nach anderer Arbeitsweise tert.-Butylbenzol erhalten. Toluol lieferte auf gleiche Weise ein Dibutyltoluol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> (Kp. 241—247°), bzw. *p*-Butyltoluol (?) vom Kp. 190—195°. Mit Chlorkohlensäureamylester gab Toluol *p*-Amyltoluol vom Kp. 205—210°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 227—36. 7/2. [3/1.] Rostock. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Giacomo Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkung*. 25. Mitteilung. Autoxydationen. III. (Fortsetzung von C. 1912. I. 718; 24. Mitt. vgl. C. 1912. II. 438.) Vff. bestätigen die Beobachtungen SUDAS (vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 1255; C. 1913. I. 1014), daß Benzol bei Ggw. von O im Lichte nicht autoxydiert wird. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in der vorhergehenden Arbeit, die Reaktionsfl. wurden in derselben Weise aufgearbeitet. — Äthylbenzol. Dauer des Vers. vom 24/2. bis 18/10. 1912. Die resultierende hellgelb-bräunliche Lsg. reagierte stark sauer u. roch stark nach Acetophenon. Neben unverändertem Äthylbenzol wurden erhalten Acetophenon, dessen Semicarbazon methylalkoholhaltige Prismen aus CH<sub>3</sub>·OH vom F. 200—201° bildete, die über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwiterten, ferner Ameisensäure u. geringe Mengen Benzoesäure. — Mesitylen, vom 26/2. bis 26/9. 1912. belichtet, zeigte beim Öffnen des Kolbens starkes Vakuum. In der Reaktionsfl. wurde durch die ANGELISCHE Rk. eine geringe Menge einer Aldehydverb. nachgewiesen. Ferner wurde isoliert Mesitylensäure, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, monokline Krystalle aus A., F. 170°, und eine geringe Menge eines weißen, pulverigen Prod., wahrscheinlich einer Polycarbonsäure, das bei ca. 300° sublimierte, ohne vorher zu schm. — Pseudocumol. Belichtung vom 27/2. bis 8/10. 1912. In der resultierenden Fl. waren Spuren einer aldehydartigen Verb. vorhanden. Das Hauptreaktionsprod. jedoch bildeten die beiden isomeren Xylylsäuren, welche auch bei der Oxydation des Pseudocumols mit verd. HNO<sub>3</sub> erhalten werden. — Paraxylylsäure. 1,2-Dimethyl-4-benzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, F. 163°. — Xylylsäure. 1,3-Dimethyl-4-benzoesäure, F. 124—125°, Nadeln aus PAe. Die dritte isomere S. konnte nicht nachgewiesen werden. Daneben waren wieder geringe Mengen einer kristallinischen Verb. entstanden, die beim Erhitzen sublimierte, ohne zu schm. — Inden, belichtet vom 28/2. bis 8/11. 1912. Es schied sich ein gelbrötliches Harz ab. Die wss. Lsg. reagierte stark sauer und gab beim Schütteln mit KJ-Stärkelester nach einiger Zeit eine stark blaue Färbung. Aus der Reaktionsfl. ließ



sich neben verschiedenen Harzen und einer geringen Menge des oben erwähnten krystallinischen Körpers nur wenig *Phthalsäure* und eine Verb. vom F. 174° isolieren, die wahrscheinlich die *Homophthalsäure* enthielt. — *Naphthalin*. Es wurde keine Autoxydation im Licht beobachtet. — *Tetrahydronaphthalin* wird im Licht leicht autoxydiert, doch tritt dabei hauptsächlich Verharzung ein. In der resultierenden Fl. ließ sich neben unverändertem KW-stoff nur eine geringe Menge Phthalsäure konstatieren. Die *Grenzkohlenwasserstoffe* autoxydieren sich am Licht nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 417—22; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 127—32. 22/2. [27/1.] Bologna.) CZENSNY.

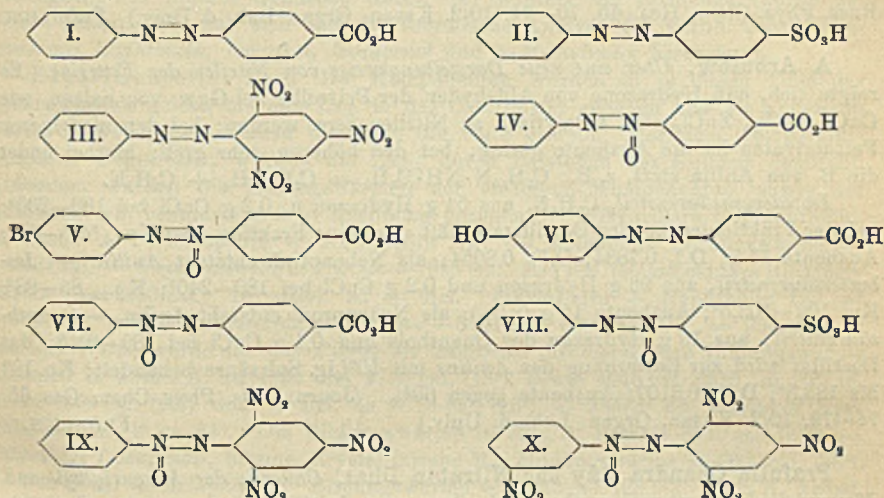
A. Angeli und Bruno Valori, *Neue Derivate des Azoxybenzols*. Fortsetzung von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 729—36; C. 1912. II. 1109. Die angewendeten Methoden sind dieselben wie in der früheren Arbeit. Der Oxydation (mit  $H_2O_2$ ) wurden unterworfen die folgenden Azoverbb.: *p*-Azobenzolcarbonsäure (I.), *p*-Azobenzolsulfosäure (II.) und 2,4,6-Trinitroazobenzol (III.). *p*-Azobenzolcarbonsäure,  $C_{13}H_{10}O_2N_2$  (I.) (vgl. MENTHA, HEUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3023 u. JACOBSON, LISCHKE, LIEBIGS Ann. 303. 385). B. aus *p*-Aminobenzoesäure und Nitrosobenzol in Eg. Rote Schuppen mit goldglänzendem Reflex aus A.; F. 241° (bisher F. 238°). —  $\beta$ -Azoxybenzolcarbonsäure,  $C_{15}H_{10}O_3N_2$  (IV.). B. bei ca. 7-stünd. Erwärmen von *p*-Azobenzolcarbonsäure mit  $H_2O_2$  auf dem Wasserbade. Gelbe, verfilzte Nadeln aus A.; F. 241° zu einer roten Fl. Geht durch 3-stünd. Kochen mit absol. A. + konz.  $H_2SO_4$  in  $\beta$ -Azoxybenzolcarbonsäureäthylester,  $C_{15}H_{14}O_3N_2$ , über. Hellgelbe, krystallinische Flocken aus Lg.; F. 68°. Bei der Reduktion der Azoxybenzolcarbonsäure mit Zn in Eg.-Lsg. und darauffolgender Oxydation mit Chromsäure erhält man *p*-Azobenzolcarbonsäure zurück. Dieselbe Umwandlung läßt sich auch mit Aluminiumamalgam bewerkstelligen (vgl. später bei der isomeren  $\alpha$ -Säure). — *p*-Brom- $\beta$ -azoxybenzolcarbonsäure,  $C_{15}H_9BrO_3N_2$  (V.). B. durch Einw. von Br auf  $\beta$ -Azoxybenzolcarbonsäure in Ggw. einer kleinen Quantität Eisenfeile und nach kurzer Zeit Vertreiben des Überschusses des Halogens mit  $SO_2$ . Gelbliches Krystallpulver aus A.; F. 280°; swl. in sd. A. — *p*-Brom- $\beta$ -azoxybenzolcarbonsäureäthylester,  $C_{15}H_{13}O_3N_2Br$ , orangefelbe Krystalle aus Lg.; F. 114°. — *p*-Nitro- $\beta$ -azoxybenzolcarbonsäure,  $C_{15}H_9O_3N_3$ . B. aus  $\beta$ -Azoxybenzolcarbonsäure in Eg. und  $HNO_3$  (D. 1,45, bezw. 1,48). Gelbliches, krystallinisches Pulver, wl.; F. ca. 260° unter Zers. — Durch die WALLACHSche Umlagerung — Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade — (WALLACH, BELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 525) erhält man aus der  $\beta$ -Azoxybenzol-*p*-carbonsäure *p*-Oxyazobenzol-*p*-carbonsäure,  $C_{15}H_{10}O_5N_2$  (VI.). Rötliche Krystalle aus A.; F. 266° unter lebhafter Zersetzung.

$\alpha$ -Azoxybenzol-*p*-carbonsäure,  $C_{15}H_{10}O_3N_2$  (VII.). B. Bleibt bei der Darst. der  $\beta$ -Verb. in der essigsauren Reaktionsfl. gel. und wird durch W. gefällt. Gelbliche Schuppen aus A.; F. 231° zu einer roten Fl.; leichter l. in A. und in Eg. als die isomere  $\beta$ -Verb. Ist indifferent gegen Br. Entsteht auch durch Einw. von Chromsäure in Eg. auf die  $\beta$ -Säure. — Äthylester,  $C_{15}H_{14}O_3N_2$ , Krystalle aus Lg.; F. 77,5°. Wird durch alkoh. KOH leicht verseift. Beim Behandeln der alkal. Lsg. der Säure mit Aluminiumamalgam wird *p*-Azobenzolcarbonsäure zurückerhalten.

$\beta$ -Azoxybenzol-*p*-sulfosäure,  $C_{15}H_{10}O_4N_2S$  (VIII.). B. durch Oxydation von *p*-Azobenzolsulfosäure (erhalten aus Azobenzol und rauchender  $H_2SO_4$ ) in Eg. mit  $H_2O_2$  auf dem Wasserbade. Gelbliche Nadeln aus Ä.; F. 144° zu einer braunroten Fl., welche sich bald entflammt und einen voluminösen, äußerst schwer verbrennlichen Rückstand hinterläßt. Sl. in W. und A., weniger ll. in Essigsäure und Essigester, fast unl. in Bzl. und Chlf.  $Ag \cdot C_{12}H_9O_4N_2S$ . Lamellen aus sd. W. Die S. ist zweifellos eine  $\beta$ -Azoxyverb., da sie von Br angegriffen wird unter B.



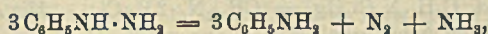
von *p*-Brom- $\beta$ -azoxybenzol-*p*-sulfosäure,  $C_{12}H_9O_4N_2BrS$ , Krystalle aus A. Ist bei  $280^\circ$  noch nicht geschm. In der äther. Mutterlauge der  $\beta$ -Azoxybenzol-*p*-sulfosäure ist noch eine andere leichter l. S. vorhanden, welche niedriger schm. und wahrscheinlich das  $\alpha$ -Isomere darstellt. Die von LIMPRICHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1420) aus Sulfanilsäure u.  $KMnO_4$  erhaltene *p*-Azoxybenzolsulfosäure hat ganz andere Eigenschaften und ist daher aus der Literatur zu streichen. Bei halbstündigem Erwärmen der  $\alpha$ -Azoxybenzol-*p*-sulfosäure mit konz.  $H_2SO_4$  auf  $100^\circ$  erleidet sie die WALLACHSche Umlagerung, und man erhält ein zinnoberrotes, krystallinisches Pulver,  $C_{12}H_{10}O_4N_2S$ , ll. in A., wl. in k. W., beginnt bei  $200^\circ$  sich zu schwärzen, schm. aber nicht.



*Asymm.  $\alpha$ -Trinitro-2,4,6-azoxybenzol*,  $C_{12}H_7O_7N_5$  (IX). B. aus Trinitroazobenzol (E. FISCHER, LIEBIGS Ann. 190. 133) in Eg. und  $H_2O_2$ . Hellgelbe Nadeln aus Eg., F.  $170^\circ$ . Unverändert l. in  $HNO_3$  (D. 1,45) u. in Br, ist also als  $\alpha$ -Azoxyverb. zu betrachten. Gibt bei 12-stünd. Stehen mit ganz konz.  $HNO_3$  (D. 1,52) ein *Tetranitroderivat*,  $C_{12}H_5O_8N_6$ , dem wahrscheinlich die Formel X. zukommt. Gelbliche Prismen aus sd. Bzl., F.  $192^\circ$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 132—40. 2/2.)

CZENSNY.

A. Arbusow und W. Tichwinski, *Über die katalytische Zersetzung des Phenylhydrazins durch Monohalogenosalze des Kupfers*. Die Zers. des Phenylhydrazins durch Salze, wie  $CuCl$ ,  $CuBr$  und  $CuJ$ , erfolgt nach der Gleichung:



wobei sich wohl in allen Fällen labile Verb. des Phenylhydrazins mit den Salzen bilden. Eine Verbindung  $2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot CuJ$  konnte aus den Komponenten bei  $140$ — $150^\circ$  als krystallinische M. erhalten werden. — Eine Mischung von 10 g Phenylhydrazin und 0,1 g  $CuCl$  zers. sich bei  $150^\circ$  nach obiger Gleichung; am stärksten wirkt  $CuCl$ , am schwächsten  $CuJ$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 69—70. 10/2. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

A. Arbusow und W. Tichwinski, *Über die Darstellung substituierter Indole durch katalytische Zersetzung von Hydrazonen*. (Vorläufige Mitteilung.) Vgl. vorstehendes Referat. Salze, wie  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $PtCl_2$ ,  $ZnCl_2$ , etc., wirken katalytisch



zersetzend auf Hydrazone der Aldehyde u. Ketone ein, wobei, je nach der Struktur dieser, verschiedene Prodd. entstehen.

*2,3-Dimethylindol*,  $C_{10}H_{11}N$ , aus 50 g des Hydrazons vom Methyläthylketon u. 0,1 g CuCl bei 180—230° im Laufe von 2—3 Stdn., wobei sich  $NH_3$  entwickelt; das Destillat wurde fraktioniert; Kp.<sub>18</sub> 170—180°; F. 103,5—104°; Ausbeute 60%. — *1,3-Methylindol*, aus 50 g des Hydrazons vom Propionsäurealdehyd u. 0,1 g CuCl bei 180° in 2 Stdn.; Kp.<sub>20</sub> 180° (ca.); F. 195°; Ausbeute 60%; bei Anwendung von  $PtCl_2$  ist die Ausbeute 61%; bei  $ZnCl_2$  —73%. — *3,3-Dimethylindol*,  $C_{10}H_{11}N$ , aus 43 g des p-Tolylhydrazons vom Propionsäurealdehyd mit 0,1 g CuCl bei 150°; Kp.<sub>25</sub> 170—180°; F. 74—74,5°; Blättchen aus PAe.; riecht ähnlich dem Skatol. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 70—74. 10/2. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

**A. Arbusow**, *Über eine neue Darstellungsweise von Nitrilen der Fettreihe*. Es zeigte sich, daß Hydrazone von Aldehyden der Fettreihe bei Ggw. von Salzen, wie CuCl,  $PtCl_2$ ,  $ZnCl_2$  etc., katalytisch zu Nitrilen zers. werden; bei den niedrigeren Fettderivaten ist die Ausbeute gering, bei den höheren sehr groß; hierbei findet die B. von Anilin statt, z. B.:  $C_8H_{10}N \cdot NH \cdot C_8H_5 = C_8H_5NH_2 + C_5H_5N$ .

*Isovaleriansäurenitril*,  $C_5H_9N$ , aus 54 g Hydrazon u. 0,2 g CuCl bei 180—200°; bei der Fraktionierung des Destillats erhält man eine Fraktion vom Kp.<sub>50</sub> 52,5—53°; Ausbeute 15 g; D.<sup>0</sup> 0,7884; D.<sup>20</sup> 0,8054; als Nebenprod. entsteht *Anilin*. — *Isobuttersäurenitril*, aus 96 g Hydrazon und 0,2 g CuCl bei 180—240°; Kp.<sub>20</sub> 85—88°; Kp. 103—103,5°; Ausbeute 15 g (37%); als Nebenprod. entsteht *Anilin*. — *Önanthensäurenitril*, aus 19 g Hydrazon des Önanthols und 0,1 g CuCl bei 180—210°; das Destillat wird zur Entfernung des *Anilins* mit 10%ig. Salzsäure behandelt; Kp. 183 bis 183,5°; D.<sup>20</sup> 0,8107; Ausbeute gegen 60%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 74—79. 10/2. Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

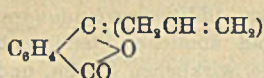
**Prafulla Chandra Rây** und **Nilratan Dhar**, *Chloride der Mercurialkyl- und Mercurialkylarylammoniumreihe und ihre aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleitete Konstitution*. Durch Zusatz einer wss. Lsg. des betreffenden Amins zu einer konz. Lsg. von  $HgCl_2$  wurden folgende Salze als Ndd. erhalten: *Mercurimethylammoniumchlorid*,  $CH_3NCl_2 \cdot Hg_2 = N(CH_3)(HgCl)_2$ . — *Mercurisobutylammoniumchlorid*,  $C_4H_9NClHg = NH(C_4H_9)HgCl$ . — *Mercuripiperaziniumchlorid*,  $C_4H_9N_2ClHg = C_4H_9N_2 \cdot HgCl$ . — *Mercuribenzylammoniumchlorid*,  $C_7H_9NCl_2 \cdot Hg = C_7H_7NH_2 \cdot HgCl_2$ . — *Mercuribenzylmethylammoniumchlorid*,  $C_8H_{11}NCl_2 \cdot Hg = (C_7H_7)NH(CH_3) \cdot HgCl_2$ . — *Mercuribenzyläthylammoniumchlorid*,  $C_9H_{13}NCl_2 \cdot Hg = (C_7H_7)NH(C_2H_5) \cdot HgCl_2$ . — *Mercuriäthylendiammoniumchlorid*,  $C_2H_5N_2Cl_4 \cdot Hg_2 = C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HgCl_2$ . — *Mercuripyrrolidiniumchlorid*,  $C_4H_7N \cdot 1\frac{1}{2} HgCl_2$ . — *Mercuripicoliniumchlorid*,  $C_6H_7NCl_3 \cdot Hg = C_5H_4(CH_3)N \cdot HgCl_2$ . — *Mercurinicotiniumchlorid*,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 1\frac{1}{2} HgCl_2$ . — *Mercuripiperidiniumchlorid*,  $C_8H_{11}NCl_4 \cdot Hg_2 = C_5H_{11}N \cdot 2HgCl_2$ . — *Mercurihexamethylen-tetrammoniumchlorid*,  $C_6H_{12}N_4Cl_4 \cdot Hg_2 = (CH_2)_6N_4 \cdot 2HgCl_2$ . — Mit Äthyl- und Propylamin wurden O-haltige Ndd. erhalten.

Die Auffassung dieser Stoffe als komplexer Quecksilberammoniumsalsze gründet sich darauf, daß sie viel weniger l. sind als ihre Komponenten, daß ihre Lsgg. keine  $Hg''$  und  $OH'$  enthalten, und daß ihre Leitfähigkeit (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 1552; C. 1912. II. 2052), abgesehen von dem in W. zerfallenden *Mercuriammoniumchlorid* (unschmelzbarer weißer Präcipitat),  $NH_2HgCl$ , und den swl. Pyridin- und Nicotinverb., auf die Existenz von nur zwei oder drei Ionen hinweist, unter denen stets  $Cl'$  vorhanden ist, so daß das Anion nur ein ein- oder zweiwertiger Hg- und Cl-haltiger Komplex sein kann; das Mercurihexamethylen-tetrammoniumchlorid liefert die beiden Ionen  $(CH_2)_6N_4 \cdot Hg_2 \cdot Cl_3$  u.  $Cl'$ . (Journ. Chem. Soc. London 103. 3—10. Jan. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.









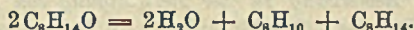
stehend), aus Phthalsäureanhydrid, Allylbromid und Mg nach GRIGNARD; Kp.<sub>14</sub> 184—185°; D.<sub>25</sub> 1,0546; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,53614; dickflüssige M.; beim Kochen löslich in KOH; Ausbeute bis 75%. — *Bromid*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, aus obigem Diallylphthalid und Brom in Chlf.; angenehm riechende Fl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1868—70. 22/12. [Oktober] 1912. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

**Ferdinand Bernard Thole**, *Viscosität und Assoziation*. Teil III. *Die Existenz von Racemverbindungen im flüssigen Zustande*. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 97. 1249; C. 1910. II. 562.) Nach viscosimetrischen Unterss. sind d,l-Verbb. im fl. oder gel. Zustande meist nur Gemische; in einigen Fällen ergaben die Unterss. in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer physikalischen Methoden Anzeichen für die Existenz von d,l-Verbb., die dann alle Derivate von Oxyssäuren sind. Gelöste d,l-Verbb. zeigen selbst bei hoher Konzentration in nichtdissoziierenden Fl. eine sehr beträchtliche Dissoziation. — Für diese Unters. wurden *Viscosimeter* vom OSTWALDSchen Typus mit Kapazitäten von 1 und 0,7 ccm benutzt. — Beim sauren *Phthalsäureoctylester* fallen die Ausflußzeittemperaturkurven der d- und der d,l-Verb. zusammen, so daß keine Racemverb. vorliegt; dasselbe gilt für *ac-Tetrahydronaphthol*. — *d-Phenyläthylcarbinol*, η<sup>25</sup> = 0,1393; l-Verb., η<sup>25</sup> = 0,1306. — *d-Heptan-β-ol*, η<sup>25</sup> = 0,05042; l-Verb., η<sup>25</sup> = 0,05055. — *d-Octan-β-ol*, η<sup>25</sup> = 0,06328; l-Verb., η<sup>25</sup> = 0,06550. In allen drei Fällen stimmt die Viscosität eines Gemisches von d- und l-Verb. mit der berechneten überein. — *d-Carvoxim*, η<sup>95</sup> = 0,0476; d,l-Verb., η<sup>95</sup> = 0,0474.

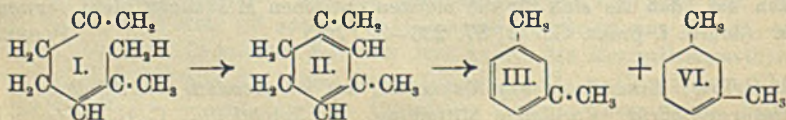
*d-Weinsäuremethylester*, η<sup>85</sup> = 0,133; d,l-Verb., η<sup>85</sup> = 0,130. — *d-Weinsäureäthylester*, η<sup>25</sup> = 1,457; d,l-Verb., η<sup>25</sup> = 1,360. — *d,l-Mandelsäure-l-menthylester*, η<sup>85</sup> = 0,0653; l-Mandelsäure-l-menthylester, η<sup>85</sup> = 0,0632. — *d,l-Mandelsäureäthylester*, η<sup>25</sup> = 0,1971; l-Verb., η<sup>25</sup> = 0,1971; unter den Versuchsbedingungen ist dieser Ester vollständig dissoziiert. (Journ. Chem. Soc. London 103. 19—27. Januar. East London College.) FRANZ.

**J. Schöttle**, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Dehydrobenzoylessigsäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1762—71. — C. 1912. II. 1360; 1913. I. 530.) FRÖHLICH.

**O. Wallach**, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. Abhandlung CXIII. Mitbearbeitet von Paul Fry. *Über das Vorkommen von Selbstreduktion bei der Entstehung hydroaromatischer Verbindungen*. Die Selbstkondensation des Methylheptenons (vgl. WALLACH, Terpene und Campher, S. 351) sollte nach der Gleichung: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O = H<sub>2</sub>O + C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> glatt zu Dihydroxyol führen, aber es bildet sich eine reichliche Menge Metaxyol neben ungesättigtem KW-stoff. Das Auftreten von freiem H läßt sich dabei nicht nachweisen, sondern der H wird zur B. von Tetrahydroxyol verbraucht, dessen Entstehen schon früher festgestellt wurde. Die Rk. verläuft nun, wie Vf. zeigt, bimolekular nach der Gleichung:



Es bildet sich also aus *Methylheptenon* (I.) bei der Ringschlußbildung intermediär *Δ-1,3-Dihydro-m-xylo* (II.), das sich in 1 Mol. *m-Xylo* (III.) u. 1 Mol. *Tetrahydro-*





*m*-xylol (IV.) zerlegt. Nebenbei entstehen hochsiedende Polymerisationsprodd., über deren Natur noch nichts genaueres ermittelt ist; auch läßt sich nicht sagen, ob

bei der Rk. überhaupt kein  $\Delta$ -1,3-Dihydro-*m*-xylol entsteht. Bei vorsichtiger Oxydation der ungesättigten Anteile aus dem bei der Selbstkondensation des Methylheptenons entstehenden KW-stoff-Gemisch bleibt nahezu die Hälfte unangegriffen und erwies sich als *m*-Xylol. Als Oxydationsprod. wurde aber neben Säuren nur

ein gesättigtes cyclisches Glykol,  $C_8H_{14}(OH)_2$  (V.), erhalten, das beim gelinden Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  glatt in 1,3-Dimethylcyclohexanon-4 (VI.) übergeht, u. aus dem Tetrahydro-*m*-xylol (IV.) entstanden sein mußte.

Experimenteller Teil. Zur Einleitung der Selbstkondensation des Methylheptenons erwärmt man mit der gleichen Menge Chlorzink im Wasserbad, wobei eine heftige Rk. ohne Gasentw. eintritt. Nach dem Verdünnen mit W. destilliert man mit Wasserdampf. Das leicht flüchtige Öl siedet größtenteils zwischen 133 bis 134°; eine kleine Menge von 240—280°. Die Selbstkondensation tritt auch ein beim Erhitzen von Methylheptenon mit  $P_2O_5$  bei 100°. Die Fraktion Kp. 130—140°, die das hydrierte Xylol enthält, wurde mit 3%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. bei 0° oxydiert. Das dabei beständige *m*-Xylol,  $C_8H_{10}$  (genau die Hälfte), zeigte Kp. 138°;  $D_4^{20}$  0,860;  $n_D^{20}$  = 1,4920. Aus der Oxydationslauge wurde mit Chlf. das 1,2-Glykol (V.), 1,3-Dimethyl-3,4-dioxy-cyclohexan extrahiert. Krystalle aus verd. A. F. 89°; gegen  $KMnO_4$  beständig. Beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht daraus das 1,3-Dimethylcyclohexanon-4 (VI.), Kp. 179—179,5°;  $D_4^{21}$  0,9066;  $n_D^{21}$  = 1,4464. — Semicarbazon,  $C_8H_{14}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , Krystalle aus verd. A., F. 189°; Oxim, F. 98—99°. Durch Oxydation mit  $Cr_2O_3$  und  $H_2SO_4$  wurde eine Ketosäure,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , erhalten. Semicarbazon, Krystalle, F. 136—137° aus Essigsäure, die mit Hypobromitlg.  $\beta$ -Methyladipinsäure, F. 91—92°, lieferte. Aus den Oxydationslaugen wurde neben flüchtigen u. nicht flüchtigen Fettsäuren noch etwas Isophthalsäure isoliert, die durch geringe Oxydation des *m*-Xylols entstanden war. (LIEBIGS Ann. 395. 74—86. 16/1. 1913. [18/11. 1912.] Göttingen. Univ.-Lab.)

ALEFELD.

Hugo Müller, *Inosit und einige seiner Isomeren*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 91. 1780; C. 1908. I. 268.) Der Vergleich von Scyllit, Cocosit und Quercinit ergab die Identität dieser drei Stoffe auf Grund folgender Daten: monokline ( $a : b : c = 1,7942 : 1 : 0,7656$ ;  $\beta = 117^\circ 12'$ ; BARKER) Krystalle, F. 348,5°,  $D_4^{19}$  1,659; Hexaacetat, F. 290—291°. Von den drei Namen soll Scyllit als der älteste beibehalten werden. In den Muskeln von Plagiostomen (*Acanthias vulgaris*) findet sich Scyllit in annähernd derselben Menge wie in der Leber (J. MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1821; C. 1907. II. 51); er kann aus den ganzen Fischen in gleicher Weise wie aus Cocosblättern isoliert werden.

Als bei einem Vers., Jodderivate des Inosits darzustellen, 25 g Inosithexaacetat mit 50 ccm einer gesättigten Lsg. von HJ in Eg. 19 Stdn. auf 100° erhitzt wurde, erhielt man neben erheblichen Mengen Phenol, Jodphenol und amorphen Prodd. zwei neue Isomere des Inosits, Isoinosit u.  $\psi$ -Inosit. Dieselben wurden auch aus 25 g Inosithexaacetat u. 60 ccm gesättigter Lsg. von HCl in Eg. bei 150—160° in 15 Stdn. erhalten; das von Eg. und HCl unter vermindertem Druck befreite Prod. zerfällt in einen in W. ll., der die neuen Isomeren enthält, u. einen wl. Teil. Aus letzterem lassen sich durch Fraktionierung mit A. und 80%ig. A. folgende Stoffe isolieren:  $\alpha$ -Inositchlorhydrinpentaacetat,  $C_{18}H_{31}O_{10}Cl = C_6H_6Cl(O_2C \cdot CH_3)_5$ , monokline ( $a : b : c = 0,7499 : 1 : 0,4413$ ;  $\beta = 108^\circ 31'$ ; BARKER) Krystalle aus A., F. 246—247°, unl. in W., l. in Bzl., Chlf., ll. in Eg.,  $D_4^{17}$  1,370. —  $\beta$ -Inositchlor-



*hydrinpentaacetat*,  $C_{16}H_{21}O_{10}Cl$ , trikline ( $a : b : c = 0,5451 : 1 : ?$ ;  $\alpha = 95^{\circ} 49'$ ;  $\beta = 98^{\circ} 36'$ ;  $\gamma = 85^{\circ} 39'$ ; BARKER) Prismen aus  $80\%$ ig. A., F.  $109-110^{\circ}$ , D.  $1,350$ . —  $\gamma$ -*Inositchlorhydrinpentaacetat*,  $C_{16}H_{21}O_{10}Cl$ , weiße Krystalle aus  $80\%$ ig. A., F.  $118^{\circ}$ . — *Inositchlorhydrintriacetat*,  $C_{13}H_{17}O_8Cl$ , weiße Krystalle aus  $80\%$ ig. A., F.  $145^{\circ}$ . — Im A. bleiben amorphe Acetylderivate von Inosinit und  $\psi$ -Inosit. — Durch mechanische Auslese läßt sich aus den in W. gel. Prodd. *Inositchlorhydrin*,  $C_8H_{11}O_6Cl$ , Nadeln mit  $2H_2O$  aus verd. A., F.  $180-185^{\circ}$  (nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$ ) isolieren; das analoge *Inositbromhydrin*,  $C_8H_{11}O_6Br$ , Prismen mit  $1H_2O$  aus verd. A. oder wasserfreie Krystalle aus absol. A., F.  $170-175^{\circ}$ , wird bei  $180^{\circ}$  schwarz, ll. in w. W., sd. A., konnte aus den amorphen Rückständen der früher beschriebenen Rk. zwischen Inosithexaacetat und HBr in Eg. isoliert werden.

Die hierbei wegen einer Verunreinigung durch eine Cl-Verb. nicht leicht rein zu erhaltenden neuen Isomeren lassen sich viel leichter aus Inosit und HCl in Eg. bei  $160^{\circ}$  in 60 Stdn. unter Ausschluß von W. darstellen; man dampft im Vakuum ein, hydrolysiert mit sd., wss.  $Ba(OH)_2$ , filtriert, dampft nach Entfernung des Ba ein, trocknet bei  $125^{\circ}$  u. läßt mit  $60\%$ ig. A. stehen, worauf *Isoinosit* krystallisiert;  $C_8H_{11}O_6$  bildet monokline ( $a : b : c = 1,2390 : 1 : 1,0500$ ;  $\beta = 92^{\circ} 33'$ ; BARKER) Krystalle aus h. W., F.  $246-250^{\circ}$  (Gasentw.), nach dem Braunwerden bei  $225^{\circ}$ , D.  $1,684$ , oder Krystalle aus k. W., mit  $\frac{1}{2}H_2O$ ; 100 ccm W. lösen bei  $18^{\circ}$   $25,12$  g, bei  $100^{\circ}$   $43,22$  g; unl. in Ä., Bzl., Chlf., A., l. in sd.  $50\%$ ig. A.; die wss. Lsg. ist optisch-inaktiv, sehr schwach süß, gibt die SCHERERSche Rk. — *Isoinosithexaacetat*,  $C_8H_{14}O_{13} = C_6H_6(O_2C \cdot CH_3)_6$ , aus Inosinit und Acetanhydrid in Ggw. von etwas  $ZnCl_2$ , trikline ( $a : b : c = 1,3705 : 1 : 0,7537$ ;  $\alpha = 111^{\circ} 52'$ ;  $\beta = 87^{\circ} 4'$ ;  $\gamma = 112^{\circ} 3'$ ; BARKER) Prismen aus  $80\%$ ig. A., F.  $112^{\circ}$ , D.  $1,266$ ; 100 ccm gesättigte wss. Lsg. enthalten bei Kp.  $0,89\%$ , bei  $18^{\circ}$   $0,14\%$ ; schm. unter sd. W.; leicht hydrolysierbar. — *Isoinosittetrabenzoat*,  $C_{34}H_{28}O_{10} = C_6H_6(OH)_2(O_2C \cdot C_6H_5)_4$ , aus 2 g Inosinit und 15 ccm Benzoylchlorid bei 6-stdg. Erhitzen, Krystalle aus A., F.  $213^{\circ}$ , ll. in Aceton, l. in Bzl., Ä.; 100 ccm  $90\%$ ig. A. lösen bei Kp.  $1,78$  g, bei  $18^{\circ}$   $0,09$  g. — Die völlige Abtrennung des Isoinosits vom  $\psi$ -Inosit gelingt aus Lsgg. wegen der lösenden Wrkg. des letzteren auf jenen nicht; man scheidet aus der konz. Mutterlauge durch A. den  $\psi$ -Inosit als Öl ab, aus dem in längerer Zeit bei  $0^{\circ}$  der Isoinosit auskrystallisiert. —  $\psi$ -*Inosit*,  $C_8H_{13}O_6$ , krystallisiert bei langem Stehen unter  $99\%$ ig. A. zu einem feinen Pulver, sehr hygroskopisch, in jeder Menge W. l., swl. in A.; wird aus  $50\%$ ig. A. durch A. gefällt; dem Isoinosit sehr ähnlich; Acetat amorph.

*Scyllithexaacetat* liefert beim Erhitzen mit HBr in Eg., wenngleich die Rk. erheblich schwerer eintritt als beim *Inosithexaacetat* (l. c.), denn man muß mehrere Tage auf  $145-150^{\circ}$  erhitzen, dieselben Prodd. wie dieses; unter diesen befinden sich in beiden Fällen, was erst jetzt nachgewiesen werden konnte, Isoinosit und  $\psi$ -Inosit. Auch *Scyllit* wird durch HCl in Eg. bei  $160^{\circ}$  (70 Stdn.) zum Teil in Isoinosit u.  $\psi$ -Inosit, die teilweise als Acetate erhalten werden, umgewandelt; hierbei entstehen ferner *Scyllithexaacetat*, niedere Acetate, die auch aus dem Hexaacetat bei 50-stdg. Erhitzen mit absol. A. auf  $160^{\circ}$  entstehen, und *Scyllitchlorhydrin*,  $C_8H_{11}O_6Cl$ , Krystalle mit  $2H_2O$  aus  $60\%$ ig. A., F. ca.  $200^{\circ}$  (Zers.), ll. in h. W., unl. in A., Bzl., Aceton. — Inosithexaacetat, das durch W. bei  $130^{\circ}$  nicht angegriffen wird, bei  $160^{\circ}$  aber völlig hydrolysiert wird, liefert mit  $99\%$ ig. A. bei  $180^{\circ}$  *Inosittriacetat*,  $C_6H_9O_3(O_2C \cdot CH_3)_3$ , amorphe M., hygroskopisch, sl. in W., A., l. in Aceton, zl. in Bzl., wl. in Ä.

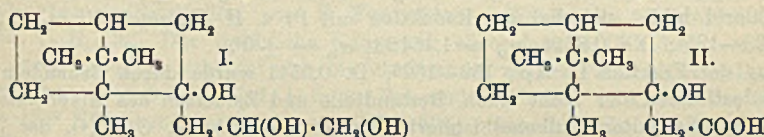
Da *Scyllit* und Inosit teilweise in Isoinosit und  $\psi$ -Inosit umgelagert werden, die aus ihnen gleichzeitig erhaltenen Halogenhydrine aber nicht hydrolysiert werden können, so kann zurzeit nicht festgestellt werden, von welchem Isomeren die



Halogenverbb. sich ableiten; ihre Benennung nach dem Ausgangsmaterial kann daher nur als eine vorläufige angesehen werden. (Journ. Chem. Soc. London 101. 2383—2410. Dez. 1912. London. Royal Institution. DAVY-FARADAY Lab.) FRANZ.

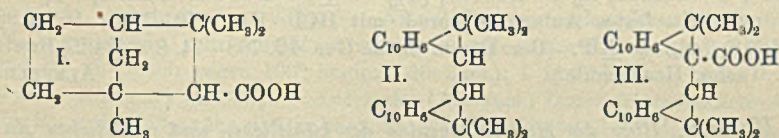
N. Zelinsky und N. Uklonskaja, *Über die Dehydrogenisationskatalyse der Hexahydrobenzoesäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 56—57. — C. 1913. I. 410.) FRÖHLICH.

M. Choin, *Einwirkung von Magnesium auf Halogenallyl und Campher*. *Allylborneol*,  $C_{13}H_{22}O$ , aus Mg, Allylbromid (oder Jodid) und Campher nach GRIGNARD durch 7—8-stdg. Erwärmen; Kp.<sub>21</sub> 120—121°; Ausbeute 96%; dickflüssige, nach Campher riechende M.; ll. in A., Ä., Bzl., Lg., PAe., Chlf.; flüchtig mit Wasserdämpfen; D.<sup>22</sup><sub>4</sub> 0,9474. — *Bromid* aus Allylborneol und Brom in  $CS_2$ -Lsg.; sehr zersetzlich. — *Verbindung* (I) — 1,7,7-Trimethylbicyclo-1,2,2-heptanol-2-propan-2-diol-2,3 —,  $C_{13}H_{24}O_3$ , durch Oxydation von Allylborneol mit  $KMnO_4$  (1°/oig.) unter Kühlung; Krystalle aus W. oder Lg.; F. 119—120°; ll. in W., Lg., Bzl., PAe.; l. in A.; unl. in Ä.; hygroskopisch. — *Verbindung* II. (?), durch Oxydation von Allyl-



borneol mit  $KMnO_4$ -Lsg. (4°/oig.); sirupartige M. — *Ammoniumsalz*,  $NH_4 \cdot C_{12}H_{19}O_3$ ; voluminöse M. — *Silbersalz*,  $Ag \cdot C_{12}H_{19}O_3$ ; voluminöse M. —  $Ca(C_{12}H_{19}O_3)_2 \cdot 2H_2O$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1844—53. 22/12. [Oktober] 1912. Kiew. Univ.-Laboratorium.) FRÖHLICH.

Gust. Komppa und S. V. Hintikka, *Über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des Fenchylchlorids*. Beim Einleiten von  $CO_2$  in die äth. Lsg. des Magnesiumfenchylchlorids entsteht *Hydrofenchencarbonsäure* (I.) und als Nebenprod. *Hydrodifenzen* (II.) und *Hydrodifenchencarbonsäure* (III.) nebst *Fenzen* und etwas Fenchylalkohol (?).



Experimenteller Teil. Aus inaktivem Fenchylchlorid wurde die *Hydrofenchencarbonsäure*,  $C_{11}H_{18}O_3$ , als farbloses, dickes Öl erhalten, Kp.<sub>12</sub> 130—133°, das allmählich Krystalle abschied; weiche Blätter, F. 45—46°; optisch-inaktiv. Na-Salz, wl. in W. Aus 1-Fenchylchlorid ( $\alpha_D^{18} = -6^\circ O'$ ) wurde die S. in reinerer Form als weiße, durchscheinende inaktive Masse erhalten von schwach terpeninähnlichem Geruch; ll. in Lösungsmitteln. Kp.<sub>20</sub> 140—142°; F. 52—53°. *Amid*,  $C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$ , Prismen aus Lg., F. 107°; wl. in k. Lg. *Anilid*, Nadeln aus Bzl.; F. 105 bis 106°. Die B. von *Hydrodifenchencarbonsäure* wurde bei der Verarbeitung von inaktivem Fenchylchlorid beobachtet. Aus verd. A. glänzende Nadeln, F. 106°; zll. in A.; swl. in W. *Hydrodifenzen*,  $C_{20}H_{34}$ , wurde als neutrales, farb- und geruchloses Prod. aus inaktivem Fenchylchlorid erhalten, Kp.<sub>10</sub> 155—157°; D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,9564;  $n_D = 1,50928$ ; fast inaktiv. Aus aktivem Fenchylchlorid, Kp.<sub>10</sub> 155—156°; D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,9652;  $n_D = 1,51299$ ;  $\alpha_D^{18} = +11^\circ$ . *Fenzen*, Kp. 152—154°, wurde in Isofenchyl-



acetat,  $Kp_{10}$  95—97°, übergeführt. Das aktive Fenchylchlorid liefert weniger Fenchon als das inaktive. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 645—48. 8/3. [1/2.] Helsingfors. Lab. d. Techn. Hochschule.)

ALEFELD.

L. Francesconi und P. Scarafia, *Über das ätherische Öl von Santolina Chamacyparissus, Formel des Santolinonens,  $C_{10}H_{16}O$* . III. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 43. I. 90—95. — C. 1912. I. 345.)

CZENSNY.

F. W. Semmler und Irene Rosenberg, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Mitteilungen über das hochsiedende Campheröl*. Die hochsd. Anteile des blaugefärbten Öles wurden in 3 Fraktionen zerlegt: I.  $Kp_{10}$  130—150°; II.  $Kp_{10}$  150 bis 170°; III.  $Kp_{10}$  170—190°. In der Fraktion I wurden *Limen* und *Cadinen* nachgewiesen neben einem neuen Sesquiterpen, *Sesquicamphen*,  $C_{15}H_{24}$ ;  $Kp_8$  129 bis 133°;  $D_{20}^{20}$  0,9015;  $n_D = 1,50058$ ;  $\alpha_D = +3^\circ$ ; bicyclisches doppelt ungesättigtes Sesquiterpen, von dem kein festes Anlagerungsprod. mit HCl erhalten wurde. Zum Nachweis des Limens wurde das *Limentrihydrochlorid* hergestellt, F. 79°; in öligem Zustand  $Kp_8$  177—189°;  $D_{20}^{20}$  1,0370;  $n_D = 1,50152$ ;  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ . Aus dem Trihydrochlorid bildet sich bei der Reduktion mit Pt u. H. *Hexahydrolimen*,  $C_{15}H_{30}$ ,  $Kp_8$  123—125°;  $D_{20}^{20}$  0,8244;  $n_D = 1,45423$ ;  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ .

Aus der Fraktion II  $Kp_7$  159—162°;  $D$  0,9541 wurde durch Behandeln mit Na, Abdestillieren der nicht alkoh. Bestandteile und Zersetzen des Alkoholats ein bicyclischer Sesquiterpenalkohol isoliert, das *Sesquicamphenol*,  $C_{15}H_{26}O$ , der beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat einen *KW-stoff* gibt;  $Kp_7$  125—130°;  $D_{20}^{20}$  0,9138;  $n_D = 1,50895$ ;  $\alpha_D = +50^\circ$ .

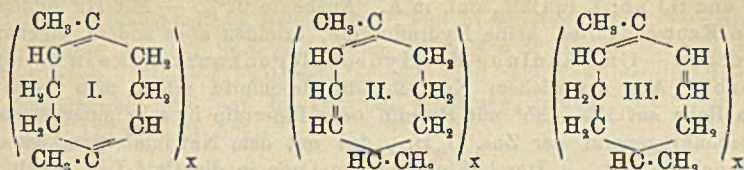
In der Fraktion III des Campheröls konnte das monocyclische  $\alpha$ -Camphoren,  $C_{20}H_{32}$ , und das bicyclische  $\beta$ -Camphoren,  $C_{20}H_{32}$ , nachgewiesen werden. Seither ist das Vork. von Diterpenen in äth. Ölen noch nicht beobachtet worden. Das über Na destillierte Öl zeigte  $Kp_{11}$  180—190°;  $D_{20}^{20}$  0,9276;  $n_D = 1,51986$ ;  $\alpha_D = +1^\circ$ ; Mol.-Gew. 261. Hieraus wurde über das Hydrochlorid das  $\alpha$ -Camphoren,  $Kp_6$  177—178°;  $D_{20}^{20}$  0,8870;  $n_D = 1,50339$ ;  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ , isoliert. *Tetrahydrochlorid*,  $C_{20}H_{32} \cdot 4HCl$ , rhombische oder monokline Krystalle, F. 129—131°. *Octahydro- $\alpha$ -camphoren*,  $C_{20}H_{40}$ . Entsteht aus  $\alpha$ -Camphoren durch Reduktion mit Pt u. H.  $Kp_5$  174—176°;  $D_{20}^{20}$  0,8526;  $n_D = 1,46470$ ;  $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ . Das zweite Diterpen,  $\beta$ -Camphoren, gab kein festes Anlagerungsprod. mit HCl.  $Kp_7$  170—180°;  $D_{20}^{20}$  0,930;  $n_D = 1,518$ ;  $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 768—74. 8/3. [2/4.] Breslau. Lab. d. Techn. Hochschule.)

ALEFELD.

C. Harries, *Über die Hydrohalogenide der künstlichen und natürlichen Kautschukarten und die daraus regenerierbaren kautschukähnlichen Stoffe*. Wie der natürliche Kautschuk bilden auch Guttapercha u. die künstlichen Kautschukarten Hydrohalogenide. In der Zus. der Jodide zeigt sich ein Unterschied nur insofern, als der natürliche Kautschuk genau 2 Mol. HJ fixiert u. auch nach dem Umfällen beibehält; dagegen verliert das Dihydrojodid des künstlichen schon beim einmaligen Umfällen 1 Mol. HJ und liefert einen im übrigen sehr ähnlichen Körper der Formel  $C_{10}H_{17}J$ . — Erhitzt man die Hydrohalogenide der Kautschukarten mit organischen Basen, so wird ein großer Teil des Halogenwasserstoffs abgespalten; vollständige Abspaltung erzielt man durch Erhitzen im Rohr mit Pyridin, Piperidin etc. auf ca. 125—145°. Das Reaktionsprod. besitzt große Ähnlichkeit mit dem Natriumkautschuk; es ist schwer ozonisierbar. Das Ozonid wird gleich fest; bei der Spaltung mit W. treten allerdings gewisse Mengen Lävulinaldehyd, bezw. -säure auf, beim Regenerat aus künstlichem Isoprenkautschuk dagegen kein Lävulinaldehyd. Bei der Zers. mit Alkalihydrat oder Natriumamid entsteht gleichfalls ein halogenfreier Kautschuk.



Zersetzt man Hydrohalogenguttapercha in analoger Weise, so bildet sich eine Verb. von kautschukähnlichen Eigenschaften; damit ist die Möglichkeit einer Überführung der Guttapercha in Kautschuk festgestellt. — Durch die Abspaltung des Halogenwasserstoffs dürfte eine Verschiebung der Doppelbindung verursacht werden: II. u.



III.; natürlicher Kautschuk I. Die gemachten Beobachtungen weisen auf besondere, dem kolloidalen Kautschuk innewohnende Kräfte hin, denen man bei den Kristalloiden nicht begegnet und die Vf. „Kolloidnebenvalenzen“ nennt. Sie haben vielleicht ihre Ursache in der Anhäufung der vielen Doppelbindungen innerhalb des großen Moleküls.

Über die Hydrohalogenide der natürlichen und künstlichen Kautschukarten (mitbearbeitet von E. Fonrobert). *Natürliches Kautschukdihydrochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ . Der natürliche Kautschuk absorbiert in Chlf.-Lsg. stark HCl-Gas; durch absol. A. scheidet sich ein elastisches, weißes Prod. ab, welches beim Stehen fest und bröcklig wird; l. in w. Bzl. und Chlf., unl. in A. und Ä.; beginnt gegen  $145^\circ$  HCl abzugeben und zers. sich völlig oberhalb  $185^\circ$ . Bei wiederholtem Umfällen aus Chlf. und A. sinkt der Cl-Gehalt. Ausbeute fast quantitativ. — *Dihydrobromid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ , weißgraue, später bräunliche, zähe M.; zers. sich bei  $160^\circ$  unter vorheriger Abspaltung von HBr; l. in Chlf., unl. in A.; in Bzl. aufquellend. Ausbeute 94—95%. — *Dihydrojodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{J}_2$ , zunächst rein weiße, allmählich braun bis schwarz werdende, zähe M.; zers. sich bei  $125\text{--}135^\circ$ , während schon gegen  $100^\circ$  deutliche Jodabspaltung auftritt; l. in Chlf. u. Bzl.; unl. in A. Ausbeute ca. 76—77%. — *Künstliches, normales Kautschukdihydrochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ , weißgraue, zähe M., die sich kaum vom natürlichen Prod. unterscheidet; zers. sich gegen  $200^\circ$  unter vorheriger HCl-Abspaltung. Ausbeute, Löslichkeitsverhältnisse wie beim natürlichen Prod. — *Dihydrobromid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ , weißgraue, zähe, sich bald bräunende Masse; spaltet bei ca.  $155^\circ$  HBr ab und zers. sich völlig oberhalb  $200^\circ$ ; l. in Chlf., unl. in A. Ausbeute ca. 93%. — *Künstliches, normales Kautschukhydrojodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{J}$ , grauweiße, sehr schnell schwarz werdende, zähe M.; spaltet bei  $125\text{--}135^\circ$  J und HJ ab (schon gegen  $100^\circ$  beginnt die Zers.); l. in Chlf., unl. in A.; quillt in Bzl. auf. Ausbeute ca. 85%. — *Anormales (Natrium) Isoprenkautschukhydrobromid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$ , grauweiße, zähe, später harte M.; F.  $175^\circ$  (Beginn der HBr-Entw. ca.  $125^\circ$ ); l. in Chlf., unl. in A. — *Anormales (Natrium) Isoprenkautschukhydrojodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{J}$ , reinweiße, langsam gelb werdende, harte, beständige M.; zers. sich gegen  $100^\circ$ ; l. in Chlf. und Bzl., unl. in A.

[*Dimethylbutadien*]-kautschukdihydrochlorid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$ , bräunliche, später schmierig werdende M., beginnt bei  $108^\circ$  HCl zu entwickeln, während völlige Zers. erst oberhalb  $170^\circ$  eintritt; l. in Bzl., Chl.; unl. in A.-Ä. Ausbeute ca. 97%. — [*Dimethylbutadien*]-kautschukdihydrobromid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ , braune, später schwarzbraune, zähe M.; zers. sich völlig oberhalb  $200^\circ$  unter vorangehender HBr-Abspaltung; unl. in Chlf., A., Bzl. Ausbeute 98%. — [*Dimethylbutadien*]-kautschukdihydrojodid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{J}_2$ , weiße, später gelbe bis braune, bröckliche M.; zers. sich bei  $100^\circ$ ; l. in Chlf., unl. in A. Ausbeute ca. 90—91%.

Analoge Guttaperchaverb. werden in gleicher Weise erhalten; sie unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Kautschukpräparaten. — *Guttaperchadihydrochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ , grauweiße, zähe, später bröcklige M., zers. sich völlig oberhalb



200° unter vorangegangener HCl-Abspaltung. — *Dihydrobromid*,  $C_{10}H_{18}Br_2$ , weiß-graue, später braune, zähe M.; spaltet gegen 144° HBr ab und zers. sich oberhalb 200°; l. in Chlf., unl. in A. Ausbeute ca. 82%. — *Dihydrojodid*,  $C_{10}H_{18}J_2$ , weiße, sehr schnell braun werdende M.; zers. sich schon gegen 100°; spaltet bei 125 bis 135° Jod und HJ ab; l. in Chlf., unl. in A. Ausbeute 92%. — Mit HF bilden die erwähnten Kautschukarten keine Hydrofluoride, erleiden aber andere, eigenartige Veränderungen. — Umwandlung der Hydrohalogenkautschuke in halogenfreie Verb. Aus natürlichem Kautschukdihydrochlorid erhält man durch Erhitzen im Rohr auf 125–135° mit Pyridin oder Piperidin in sehr guter Ausbeute ein Kautschukregenerat der Zus.  $C_{10}H_{16}$ , das mit dem Natriumisoprenkautschuk große Ähnlichkeit hat. — Durch Einleiten von Ozon in die Chlf.-Lsg. erhält man das *Diozonid*,  $C_{10}H_{16}O_6$ ; dickes Öl, welches nach dreimaligem Umfällen aus Essigester-PAe. beim Trocknen zu einer weißen, festen M. erstarrt; zeigt die Eigenschaften des Diozonids des Natriumisoprenkautschuks. Dihydrojodid des regenerierten Kautschuks,  $C_{10}H_{18}J_2$ , feste weiße, beständige M., die sich pulvern läßt; zers. sich gegen 100°. Auch mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure entstehen feste, haltbare Dihalogenide (Natriumisoprenkautschuk liefert ein Monohydrobromid, bezw. -jodid). — Das Regenerat aus künstlichem n. Isoprenkautschukdihydrochlorid verhält sich genau wie das aus natürlichem; Zusammensetzung:  $C_{10}H_{16}$ ; Diozonid:  $C_{10}H_{16}O_6$ . — Aus Natriumisoprenkautschukdihydrochlorid entsteht eine hellbraune, ziemlich dehnbare, kautschukähnliche Masse; löslich in Chlf., unlöslich in A. — Das Regenerat aus Guttaperchadihydrochlorid besitzt die Eigenschaften eines Kautschuks; bräunlich, sehr elastisch; l. in w. Bzl. Zus.:  $C_{10}H_{16}$ ; Diozonid:  $C_{10}H_{16}O_6$ . Die Spaltung dieses Ozonids zeigt, daß noch etwas n. Kautschuk darin enthalten ist. — Auch das Regenerat aus [Dimethylbutadien]kautschukdihydrochlorid ist kautschukähnlich; löslich in Bzl. und Chlf.; Zus.:  $C_{12}H_{20}$ ; Diozonid:  $C_{12}H_{20}O_6$ , gelbliche, lackartige M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 733–43. 8/3. [18/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

Jost.

James Johnston Dobbie, John Jacob Fox und Arthur Josiah Hoffmeister Gauge, *Diphenylen*. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 99. 683; C. 1911. II. 23.) Verss. zur Verbesserung der Darst. des *Diphenylens* hatten keinen Erfolg. Fügt man 2,2'-Dibromdiphenyl zu feinverteiltem Na unter Ä., so verläuft die Einw. sehr schnell, die Ausbeute wird aber zugunsten hochmolekularer Prodd. stark vermindert. Ein solches Nebenprod., *Verb.*  $C_8H_5Br_2$ , amorphes, gelbes Pulver, aus Bzl. + PAe., F. 306° (Zers.), ll. in Bzl., Chlf., wurde isoliert. — Aus der Lsg. des Prod. der Rk. zwischen 4 Tln. Br und Diphenylen unter W. in Bzl. kristallisiert zuerst 2,2'-Dibromdiphenyl (Journ. Chem. Soc. London 99. 1618; C. 1911. II. 1450); die letzten Fraktionen bestehen aus *Dibromdiphenylen*,  $C_{12}H_8Br_2$ , farblose Nadeln aus Bzl., F. 171°, zll. in Bzl., A.;  $CrO_3$  oxydiert zu Phthalsäure u. p-Brombenzoesäure. — *Tetranitrodiphenylen*,  $C_{12}H_4O_8N_4$ , aus 1 Tl. Diphenylen in 10 Tln. konz.  $H_2SO_4$  und 4 Tln.  $HNO_3$  (D. 1,5) in einer Kältemischung; man erhitzt noch 1 Stde. auf dem Wasserbade und gießt in Eiswasser; gelbe Nadeln aus A., F. 223°, wl. in A., Eg., fast unl. in anderen Fll. — Bei 16-stdg. Erhitzen von Diphenylen mit 20 Tln. verd.  $HNO_3$  (D. 1,2) auf 150° entsteht in geringer Ausbeute *Dinitrodiphenylen*,  $C_{12}H_6O_4N_2$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 204°, fast unl. in Ä., Bzl.,  $CS_2$ , wl. in A., Eg., Aceton; nebenbei entstehen 3-Nitrophthalsäure und Diphenylenoxyd, F. 78–79°, das durch sein Absorptionsspektrum (zwei Bänder mit  $1/\lambda = 3530$  und 4000) identifiziert wurde. (Journ. Chem. Soc. London 103. 36–41. Januar. London. Government Lab.)

FRANZ.

Massol und Faucon, *Über die Absorptionsspektren des Fluoresceins, Eosins, Erythrosins und Rose bengale vom Rot bis zum äußersten Ultraviolett.* (Vgl. Bull.



Soc. Chim. de France [4] 11. 931; C. 1912. II. 2044.) Studiert wurden die Absorptionsspektren dieser 4 Farbstoffe in stark verd. wss. Lsg. (1 : 10000) unter Schichthöhen von 0,5—100 mm. Es ergab sich, daß das Eosin, Erythrosin und Rose bengale das Spektrum des Fluoresceins sowohl im sichtbaren, als auch im ultravioletten Teil deutlich modifizieren. Durch Best. der Breite der Absorptionsbänder unter verschiedenen Schichthöhen und Feststellung der Lage derselben zur grünen Linie des Th und zur blauen Linie des Sr lassen sich außerordentlich geringe Mengen dieser 4 Farbstoffe in stark verd. wss. Lsg. identifizieren. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 217—21. 5/3.)

DÜSTERBEHN.

Stephan Jaroschy, *Über isomere Ester der Trichlorbenzoylbenzoesäure*. (Vgl. nachsteh. Ref.) Die als Ausgangsmaterial dienende 1,4-Dichlorphthalsäure wurde aus der technischen Dichlorphthalsäure, die ein Gemisch der 3 Isomeren darstellen, durch Überführung in das Zink- u. Calciumsalz nach WILLIGER und Verestern des gewonnenen Anhydrids nach GRAEBE isoliert. Das Anhydrid gibt mit 2 Mol.  $\text{AlCl}_3$  und der 10-fachen Menge sd. Chlorbenzol (4—5 Stdn.) Trichlorbenzoylbenzoesäure,

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$  (Formel nebenst.); farblose Blättchen (aus Eg. oder Toluol), F. 157°. Gibt bei 2-std. Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 150—160° 1,4,7-Trichloranthrachinon, rotgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 238°. — Normaler Methylester der Trichlorbenzoylbenzoesäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3$ , entsteht aus der S. mit  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , aus dem Silbersalz mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , ferner aus

dem Pseudomethylester durch Befeuchten mit Thionylchlorid u. 12—15 stdg. Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  (die Umwandlungsgeschwindigkeit der substituierten Benzoylbenzoesäurepseudoester scheint mit steigendem Mol.-Gew. kleiner zu werden); farblose Krystalle (aus PAe. oder  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 89—90°, gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine Färbung.

— Pseudomethylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3$ , aus dem mit Thionylchlorid erhältlichen Säurechlorid bei kurzer Einw. von  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; farblose Kryställchen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 153 bis 154°, gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die charakteristische orangegelbe Farbenrk. der freien S. — Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}$  gibt die S. den normalen Athylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}_3$  (Krystalle aus A.), F. 105—106°, zeigt keine Färbung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit Thionylchlorid und A. den Pseudoäthylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}_3$ ; weißes Krystallpulver, F. 150 bis 151°, verhält sich gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie gegen Thionylchlorid und sd. A. wie der Methylester. (Monatshefte f. Chemie 34. 1—6. 9/1. 1913. [11/7.\* 1912.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.)

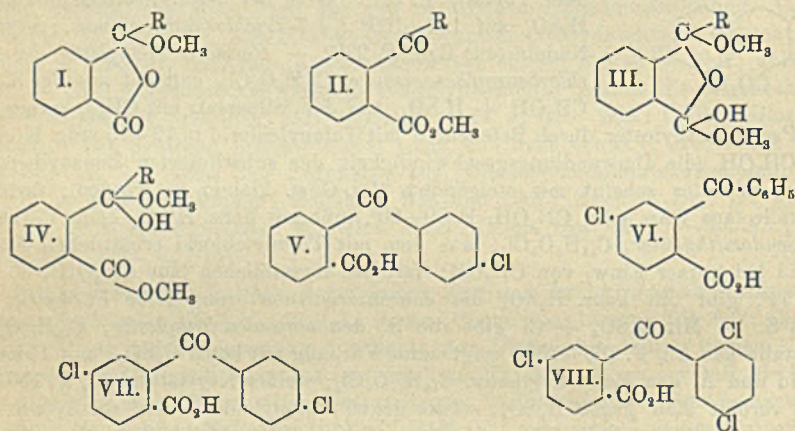
HÖHN.

Grete Egerer und Hans Meyer, *Zur Kenntnis der aromatischen Ketonsäureester*. Von den isomeren Estern der Benzoylbenzoesäuren kommt den mittels Thionylchlorid erhältlichen Pseudoestern die Oxylactonformel I, den nach den anderen Darstellungsreihen, namentlich aus dem Silbersalz und mittels SS. und Alkoholen erhältlichen normalen Estern die Ketoformel II. zu (vgl. MEYER, Monatshefte f. Chemie 28. 1231; C. 1908. I. 738). Die Pseudoester sind durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leichter angreifbar u. zeigen daher momentan die Farbenrk., die der durch Verseifung entstehenden freien S. zukommt, während die normalen Ester sich farblos oder mit einer Eigenfarbe lösen und erst nach und nach die Färbung der freien S. zeigen. — RAINER (Monatshefte f. Chemie 29. 431; C. 1908. II. 1028) erhielt aus dem mit Thionylchlorid dargestellten Chlorid der o-Benzoyl-m-nitrobenzoesäure bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  den normalen Ester, beim Überschieben der Chloroformlsg. des gereinigten Chlorids mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  den Pseudoester. Die Annahme, das an sich stabile Chlorid werde bei Ggw. von SS. äußerst rasch in die freie S. verwandelt, die dann mit dem A. unter dem katalysierenden Einfluß



der entstandenen HCl unter B. des normalen Esters reagierte, ist irrig, denn auch reines, säurefreies Chlorid kann bei Ausschluß von W. anormal reagieren, während andererseits aus nicht weiter gereinigtem, stark salzsäurehaltigem Chlorid der erwartete Pseudoester erhalten wird. Mit Thionylchlorid entsteht ausnahmslos das Chlorid der Pseudoform, bezw. wird immer primär der Pseudoester gebildet; dieser an sich stabile Ester kann aber bei Ggw. von Mineralsäure mit dem  $\text{CH}_3\text{OH}$  weiter reagieren, wobei zunächst über III. das labile Zwischenprod. IV. u. daraus durch Wiederabspaltung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  der normale Ester II. entsteht. Je nach Art der verwendeten S. erfolgt diese 2. Rk. rascher oder langsamer; während man bei manchen SS. fast regelmäßig den Pseudoester erhält, muß man bei anderen SS. und Alkoholen den entstandenen Ester möglichst rasch der weiteren Einw. des Alkohols u. der HCl entziehen, was mit Sicherheit erreicht wird, wenn man nach dem Eintragen des nicht weiter zu reinigenden Chlorids in den Alkohol sofort Sodalsg. zufügt.

Nach Feststellung dieses Zusammenhangs ließen sich die bisher nicht darstellbaren Pseudoester der Äthylreihe, sowie mittels Thionylchlorid der Pseudonaphthoylbenzoesäuremethylester ohne Schwierigkeit darstellen. — Die reinen Pseudoester lagern sich unter Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder von HCl, bezw. Thionylchlorid



und A. leicht und quantitativ in die normalen Ester um. Läßt man einen Pseudoester mit Äthylalkohol und einem Katalysator reagieren, so wird ebenso quantitativ der normale Äthylester gebildet. Durch Kochen mit SS. und Äthylalkohol werden auch die normalen Methylester alkoholtytisch in die Äthylester verwandelt. Während sich also die beiden Methylester Äthylalkohol gegenüber gleich verhalten, indem sie beide zur Überführung in den normalen Äthylester nur kurze Zeit brauchen, ist zur Umwandlung des normalen Äthylesters in den Methylester im Fall der Benzoylbenzoesäure 50-stdg. Kochen notwendig, während der Pseudoester auch hier schon durch kurzes Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  vollständig in den normalen Methylester verwandelt wird. — Die Einw. von  $\text{NH}_3$  auf die isomeren Ester findet so statt, daß in beiden Fällen ein Derivat der Ketosäure entsteht. — Untersucht wurden die Ester der *p*-Chlorbenzoylbenzoesäure = V., der Benzoyl-4-chlorbenzoesäure = VI., der *p*-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure = VII. und der *o*,*m*-Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure = VIII. Als Ausgangsmaterial für die Darst. der letzteren SS. diente das bis jetzt als *β*-Chlorphthalsäure angesprochene Einwirkungsprod. von Hypochloriten auf Phthalsäure, das in der Tat 4-Chlorphthalsäure ist. Der Konstitutionsbeweis ließ sich durch Kondensation mit Benzol u. Überführung



der so erhaltenen Chlorbenzoylbenzoesäure VI. in  $\beta$ -Chloranthrachinon erbringen. Die analog aus Chlorbenzol und 4-Chlorphthalsäure entstehende Chlorbenzoylchlorbenzoesäure VII. liefert bei der Ringschließung 2,6-Dichloranthrachinon.

Überführung des Benzoylbenzoesäurepseudomethylesters in den normalen Methylester im Reaktionsgemisch oder rein s. o. — Der Pseudoäthylester der Benzoylbenzoesäure zeigt eine viel größere Neigung zur Umlagerung in den normalen Ester als der Pseudomethylester. Zu seiner Darst. trägt man das vom überschüssigen Thionylechlorid möglichst befreite Benzoylbenzoesäurechlorid unter Kühlung in viel absol. Alkohol ein und übersättigt sofort mit gekühlter Sodalg. In seiner Löslichkeit und der Neigung zur B. übersättigter, bezw. überschm. Lsgg. ähnelt er den anderen bekannten Estern dieser Gruppe. Dreieckige Täfelchen (aus PAe.), F. 51—53°; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  die citronengelbe Färbung der freien S. — Der normale Benzoylbenzoesäureäthylester entsteht aus der S. mit A. +  $H_2SO_4$ , aus dem Ag-Salz mit  $C_2H_5J$ , ferner aus dem Chlorid beim Stehen oder kurzen Kochen mit A.; rhombische (THOMA) Tafeln, l. sich farblos in konz.  $H_2SO_4$  und wird nur langsam unter Gelbfärbung verseift. — Der Benzoylbenzoesäurepseudomethylester geht beim Kochen mit A. und etwas Thionylechlorid oder konz.  $H_2SO_4$  in wenigen Minuten, der normale Methylester in einigen Stunden in den normalen Äthylester über. Umlagerung der isomeren Äthylester in den normalen Methylester s. o. — Analog lagern sich um Toluybenzoesäurepseudomethylester und Methoxybenzoylbenzoesäurepseudomethylester (F. 83°, nicht 63°; vgl. MEYER, TURNAU, Monatshefte f. Chemie 30. 486; C. 1909. II. 1338). — Naphthoylbenzoesäurepseudomethylester, F. 134°.

Zur Darst. von 4-Chlorophthalsäure leitet man in der Kälte mehrere Stunden einen starken Chlorstrom durch eine Lsg. von Phthalsäure in überschüssiges Alkali. 4-Chlorphthalsäureanhydrid, weiße Krystalle (aus reinem Ä.), F. 90—94°, Kp. 291 bis 295°. Beim Umkrystallisieren aus nicht getrocknetem Ä. steigt der F. rasch auf den der S., dagegen nimmt es beim Liegen an der Luft nur sehr langsam W. auf. — Benzoyl-4-chlorbenzoesäure = VI., aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid in sd. Bzl. mit überschüssigem  $AlCl_3$ ; Krystalle (aus Xylol), F. 180,5°, citronengelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Chlorid, Nadeln (aus PAe.), F. 114—117°. — Pseudomethylester, farblose Krystalle (aus PAe.), F. 68,5—69,5°, citronengelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Normaler Methylester, monokline (THOMA) Krystalle (aus PAe.), F. 102—104°. — Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen einer Lsg. der Benzoylchlorbenzoesäure in konz.  $H_2SO_4$  auf 140° entsteht  $\beta$ -Chloranthrachinon (gelbliche Nadeln aus Eg., F. 205—206°), das auch in guter Ausbeute beim trocknen Erhitzen des Benzoylchlorbenzoylchlorids in Nadeln sublimiert. — p-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure = VII., aus 4-Chlorphthalsäureanhydrid mit überschüssigem, sd. Chlorbenzol und  $AlCl_3$  (3 Stdn.); Krystalle (aus Xylol), F. 195,5°. — Chlorid, Nadeln (aus PAe.), F. 115—120°. — Der Pseudomethylester ließ sich nicht krystallisiert erhalten. — Normaler Methylester, Nadeln, F. 98°, farblos l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Die Wasserabspaltung aus p-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure verläuft bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  fast quantitativ; 2,6-Dichloranthrachinon, gelbe Nadeln (aus Eg. und A.), F. 278°. — Vorsichtige Umsetzung des Chlorids der p-Chlorbenzoylbenzoesäure (V.) mit  $CH_3OH$  ergibt den Pseudomethylester; Krystalle (aus PAe.), F. 101—102,5°, hellgelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Normaler Methylester, monokline (THOMA) Nadeln (aus PAe.), F. 109—110°. — Normaler Äthylester, aus beiden Methylestern mit A. +  $H_2SO_4$ ; anscheinend monoklin, F. 88°, farblos l. in  $H_2SO_4$ . — Dichlorbenzoylbenzoesäure, aus Phthalsäureanhydrid und p-Dichlorbenzol (überschüssiger Dichlorbenzol oder Nitrobenzol als Verdünnungsmittel) mit  $AlCl_3$  bei 4-stdg. Kochen; Nadelchen (aus Chlf.), F. 167,5 bis 168,5°. — Gibt bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  auf 140—150° in guter Ausbeute 1,4-Dichloranthrachinon, F. 187,5—188°. — Trichlorbenzoylbenzoesäure = VIII. entsteht aus Chlorphthalsäureanhydrid mit p-Dichlorbenzol und  $AlCl_3$ ; F. 157



bis 160°. — *Pseudomcthylester*, Krystalle, F. 115—120°. — 1,4,7-*Trichloranthrachinon*, aus VIII. mit konz.  $H_2SO_4$  bei 150° (1½ Stdn.); grüngelbe Nadeln (aus Eg.), F. 237°. — Die Konstitutionsbestimmung der beiden isomeren Esterreihen ließ sich auch auf physikalischem Wege durch Best. der Molekularrefraktionen durchführen. Die normalen Benzoylbenzoesäureester zeigen als Derivate des Benzophenons eine ähnliche Exaltation wie dieses, während die Pseudoester die der Oxy-lactonform entsprechenden Werte geben. (Monatshefte f. Chemie 34. 69—93. 9/1. 1913. [11/7.\* 1912.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

H. Kiliani, *Über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Antiarin und über krystallisiertes Eiweiß aus Antiarissaft*. (Vgl. KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3574; C. 1911. I. 321.)  $\beta$ -*Antiarin* gibt bei der Spaltung mit verd. HCl *Rhamnose* und das gleiche *Antiarigenin* wie das  $\alpha$ -Antiarin.  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Antiarin* besitzen die gleiche Formel  $C_{27}H_{40}O_{10}$ , die der früheren Antiarinformel,  $C_{27}H_{49}O_{10}$ , nach den bei der Analyse ermittelten H-Werten vorzuziehen ist. Die frühere  $\beta$ -Antiarinformel, der fehlerhafte Analysen zugrunde liegen, ist zu streichen. Bestehen bleibt der Unterschied im Krystallwasser der beiden Glykoside, so daß dem  $\alpha$ -Antiarin die Formel  $C_{27}H_{40}O_{10} + 4H_2O$ , und dem  $\beta$ -Antiarin die Formel  $C_{27}H_{40}O_{10} + 3H_2O$  zukommt. — Bei der Spaltung des  $\alpha$ -Antiarins werden im günstigsten Falle 16% an krystallisiertem *Antiarigenin*, bei der des  $\beta$ -Antiarins nur 10% erhalten, da die Glykoside bei der Einw. von SS. schon vor der Spaltung stark verharzen.  $\alpha$ -Antiarin gibt ein Oxim, *Antiarigenin* ein Semicarbazon, wodurch das V. einer Aldehyd-, bezw. Ketogruppe in den Glykosiden bewiesen ist. Verss., die Glykoside durch Spaltung mittels Pilzen oder deren Fermenten, sowie durch Reduktion und nachfolgende Spaltung abzubauen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Auch die noch nicht abgeschlossenen Oxydationsverss. (näheres siehe Original) führten zu keinem wohl charakterisierten Prod., zeigten indes, daß bei der Einw. von  $KMnO_4$  neben sehr geringen Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Verb. hauptsächlich wasserlösliche SS. entstehen, die den Zuckerrest der Glykoside noch unverändert enthalten.

*Antiarose*. Dreht stark links. — *Lacton der Antiaronsäure*,  $C_6H_{10}O_6$ . Krystalle. — *Antiaronsäure*. *Phenylhydrazid*. Aus dem Lacton und Phenylhydrazin in sd. A. Nadeln, F. 143—145°; wl. in k. W. — *Chininsalz*. Wasserfreie Nadeln, F. 180—181°. — *Brucinsalz*,  $C_{25}H_{26}O_4N_2 \cdot C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ . Prismen, F. 118—119°; erweicht teilweise bei längerem Erhitzen auf 100°. — *Sr-Salz*. Amorph. — Zum Vergleich wurden die Salze der *Rhammonsäure* dargestellt. — *Chininsalz*. Wasserfreie Nadeln, F. 180—182°. — *Brucinsalz*,  $C_{27}H_{36}O_4N_2 \cdot C_6H_{12}O_6 + 7H_2O$  (vgl. E. FISCHER, HERBORN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1962; C. 96. II. 474). Prismen, F. 120—126°; erweicht nicht bei längerem Erhitzen auf 100°. — *Cd-Salz*. Amorph. — Die Antiaronsäure (u. folglich auch die Antiarose) ist mit keiner der bekannten metameren Verbb. identisch. — *Antiarigenin*,  $C_{21}H_{26}O_5$  (früher  $C_{21}H_{30}O_5$ ). Säulen und Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, wird entgegen der früheren Angabe bei 170° nicht nennenswert gelb gefärbt, schm. bei 188°; l. in 12 Tln. sd. 50%ig. Essigsäure. — *Rhamnose*. Löst sich in ca. 20 Tln. absol. A., sowie erheblich in einem Gemisch von 1 Tl. A. u. 4 Tln. Ä. — *Oxim des  $\alpha$ -Antiarins*,  $C_{27}H_{41}O_{10}N + 2H_2O$ . Säulen und Nadeln ohne scharfen F., sintert bei 239—240° zusammen. — *Semicarbazon des Antiarigenins*,  $C_{22}H_{31}O_5N_3$ . Nadeln aus Essigsäure, beginnt bei ca. 225°, sich zu verfärbt, sintert dann allmählich zusammen, zeigt aber selbst bei 250° noch kein eigentliches Schmelzen. — *Krystallisiertes Eiweißstoff aus Antiarissaft*,  $(C_{36}H_{50}O_{18}N_{10}S_2)_x$ . Diese von KOTAKE und KNOOP (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 488; C. 1912. I. 919) beschriebene Verb. wird zweckmäßig durch Erwärmen von 1 Tl. „Antiarisrückstand“ mit 4,5 Tln. 0,8%ig. Essigsäure auf dem Wasserbade dargestellt. Man wiederholt die Extraktion noch zweimal und verarbeitet den ersten Auszug



für sich. Hygroskopische Säulen und Nadeln aus 10%ig. Essigsäure, bräunt sich gegen 240°, wird bei 250° dunkel und sintert dann stark zusammen ohne eigentliches Schmelzen;  $[\alpha]_D = -15,2^\circ$  (0,4701 g bei 105° getrockneter Substanz in 14,3 ccm 20%ig. Essigsäure). Läßt sich mit Phenolphthalein als Indicator titrieren und hat nach dem bei der Titration ermittelten Äquivalentgewicht die Zus.  $(C_{38}H_{50}O_{18}N_{10}S_2)_2$ . Nach KOTAKE u. KNOOP scheidet sich die Verb. aus w. u. HCl in einheitlichen Polyedern aus. Nach den Beobachtungen des Vfs. ist diese Erscheinung in der Weise zu erklären, daß einzelne derbere Säulen von kurzen unvollständig ausgebildeten kleinen Säulchen, deren Achsen zumeist senkrecht zu jener der Hauptsäule stehen, dick umlagert werden, u. so polyederähnliche Gebilde entstehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 667—80. 8/3. [12/2.] Freiburg i B. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Heinr. H. Escher, *Über den Farbstoff des Corpus luteum* (Vgl. WILLSTÄTTER, ESCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 76 214; C. 1912. I. 1020) Das von farblosen Begleitern getrennte Pigment aus Rinder- und Kuhovarien, das erste *tierische Carotin* (von der Formel  $C_{40}H_{56}$ ), zeigt vollkommene Übereinstimmung mit dem Carotin der Carotte und der grünen Blätter. Es erschien wegen der relativen Beständigkeit des Carotins statthaft, es aus konservierten Ovarien darzustellen, was durch Ausziehen des Fleisches mit PAe. und Waschen dieses Auszuges mit Methylalkohol vorgenommen wurde. Aus 146 kg (ca. 10000 Stück Ovarien) wurden insgesamt 0,45 g KW-stoff, also aus 1 kg ca. 0,0031 g erhalten. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß diese Menge nur einen kleinen Teil des in frischen Ovarien enthaltenen Carotins darstellt. Ein Farbstoff der Xanthophyllgruppe wurde nicht als Begleiter beobachtet.

Das Rohprod. des Ovarienpigments ist sehr rein. Nach 2—3maligem abwechselndem Umkrystallisieren aus Ä. und PAe. zeigt es den F. 173—174° (mit vorübergehenden Anzeichen der Zers. von 169° an). Es ist swl. in A., wl. in Ä. (1 g pro 1 l) und PAe. (1 g pro 1,5 l), leichter l. in Bzl. und Chlf. Alle diese Lsgg. zeigen mehr oder weniger intensives Goldgelb. Es ist sl. in  $CS_2$  mit rein roter Farbe auch bei größter Verdünnung, bei starker Konzentration mit tiefer rotoranger Farbe mit schwachem Stich ins Blau; mit konz.  $H_2SO_4$  entsteht tief-indigoblaue Färbung. Die Krystallisationen des Pigments zeigen zwischen Kupfer und Schokolade stehende Farbe mit Reflexen, die zwischen Metall- und Samtglanz wechseln. Es bildet hauptsächlich fast quadratische, meist flache Rhomboeder, daneben meist zu Rosetten vereinigte Blättchen. Die Farbe ist u. Mk. rotorange, in dicken Stücken granatro. Das Spektrum des Ovariencarotins ist identisch mit dem aus Carotten gewonnenen. Das Carotin nahm durch 22tägige Aufbewahrung in einem mit Sauerstoff gefüllten Exsiccator um 36,9% zu, indem es zu einem graugelben, in A. ll. Pulver ausbleichte. Durch Analyse wurde festgestellt, daß eine Verflüchtigung Kohlenstoff-Wasserstoff-haltiger Substanz stattgefunden hatte. — Das *Trijodid des Carotins*, in käferviolettem, lockerem Krystallfz von breiten Wetzsteinformen erhalten, zeigte den F. (besser Sinterungspunkt) 133,5—135°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 198—211. 31/1. 1913. [17/12. 1912.] Zürich. Chem. Lab. der eidgenöss. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

André Meyer, *Die Halochromie bei den Derivaten des Phenylisoxazolons und den Indogeniden*. (Vgl. S. 28) Wie die Derivate des Dibenzalacetons etc. bilden auch die Indogenide und insbesondere die Isoxazolindogenide mit den SS. und Metallsalzen den BAEYERschen Oxonium-, Carboniumsalzen etc. vergleichbare, gefärbte Verb. — Leitet man z. B. trockenes HCl-Gas in eine Suspension von Piperonalphenylisoxazolone in Bzl. oder Chlf. bei  $-10^\circ$  ein, so scheiden sich all-



mählich dunkelrote Krystalle einer unbeständigen, nicht isolierbaren Additionsverb. ab. Beständiger sind dagegen die Additionsverb. des  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$ . Dargestellt wurden folgende Chlorstannate: *Chlorstannat des Benzalphenylisoxazolons*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SnCl}_4$ , schwefelgelbes, mikrokristallinisches Pulver, zers. sich bei  $200^\circ$ . — *Chlorstannat des Piperonalphenylisoxazolons*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{SnCl}_4$ , dunkelrote Blättchen, zers. sich bei  $160^\circ$ , werden an feuchter Luft oder in Berührung mit A. und Ä., mit denen sie sich zu verbinden scheinen, gelb, um im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ihre ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. — *Chlorstannat des Anisalphenylisoxazolons*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{SnCl}_4$ , dunkelgelbes Pulver, zers. sich bei  $155^\circ$ . — *Chlorstannat des o-Methoxybenzalphenylisoxazolons*,  $2\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{SnCl}_4$ , orangefelbes Pulver, zers. sich bei  $130^\circ$ , wird an feuchter Luft gelb und nimmt im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die ursprüngliche Farbe wieder an. — *Chlorstannat des Vanillinphenylisoxazolons*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{SnCl}_4$ , braunrotes, mikrokristallinisches Pulver, zers. sich bei  $150^\circ$ . — *Chlorstannat des Dimethylaminobenzalphenylisoxazolons*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{SnCl}_4$ , lebhaft rot gefärbtes Pulver, zers. sich oberhalb  $250^\circ$ .

Die Indogenide und deren Analoga liefern ebenfalls derartige Additionsverb., so z. B. das *Piperonaloxithionaphthen* das *Chlorstannat*:  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S} \cdot \text{SnCl}_4$ , violett-schwarzes, mikrokristallinisches Pulver, zers. sich bei  $215^\circ$ . — Alle diese Verb. werden durch W. mehr oder weniger rasch zers.; sie sind in den organischen Lösungsmitteln unl. oder swl. — Die gemischten Azokörper des Phenylisoxazolons, welche halochrom sind, bilden gleichfalls die obigen Additionsprodd.; so liefert das *Benzolazophenylisoxazolone* das *Chlorstannat*:  $\text{C}_{15}\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{SnCl}_4$ , orangefelbes Pulver, zers. sich bei  $130^\circ$ . Diese Rk. tritt auch bei einfacheren Azokörpern, z. B. bei Azobenzol ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 714—17. [3/3.\*]) DÜSTERBEHN.

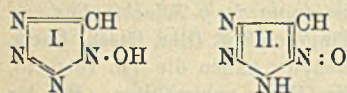
Horace Leslie Crowther und Hamilton Mc Combie, *Die Bildung von Tetrahydrooxazolen aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan und seinen Homologen*. Da 3,4,5-Triphenyl-2,3-dihydro-2-oxazolone (MC COMBIE, PARKES, S. 415) durch Reduktionsmittel entweder nicht angegriffen, oder sofort in Dibenzyl übergeführt wird, wurde das entsprechende Tetrahydrooxazolone  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan und Carbonylchlorid dargestellt; Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid liefern keine analogen cyclischen Verb. —  $\alpha$ -Carbäthoxyoxy- $\beta$ -anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan,  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan in Dimethylanilin und Chlorkohlensäureester in 12 Stdn., Krystalle aus verd. A., F.  $114^\circ$ ; alkoh. KOH hydrolysiert. — 3,4,5-Triphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-2-oxazolone,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , aus 2 g  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan u. 8 g Carbonylchlorid in Toluol, weiße Nadeln aus A., F.  $216^\circ$ , ll. in Eg, Aceton, l. in Amylalkohol, Toluol, unl. in PAe.; sehr beständig, wird durch Na u. Amylalkohol oder durch  $\text{PCl}_5$  nicht angegriffen; Salze wurden nicht erhalten.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -m-toluidino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}$ , aus  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -m-toluidino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan in sd. A. und 4%ig. Na-Amalgam, farblose Nadeln aus A., F.  $133^\circ$ . — 4,5-Diphenyl-3-m-tolyl-2,3,4,5-tetrahydro-2-oxazolone,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle aus A., F.  $189^\circ$ . — 4,5-Diphenyl-3-p-tolyl-2,3,4,5-tetrahydro-2-oxazolone,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , Krystalle aus Amylalkohol, F.  $209^\circ$ . — Die o-Tolylverb. konnte nicht dargestellt werden, weil die Reduktion des  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -o-toluidino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthans nicht gelang. —  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -2-naphthylamino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ON} = \text{HO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ , aus 10 g  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -2-naphthylamino- $\alpha,\beta$ -diphenyläthan in 100 ccm nabezu sd. A. und 50 g 4%ig. Na-Amalgam in 2—3 Stdn., Krystalle aus PAe., F.  $124$ — $125^\circ$ , sl. in organischen Fl. außer PAe.; liefert in b. Toluol mit Carbonylchlorid 4,5-Diphenyl-3- $\beta$ -naphthyl-2,3,4,5-tetrahydro-2-oxazolone,  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , Nadeln aus A., F.  $231^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 103. 27—31. Januar. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.



F. Carlo Palazzo und G. Marogna, *Synthesen der beiden isomeren Oxytetrazole aus Stickstoffwasserstoffsäure und Knallsäure*. (Vgl. PALAZZO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] II. 21. 713; S. 1101.) Die durch Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure auf Natriumfulminat entstehenden zwei isomeren Prodd. sind wahre *Oxytetrazole*. Eine Auffassung derselben als Triazoformaldoxime ist unzulässig, da sie dann in wss. Lsg. nach dem Schema:  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{N}_3 \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \rightleftharpoons \text{HN}_3 + \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$  dissoziiert und die aus der wss. Lsg. erhaltenen Salze alsdann Gemische von Aziden u. Fulminaten sein müßten. Demgegenüber sind die Salze einheitliche Substanzen, resistent gegen Aufkochen mit W. oder mit Alkali und in wss. Lsg. nicht hydrolytisch gespalten; endlich geben sie auch keine Eisenchloridfärbung. Dagegen erhellet ihre Tetrazolnatur aus ihrem Verhalten gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$ . Für das Prod. vom F. 145° kommt Formel I. mit einer freien OH-Gruppe in Betracht, da diese Verb. bei der Einw. von Diazomethan einen O-Methyläther liefert. Auch das Auftreten von Hydroxylamin bei der Spaltung mit SS. u. die



vollständige Zerstörung des Mol. durch konz. Alkali sprechen für obige Formulierung. Gegenüber verd. Alkalien verhält es sich als sehr schwache S. Dagegen zeigt das Isomere vom F. 156° das *Isooxytetrazol* (II.) ein sehr wesentlich anderes Verhalten. Es besitzt ausgeprägten Säurecharakter (Imidwasserstoff) und läßt sich mit Alkali glatt titrieren. Mit Diazomethan bildet es eine N-Methylverb. Es zeigt in freiem Zustande wie in seinen Salzen einen stark explosiven Charakter.

Darstellung des Natriumsalzes des Isooxytetrazols,  $\text{Na} \cdot \text{CHON}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. Zu einer wss. Lsg. von freier Stickstoffwasserstoffsäure — durch Dest. von Natriumazid mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — fügt man unter Kühlung eine wss. Lsg. von Natriumfulminat, wobei die Temp.  $-5^\circ$  nicht überschreiten darf. Unter diesen Bedingungen geht die Ausbeute an *N-Oxytetrazol* beträchtlich zurück, während die B. des Isomeren begünstigt wird. Intermediär entsteht Natriumazid, das aber durch das gebildete Isooxytetrazol bald wieder zers. wird, und es scheidet sich schließlich das Na-Salz dieses letzteren ab. Die Ausbeute wird erhöht, wenn man die vorher mehrmals mit Essigester ausgezogene Rk.-Fl. langsam verdunsten läßt. Über die Krystallformen u. Eigenschaften des Salzes ist schon an anderer Stelle berichtet worden (vgl. ROSATI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 645; S. 712). Zur Ergänzung seien noch folgende Angaben hinzugefügt. Im Gegensatz zum Na-Salz des N-Oxytetrazols reagiert die Verb. in wss. Lsg. neutral u. gibt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk. Beim Zuzügen von Silbernitrat oder Mercuriacetat zur wss. Lsg. entstehen die entsprechenden Salze, mehr oder weniger voluminöse Ndd. Es ist beständig gegen W. u. Alkali, dagegen erleidet es, wie auch das Oxytetrazol, beim Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit rauchender Chlorwasserstoffsäure vollständige Zers., wobei ein Teil des N als  $\text{NH}_3$ , ein anderer im elementaren Zustande und ein dritter als Hydroxylamin abgespalten wird. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN erhält man ein *Benzoylderivat des Isooxytetrazols*, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 94°.

Durch Zers. des Na-Salzes mit 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Ausschütteln mit Ä. erhält man das freie *Isooxytetrazol* (II.), wobei es sich der besseren Ausbeute wegen empfiehlt, durch Zusatz von Ammoniumsulfat die in W. ll. Verb. auszusalzen. Die Substanz bildet transparente Krystalle aus Essigester. F. 155°, nach vorherigem Erweichen, zers. sich bei etwa 160°; ll. in W., Methylalkohol und A., wl. in Ä., unl. in Bzl. Die wss. Lsg. gibt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk.; die mit Mercuriacetat oder Silbernitrat entstehenden weißen Ndd. sind unl. in verd. SS. Liefert ebenso wie das *N-Oxytetrazol* bei der Spaltung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Stickstoff, Hydroxylamin und Ammoniak, der letztere entspricht einem Viertel des Gesamt-N. Im Gegensatz zum N-Oxy-



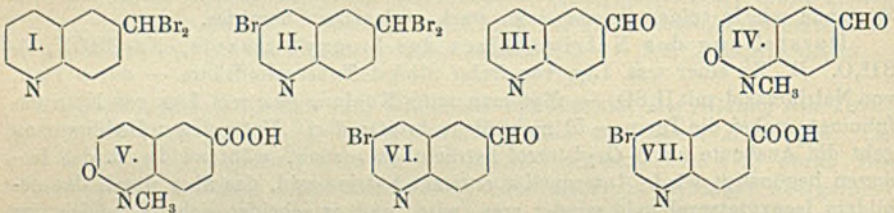
tetrazol verläuft die Spaltung mit rauchender HCl. Es wird nur ein Atom N als  $\text{NH}_3$  abgespalten. Außerdem entsteht  $\text{CO}_2$  und wahrscheinlich auch Stickoxyde.

Die freie S. ist ebenso wie ihre Salze sehr explosiv. Man kann sie zwar unversehrt schm., aber bei Stoß und Schlag explodiert sie heftig. Ebenso empfindlich gegen Stoß ist das Hg- u. das Ag-Salz. Nur das Na-Salz ist unempfindlich gegen Stoß, explodiert aber äußerst heftig beim Erwärmen auf ca.  $240^\circ$ .

*Methyläther des N-Oxytetrazols*,  $(\text{CHN}_3) > \text{N} \cdot \text{OCH}_3$ . B. aus N-Oxytetrazol u. Diazomethan in absol. Ä. Krystalle aus W., F.  $93-94^\circ$ . — Durch Einw. von Diazomethan auf das *Isooxytetrazol* in absol. Ä. bei  $-10^\circ$  wird ein öliges *N-Methylderivat* erhalten, das bei der Spaltung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Methylamin liefert. (Gazz. chim. ital. 43. I. 69–80. 30/1. 1913. [4/12. 1912.])  
CZENSNY.

**Johann Howitz und J. Philipp, I. Über Bromierung des p-Toluchinolins und über p-Chinolinaldehyd.** Im Anschluß an die vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1273) mitgeteilten Darst. des o-Chinolinaldehyds, haben die Vff. versucht, den noch unbekanntes p-Chinolinaldehyd auf analoge Weise zu erhalten. Bei der hierzu nötigen Bromierung des p-Toluchinolins konnte zwar kein Monobromprod., wohl aber ein Di- und ein Tribrom-p-toluchinolin erhalten werden.

*p-Toluchinolinhydrobromidbibromid*. Aus p-Toluchinolin in Chlf. mit Bromwasserstoffgas und Brom. Ziegelrotes, beständiges Krystallpulver. — *ω-Dibrom-p-toluchinolin* (*Chinobenzalbromid*),  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NBr}_2$  (I.). Aus vorstehendem Bibromid



durch Erhitzen auf  $170-180^\circ$  und Zusatz von 1 Mol. Brom. Weiße Nadelchen aus A., F.  $159-160^\circ$ . —  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NBr}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Orangefarbige Kryställchen, F.  $235^\circ$ . — *Tribrom-p-toluchinolin* (*β-Brom-p-chinobenzalbromid*),  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NBr}_3$  (II.). Als Nebenprod. beim Erhitzen des p-Toluchinolinhydrobromidbibromids. Gelblichweiße Nadelchen aus A., F.  $141^\circ$ . Liefert bei der Oxydation *β-Brom-α,β-pyridindicarbonsäure*. — *p-Chinolinaldehyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}$  (III.). Aus *ω-Dibrom-p-toluchinolin* beim Kochen mit W. Silberglänzende Nadeln mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus W., F.  $55^\circ$ . F. wasserfrei  $75-76^\circ$ . —  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Rötlichgelbe Nadeln, F.  $244^\circ$ . Liefert bei der Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  *p-Chinolincarbonsäure*. Weiße Nadeln, F.  $291-292^\circ$ . — *Azin des p-Chinolinaldehyds*,  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4\text{N}_4 = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ . Gelbe Nadeln aus A., F.  $261^\circ$ , wl. in A. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_4 = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHCONH}_2$ . Gelbliche Nadeln aus A., F.  $239^\circ$ . — *Oxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2 = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ . Gelblichweiße Nadelchen aus A., F.  $191^\circ$ . — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3 = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ . Gelbrote Nadeln mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus A., F.  $185^\circ$ . — *Anil*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_5$ . Silberglänzende Nadeln aus verd. A., F.  $99^\circ$ . — *o-Toluid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2 = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Silberglänzende Krystalle aus verd. A., F.  $97^\circ$ . — *Tetramethyldiaminodiphenyl-p-chinolylmethan*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3 = \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Aus p-Chinolinaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink. Fast farblose Nadeln aus verd. A., F.  $160^\circ$ . Liefert bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd einen grünen Farbstoff. — *Jodmethylat des p-Chinolinaldehyds*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ONJ} = \text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3\text{J}) \cdot \text{CHO}$ . Hellgelbe Kryställchen aus A., F.  $218^\circ$ . Liefert mit alkal. Ferricyankaliumlsg. *N-Methylchinolon-p-aldehyd*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  (IV.). Weiße Nadeln aus A.,

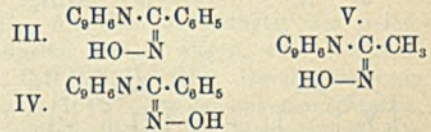
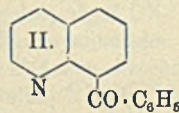
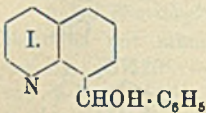


F. 164°. Geht bei längerer Behandlung mit alkal. Ferricyankaliumlg. über in *N-Methylchinolon-p-carbonsäure*,  $C_{11}H_9O_3N$  (V.). Nadeln aus W. Schmilzt bei 300° noch nicht. —  $\beta$ -*Brom-p-chinolin*aldehyd,  $C_{10}H_8ONBr$  (VI.). Aus Tribrom-*p-toluchinolin* (s. oben) durch Erhitzen mit Kaliumcarbonat. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 139°. Liefert bei der Oxydation zunächst  $\beta$ -*Brom-p-chinolin*carbonsäure und dann  $\beta$ -*Brompyridin- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure*. — *Azin des  $\beta$ -Brom-p-chinolin*aldehyds,  $C_{30}H_{13}N_4Br_2 = C_9H_5BrN \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_9H_5BrN$ . Hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 194°. *Oxim*,  $C_{10}H_7OBrN_2 = C_9H_5BrN \cdot CH : NOH$ . Farblose, undeutliche Krystalle aus A., F. 217°. — *Phenylhydrazon*,  $C_{16}H_{12}BrN_3 = C_9H_5BrN \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 195°. — *Anil*,  $C_{16}H_{11}N_2Br = C_9H_5BrN \cdot CH : NC_6H_5$ . Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 124°. —  $\beta$ -*Brom-p-chinolin*carbonsäure,  $C_{10}H_8O_2NBr$  (VII.). Aus dem Aldehyd mit Chromsäure. Weiße Nadeln aus A., F. 245°, swl. in W. —  $Ba(C_{10}H_5O_2NBr)_2$ . Weiße Nadeln. (LIEBIGS Ann. 396. 23 bis 37. 21/2. 1913. [6/12. 1912.] Freiburg i. Br. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

**Johann Howitz und O. Köpke, II. Über o-Chinolylketone und ihre Derivate.**

Die Vff. haben versucht, o-Chinolylketone mit Hilfe der GRIGNARDSchen Synthese darzustellen. Die Umsetzung von  $\omega$ -*Brom-o-toluchinolin* mit Magnesium gelaug nicht, wohl aber konnte o-*Chinolin*aldehyd mit Organomagnesiumverb. in Rk. gebracht werden. Der genannte Aldehyd wird durch Oxydation mit Salpetersäure aus o-*Chinolylcarbinoläthyläther* erhalten. Letztere Verb. entsteht aus  $\omega$ -*Brom-o-toluchinolin* mit alkoh. KOH u. ist von LANG (Diss. Freiburg 1898) irrthümlich als o-*Chinolylcarbinol* angesehen worden.

*Phenyl-o-chinolylcarbinol*,  $C_{16}H_{13}ON$  (I.). Aus o-*Chinolin*aldehyd und Phenylmagnesiumbromid. Farblose Tafeln aus Lg. + Bzl., F. 104°, sl. in A., Ä., Bzl. —  $(C_{16}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$ , orangefarbige Kryställchen, F. 198° unter Zers. — *Benzoc-säure*ester,  $C_{23}H_{17}O_2N = (NC_9H_5)(C_6H_5)CHOCO \cdot C_6H_5$ . Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 146°. — *Phenyl-o-chinolylketon*,  $C_{16}H_{11}ON$  (II.). Aus dem Carbinol



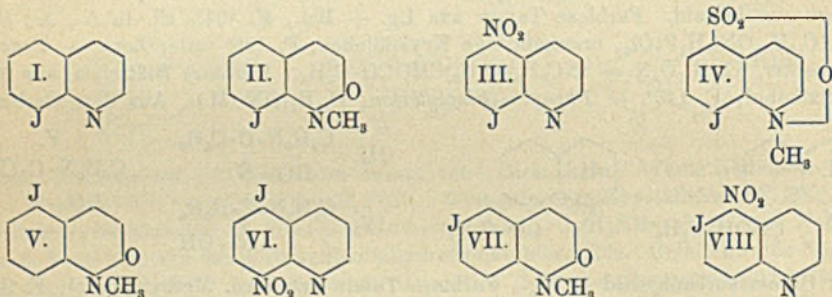
mit Chromsäureanhydrid in Eg. Farblose Tafeln aus verd. Methylalkohol, F. 94°, sl. in A., Ä., Bzl. —  $(C_{16}H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$ . Gelbliche Krystalle, F. 213°, swl. in W. und A.

*Anti-Phenyl-o-chinolylketoxim*,  $C_{16}H_{13}ON_2 + H_2O$  (III.). Aus dem Keton mit Hydroxylamin. Krystalle (mit 1 Mol.  $H_2O$ ) aus A., F. 121°. Liefert bei der BECKMANNschen Umlagerung *Benzoyl-o-aminochinolin*,  $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , das auch aus o-Aminochinolin u. Benzoylchlorid entsteht. Weiße Nadelchen aus A., F. 93°. — *Syn-Phenyl-o-chinolylketoxim*,  $C_{16}H_{12}ON_2 + H_2O$  (IV). Aus dem Anti-Oxim durch Erhitzen auf 120° oder längeres Kochen mit A. Krystalle (mit 1 Mol.  $H_2O$ ) aus A., F. 165°. Liefert bei der BECKMANNschen Umlagerung o-Chinolin-carbonsäureanilid. — *Phenylhydrazon* des Phenyl-o-chinolylketons,  $C_{22}H_{17}N_3$ . Gelbliche Nadeln aus A., F. 190°. — *Semicarbazon*,  $C_{17}H_{14}ON_4$ . Farblose Kryställchen aus verd. A., F. 188°. — *Azin*,  $C_{32}H_{23}N_4 = (C_9H_5N)(C_6H_5)C : N \cdot N : C(C_6H_5)(C_6H_5N)$ . Gelbliche Nadelchen aus Bzl., F. 287°, swl. in A., ll. in Bzl. — *Methyl-o-chinolylcarbinol*,  $C_{11}H_{11}ON$  (analog I.). Aus o-*Chinolin*aldehyd und Methylmagnesiumjodid. Gelblichweiße, derbe Krystalle aus Lg., F. 65°, sl. in A., Ä., Bzl. —  $(C_{11}H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$ . Orange gelbe Krystalle, F. 197° unter Verkohlung. — *Benzoc-säure*ester,  $C_{18}H_{15}O_2N = (C_9H_5N)(CH_3)CHOCO \cdot C_6H_5$ . Prismatische Krystalle aus



Ä. oder Methylalkohol, F. 100°. — *Methyl-o-chinolyketon*,  $C_{11}H_9ON$  (analog II.). Aus dem Methylchinolylcarbinol mit Kaliumbichromat u. Schwefelsäure. Farblose Nadeln, die sich am Licht rötlich färben, F. 45°, Kp. ca. 295°. — *Anti-Methyl-o-chinolyketoxim*,  $C_{11}H_{10}ON_2$  (V.). Weiße Nadeln aus verd. A., F. 137°. Liefert bei der BECKMANN'schen Umlagerung Acetyl-o-aminochinolin. Ein stereoisomeres Oxim konnte nicht erhalten werden. — *Semicarbazon des Methyl-o-chinolyketons*,  $C_{12}H_{13}ON_4 = (CH_3)(C_6H_8N)C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Gelbliche Kryställchen aus A., F. 223°. — *Äthyl-o-chinolylcarbinol* (analog I.). Aus o-Chininaldehyd und Äthylmagnesiumbromid. Konnte nicht krystallinisch erhalten werden. —  $(C_{12}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6$ . Orangegelbe Kryställchen, F. 210° unter Verkohlung. — *Benzoesäureester*,  $C_{19}H_{17}ON = (C_2H_5)(C_6H_8N)CHOCO \cdot C_6H_5$ . Farblose Prismen aus A., F. 82°. — *Äthyl-o-chinolyketon*,  $C_{12}H_{11}ON$  (analog II.). Aus Äthylchinolylcarbinol mit Kaliumbichromat u. Schwefelsäure. Öl, Kp. ca. 290°. — *Semicarbazon*,  $C_{13}H_{14}ON_4$ . Nadeln aus A., F. 203°. (LIEBIGS Ann. 396. 38–52. 21/2. 1913. [6/12. 1912] Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ.)  
POSNER.

Johann Howitz, Hedwig Fraenkel und Else Schroeder, III. Über o-, p- und ana-Jodchinolin und deren Derivate. Die von CLAUS n. GRAU (Journ. f. prakt. Ch. [2] 48. 160) als o-Jodchinolin beschriebene Verb. vom F. 136° hat sich als ana-Chlor-o-jodchinolin,  $C_6H_5NClJ$ , erwiesen. Der Irrtum erklärt sich daraus, daß o-Nitrochinolin bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure nicht reines o-Aminochinolin, sondern auch ana-Chlor-o-aminochinolin liefert. Reines o-Aminochinolin wird aus o-Nitrochinolin durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure dargestellt.



*o-Jodchinolin*,  $C_6H_8NJ$  (I.). Aus chlorfreiem o-Aminochinolin nach der Diazotierungsmethode. Weiße Nadeln aus A., F. 36°. Färbt sich am Licht rötlich, sll. in A., Ä., Bzl. —  $(C_6H_8NJ)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ . Orangefarbene Nadeln mit 2 Mol.  $H_2O$  aus alkoh. Salzsäure, F. 251°. — *Jodmethylat*,  $C_6H_8NJ, CH_3J$ . Gelbe Nadeln aus W., F. 200°. — *o-Jod-N-methylchinolon*,  $C_{10}H_8ONJ$  (II.). Aus vorstehendem Jodmethylat durch Oxydation mit alkal. Ferricyankalium. Gelblichweiße Nadeln aus Bzl. und Lg., F. 168°, sll. in A. und Bzl. — *o-Jod-ana-nitrochinolin*,  $C_6H_5O_2N_2J$  (III.). Aus o-Jodchinolin mit konz.  $H_2SO_4$  und rauchender  $HNO_3$ . Hellgelbe Nadeln aus A., F. 192°. Kaum l. in verd. Säuren. — *o-Jod-ana-aminochinolin*,  $C_6H_7N_2J + H_2O$  (analog III.). Durch Reduktion vorstehender Verb. Hellbraune Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  aus verd. A., F. 148°. Wasserfreie Prismen aus Bzl., F. 155°. — *Benzoylverb.*  $C_{16}H_{11}ON_2J + H_2O$ . Bräunliche Blättchen mit 1 Mol.  $H_2O$  aus verd. A., F. 218°. — *o-ana-Dijodchinolin*,  $C_6H_8NJ_2$ . Aus o-Jod-ana-aminochinolin oder aus ana-Jod-aminochinolin nach der Diazotierungsmethode. Weiße Nadeln oder Prismen aus A., F. 162°. — *ana-Chlor-o-jodchinolin*,  $C_6H_5NClJ$  (s. oben). Aus o-Jod-ana-aminochinolin oder aus ana-Chlor-o-aminochinolin durch Diazotierung. Weiße Nadeln



oder Prismen, F. 138°. Färbt sich am Licht bräunlich. Läßt sich nicht nitrieren und bildet kein Jodmethylat. —  $(C_9H_5NClJ)_2H_2PtCl_6$ . Orangerote Nadeln oder Prismen aus alkoh. Salzsäure. — *ana-Chlorchinolin*. Krystalle aus A., F. 44–45°. — *ana-Chlor-o-nitrochinolin*,  $C_9H_5ClN \cdot NO_2$ . Durch Nitrierung aus vorstehender Verbindung. Gelbliche Nadeln aus Alkohol, F. 136° (nicht 184°). — *ana-Chlor-o-aminochinolin*,  $C_9H_5NCl \cdot NH_2$  (s. oben). Aus vorstehender Verb. durch Reduktion. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 75°. — *Acetylverb.*  $C_{11}H_9ON_2Cl$ . Weiße Nadeln aus A., F. 140°. Färbt sich am Licht bräunlich. — *o-Jodchinolin-ana-sulfosäure*,  $C_9H_5NJSO_3H$ . Aus *o*-Jodchinolin und rauchender  $H_2SO_4$ . Silbergraue Blättchen aus W. Bei 300° unverändert. —  $NaC_9H_5O_3NJS$ . Weiße Blättchen. —  $Ba(C_9H_5O_3NJS)_2$ . Weiße Blättchen. —  $Ag(C_9H_5O_3JS) + \frac{1}{2}H_2O$ . Weiße Blättchen aus W., die sich am Licht rasch dunkel färben. — *Methylbetain der o-Jodchinolin-ana-sulfosäure*,  $C_{10}H_9O_3NJS$  (IV.). Aus dem Ag-Salz der Sulfosäure mit Methyljodid. Gelblichweiße Blättchen, F. 292° unter Schwärzung. — *Äthylester der o-Jodchinolin-ana-sulfosäure*,  $C_9H_5NJ \cdot SO_3C_2H_5$ . Weiße Nadeln oder Blättchen aus A., F. 156°. — *Äthylbetain der o-Jodchinolin-ana-sulfosäure*,  $C_{11}H_{10}O_3NJS$  (analog IV.). Weiße Blättchen aus Wasser, F. 340° unter Zers. — *o-Jodchinolin-ana-sulfochlorid*,  $C_9H_5NJ \cdot SO_2Cl$ . Gelbliche Nadeln oder Prismen aus Ä. oder Chlf., F. 116°. — *o-Jodchinolin-ana-sulfamid*,  $C_9H_5NJ \cdot SO_2NH_2$ . Weiße Nadeln oder Blättchen aus W., F. 212°. Die Sulfosäure liefert mit  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  das oben beschriebene *o*-Jod-ana-nitrochinolin.

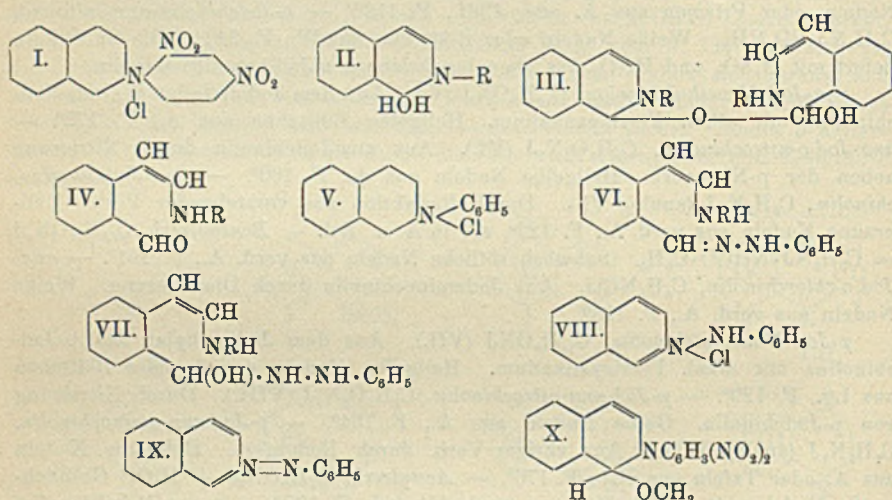
*ana-Jod-N-methylchinolin*,  $C_{10}H_9ONJ$  (V.). Aus dem Jodmethylat des *ana*-Jodchinolins mit alkal. Ferricyankalium. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 172°. — *ana-Jod-o-nitrochinolin*,  $C_9H_5O_2N_2J$  (VI.). Aus *ana*-Jodchinolin durch Nitrierung neben der *p*-Nitroverb. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 160°. — *ana-Jod-o-aminochinolin*,  $C_9H_7N_2J$  (analog VI.). Durch Reduktion aus vorstehender Verb. Hellbraune Nadeln aus verd. A., F. 122°, sl. in A. u. Bzl. — *Benzoylverb.*  $C_{16}H_{11}ON_2J = C_9H_5NJ \cdot NHCO \cdot C_6H_5$ . Schwach rötliche Nadeln aus verd. A., F. 161°. — *ana-Jod-o-chlorchinolin*,  $C_9H_5NClJ$ . Aus Jodaminochinolin durch Diazotierung. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 118°.

*p-Jod-N-methylchinolin*,  $C_{10}H_9ONJ$  (VII.). Aus dem Jodmethylat des *p*-Jodchinolins mit alkal. Ferricyankalium. Hellgelbe Nadeln aus A. oder Blättchen aus Lg., F. 129°. — *p-Jod-ana-nitrochinolin*,  $C_9H_5O_2N_2J$  (VIII.). Durch Nitrierung von *p*-Jodchinolin. Gelbe Nadeln aus A., F. 164°. — *p-Jod-ana-aminochinolin*,  $C_9H_7N_2J$  (analog VIII.). Aus voriger Verb. durch Reduktion. Hellgelbe Nadeln aus A. oder Tafeln aus Bzl., F. 176°. — *Acetylverb.*  $C_{11}H_9ON_2J + H_2O$ . Gelblichweiße Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  aus verd. Alkohol, F. 197°. — *p-ana-Dijodchinolin*,  $C_9H_5NJ_2$ . Aus *p*-Jod-ana-aminochinolin durch Diazotierung. Weiße Nadeln aus A., F. 125°. — *p-Jod-ana-chlorchinolin*,  $C_9H_5NClJ$ . Analog dargestellt. Weiße Nadeln aus A., F. 141°. (LIEBIGS Ann. 396. 53–75. 21/2. 1913. [18/12. 1912.] Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke und G. Weißpfenning, *Über Dinitrophenylisochinoliniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte*. Die Unters. des *Dinitrophenylisochinoliniumchlorids* (I.) hat nicht die Ergebnisse geliefert, die auf Grund der Beobachtungen in der Pyridinreihe (vgl. LIEBIGS Ann. 353. 380; C. 1907. II. 411) erwartet wurden. Es gelang nicht, die dem hypothetischen Glutaconaldehyd entsprechende Verb.  $OCH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$  zu erhalten; auch die Farbbasen  $ArN : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NHAr$  sind in der Isochinolinreihe vorläufig nicht zugänglich. Während sich das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* gegen Nitrit und gegen Schwefelwasserstoff eben so verhält, wie die Pyridiniumverb. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 212; C. 1912. I. 1219), ist das Verhalten gegen Soda oder Ammoniak ein anderes. Das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* liefert hierbei zunächst eine rote, in HCl unter Rück-



bildung des Chlorids ll. Verb., die anscheinend die Carbinolbase (II.) darstellt. Diese läßt sich in eine gleich zusammengesetzte, in verd. HCl unl. und gegen Phenylhydrazin indifferente dunkelviolette Verb. umlagern, die wahrscheinlich die Konstitution III. hat und eine Anhydroverb. der Carbinolbase II. mit der entsprechenden Aldehydbase (IV.) ist. Organische Basen, wie Methylamin oder Anilin wirken in wss. Lsg. auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid ebenso ein, wie Alkali, d. h. unter B. der Carbinolbase, in alkoh. Lsg. treten als Nebenreaktionen Additionen von Anilin u. Alkohol ein. Bei der Einw. von Arylamin ohne Lösungsmittel wird anscheinend der Dinitrophenylrest einfach durch den Arylrest verdrängt, d. h. es entsteht *Arylisochinoliniumchlorid* (V.). Das Auftreten von Farbbasen ist niemals beobachtet worden. Gegen Phenylhydrazin verhält sich das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid in w., alkoh. Lsg. ebenso wie das Pyridiniumsalz, d. h. unter B. des *Phenylhydrazids* (VI). In k., alkoh. Lsg. entsteht zunächst ein Zwischenprod. (VII). Mit alkoh. Salzsäure liefert das Hydrazid (VI) unter Abspaltung von Dinitranilin und Ringschluß *Anilinoisochinoliniumchlorid* (VIII.). Letzteres gibt mit Alkali eine farblose Pseudobase, daneben aber eine rote Verb. von der Formel IX., die durch Addition von HCl wieder in die Anilinoverb. übergeht.



Experimenteller Teil. *1,3-Dinitrophenyl-4-isochinoliniumchlorid*,  $C_{15}H_{10}O_4N_6Cl$  (I.). Aus Dinitrochlorbenzol u. Isochinolin in Ä. Gelblichweißes Pulver. Rhombische Krystalle aus A. + Ä.; ll. in W. u. A., swl. in Ä. Zers. sich gegen  $130^\circ$ . —  $(C_{15}H_{10}O_4N_6)_2PtCl_6$ . Rötlichgelbes, kryst. Pulver. F.  $222^\circ$ ; swl. in W. u. A. — Perjodid,  $C_{15}H_{10}O_4N_6J_2$ . Dunkelbraune Nadelchen aus Methylalkohol. Das Chlorid wird von W., namentlich bei Ggw. von Natriumnitrit hydrolytisch in Dinitrophenol und Isochinolin gespalten. Mit Schwefelwasserstoff liefert das Chlorid in wss. Lsg. Isochinolin und Dinitrophenylmercaptan,  $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot SH$ , in wss. Lsg. Dinitrophenylsulfid,  $[(NO_2)_2C_6H_3]_2S$ . — Mit Ammoniak oder Soda in wss. Lsg. liefert das Chlorid *Dinitrophenylisochinoliniumhydroxycarbinolbase*,  $C_{15}H_{11}O_5N_6$  [II., R =  $C_6H_5(NO_2)_2$ ]. Orangerote Nadeln aus Aceton + W. Färbt sich gegen  $90^\circ$  dunkel. F.  $141-142^\circ$ . Farblos l. in verd. SS. unter Rückbildung von Isochinoliniumsalz; unl. in W., ll. in w. Bzl. und Chlf. — *Methyläther*,  $C_{15}H_{10}O_5N_6CH_3$  (X.). Aus der Carbinolbase beim Erwärmen mit Methylalkohol oder aus dem Chlorid mit Methylalkohol und Ammoniak. Tiefrote Krystalle. F.  $149^\circ$  unter Dunkelfärbung; wl. in Methylalkohol. Geht beim Kochen mit A. in den Äthyläther über. — *Äthyläther*,



$C_{17}H_{15}O_5N_3$  (analog X.). B. analog. Hellrote, goldglänzende, schiefe Prismen aus Chlf. F. 135° unter Dunkelfärbung. Ziegelrote Blätter aus A. — *Isobutyläther*,  $C_{10}H_{19}O_5N_3$  (analog X.). Orangerote Krystalle. F. 122°. — *Verb.* ( $C_{15}H_{11}O_5N_3$ )<sub>2</sub> (indifferente Form der Dinitrophenylisochinoliniumhydroxybase) (III.?). Aus der Carbinolbase durch Erwärmen mit Wasser oder Aceton oder Essigsäureanhydrid. Dunkelrote, violett schimmernde Krystalle aus Eg. F. 151°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird von verd. Salzsäure nur sehr langsam angegriffen, beim Erwärmen mit starker Salzsäure aber in Dinitrophenylisochinoliniumchlorid zurückverwandelt. Reagiert weder mit A., noch mit Phenylhydrazin.

Dinitrophenylisochinoliniumchlorid liefert mit Anilin (und anderen Basen) und W. die oben beschriebene Carbinolbase, mit Anilin und Alkoholen außerdem noch Verbindungen unbekannter Zusammensetzung, beim Kochen mit Anilin aber folgende Verbindung. *Phenylisochinoliniumchlorid*,  $C_{12}H_{13}NCl \cdot 2H_2O$  (V.). Darstellung aus der oben beschriebenen Carbinolbase oder indifferenten Form beim Kochen mit Anilin und Alkohol. Wird über das Quecksilberdoppelsalz gereinigt. Nadeln mit 2 Mol.  $H_2O$  aus Wasser oder Chloroform. Verliert im Vakuum bei 50–60° W., färbt sich dabei aber braun. — ( $C_{15}H_{13}N$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Orangefarbige Nadeln aus W. F. 228–229°. — Quecksilberdoppelsalz. Weiße Nadelchen aus W. F. 183 bis 184°. — Dichromat, ( $C_6H_7NC_6H_5$ )<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Orange gelbe Krystalle aus W. Sintert bei ca. 195° unter allmählicher Zers. — Pikrat. Gelbe Nadelchen aus A. F. 136 bis 137°. — *p-Tolylisochinoliniumchlorid*,  $C_{16}H_{14}NCl \cdot 2H_2O$  (analog V.). Analog der Phenylverb. Farblose Nadeln mit 2 Mol.  $H_2O$  aus A. + Ä. Verwittert an der Luft. — Platindoppelsalz. Orange gelbe Nadeln aus W. F. 216–217°.

*Phenylhydrazinverb.* des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids,  $C_{21}H_{17}O_4N_5 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Chlorid in w. A. mit Phenylhydrazin. Schwarze Nadelchen aus Aceton. F. 183–184°; swl. in A., Bzl., Chlf. Liefert mit alkoh. HCl Dinitranilin und das unten beschriebene Anilinoisochinoliniumchlorid. — *p-Tolylhydrazinverb.*,  $C_{22}H_{19}O_4N_5 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_7H_7$ . Analog dargestellt. Schwarze, rötlich schimmernde Blättchen aus Aceton. F. 185–186°; swl. — *Methylphenylhydrazinverb.*,  $C_{22}H_{19}O_4N_5 = (NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3)C_6H_5$ . Aus dem Chlorid mit as. Methylphenylhydrazin und A. Rotbraune Blättchen aus Aceton. F. 181–182°. — *Anilinoisochinoliniumchlorid*,  $C_{15}H_{13}N_2Cl \cdot H_2O$  (VIII.). Aus der oben beschriebenen Phenylhydrazinverb. beim Erwärmen mit A. und konz. Salzsäure. Gelbliche, anscheinend monokline Prismen mit 1 Mol.  $H_2O$  aus A. F. 198–200°. Schmeckt bitter; sl. in W. und A., swl. in Ä. — Platindoppelsalz. Rötlichgelbe Krystalle aus W. F. 190° unter Schwärzung. — Pikrat. Gelbe Nadeln aus W. oder A. F. 151°. Das Chlorid liefert mit Alkali anscheinend eine farblose Pseudobase und eine rote Azoverb. (IX.), die beide nicht isoliert werden konnten, und bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Salzsäure Isochinolin. — *p-Toluidinoisochinoliniumchlorid*,  $C_{16}H_{15}N_2Cl$  (analog VIII.). Aus der Tolyhydrazinverb. des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids mit A. u. konz. Salzsäure. Schwachgelbe rhombische Tafeln. Verhält sich gegen Alkali wie die Anilinoverb. — *Methylanilinoisochinoliniumchlorid*,  $C_{16}H_{15}N_2Cl$  (analog VIII.). Aus der Methylphenylhydrazinverb. des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids mit A. und konz. Salzsäure. Gelbliche Nadeln aus A. + Ä.; ll. in A. und W., unl. in Ä. Liefert mit Alkali eine weiße Pseudobase. — Mercuridoppelsalz. Flockige Nadeln aus W. F. 174°. — ( $C_{16}H_{15}N_2$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Orangefarbiger, krystallinischer Nd. F. 185°. — Pikrat. Gelbe Nadeln aus W. F. 170°. (LIEBIGS Ann. 396. 103–31. 21/2. 1913. [14/12. 1912.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

Prafulla Chandra Rây und Jitendra Nath Rakshit, *Nitrite der alicyclischen Ammoniumreihe. Nitrosopiperazinumnitrit.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101.



612; C. 1912. II. 102.) Beim Eindunsten einer aus wss. Piperaziniumchlorid und  $\text{AgNO}_3$  erhaltenen und filtrierten Lsg. scheidet sich zuerst *Dinitrosopiperazin*, F. 156°, verliert beim Schütteln mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leicht  $\text{NO}$ , u. dann nach mehreren gemischten Fraktionen *Nitrosopiperazinumnitrit*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_3 \cdot \text{HNO}_2 = \text{NO} \cdot \text{N} < (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 > \text{NH} \cdot \text{HNO}_2$ , weiche, grüne Krystalle, sl. in W., in 59 l zu 89% ionisiert, ab. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1—3. Januar. Calcutta. Presidency College. Chem. Department.) FRANZ.

**D. Calugarenu**, *Wirkung der Säuren auf die Eiweißkörper*. Um zu entscheiden, ob die Verbb. von SS. mit Proteinsubstanzen als hydrolytisch dissoziierte Verbb. oder als Adsorptionsverbb. aufzufassen sind, ermittelte Vf. durch Leitfähigkeitsmessungen in Gemischen aus verd. SS. und dialysierten Eiweißsubstanzen die Konzentration der nicht fixierten S. u. der an das Eiweiß fixierten S. Trägt man die gefundenen Werte in ein Ordinatensystem, so ergibt sich eine hyperbolische Kurve, ein Umstand, der den Vorgang als Adsorptionsphänomen charakterisiert. Studiert man in gleicher Weise das Verhalten von *Glykokoll* in verd. SS, so erhält man ebenfalls Kurven, die in mancher Beziehung an Adsorptionskurven erinnern. Nach diesen Feststellungen sind die Verbb. von Proteinen mit verd. SS. wahrscheinlich Komplexe von hydrolysierbaren chemischen Verbb., von Adsorptions- u. vielleicht auch Absorptionsverbb. (Bull. de l'Acad. Roum. 1. 40—42. 10/12. 1912.) GUGGENHEIM.

## Physiologische Chemie.

**Hans-Jacob Möller**, *Lignum nephriticum*. *Lignum nephriticum* ist eine mexikanische Holzart, deren Stammpflanze bisher nicht bekannt war. — Vf. gibt eine erschöpfende Übersicht über die einschlägige Literatur und berichtet sodann über vergleichende Unterss. an dem Kernholz derjenigen Pflanzen, die bisher als Stammpflanzen des genannten Holzes aufgeführt werden. Keine dieser Kernholzproben zeigte die für *Lignum nephriticum* charakteristische Rk., eine himmelblaue Fluoreszenz des mit kalkhaltigem W. hergestellten wss. Auszuges. Dagegen gab das Kernholz der untersuchten *Pterocarpus*arten die erwähnte Farbenreaktion in unverkennbarer Weise. Weitere botanische Unterss. führten dazu, als Stammpflanze des mexikanischen *Lignum nephriticum* *Pterocarpus Amphymentium* D. C., bzw. *Pterocarpus orbiculatus* D. C. anzunehmen. Das *Lignum nephriticum* Philippinense stammt nach E. D. MERRILL von *Pterocarpus Indicus* Willd., *Pterocarpus echinatus* Persoon und *Pterocarpus blancoi* Merrill, während die Stammpflanze des *Lignum nephriticum nigrum* Brasilienense wahrscheinlich *Pterocarpus violaceus* Vogel ist. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 88—154. [Juli 1912.] Kopenhagen. Nörrebro-Apotheke.) DÜSTERBEHN.

**J. Groenewege**, *Die Fäule der Tomatenfrüchte, verursacht durch Phytobacter lycopersicum n. sp.* Der genannte Organismus löst das die Intercellularsubstanz bildende Calciumpectinat auf, so daß die Zellen isoliert werden. Dieses Auflösungsvermögen ist nicht an das lebende Protoplasma des Organismus gebunden. Indican wird zers., Harnstoff dagegen nicht, ebensowenig Cellulose. Aus Milch scheidet das *Phytobacter* langsam etwas Casein aus, ein anderer Anteil des letzteren bildet eine schleimige M. u. wird langsam und teilweise peptonisiert; Gasbildung findet nicht statt, die Rk. bleibt amphoter, und die Milch geruchlos. In Pepton enthaltender Fleischbouillon bildet sich Indol und  $\text{H}_2\text{S}$ , Methylenblau wird schwach entfärbt, Nitrat nicht reduziert. Die Trypsinbildung ist schwach und wird durch Ggw. von Saccharose gefördert; diastatische Wrkg. wurde festgestellt, die Stärke



wird aber nicht durch ein Enzym gespalten, sondern durch den direkten Kontakt mit dem lebenden Protoplasma (nach BEIJERINCK: katabolistische Wrkg.). Das Bestehen eines Labfermentes muß angenommen werden (vgl. Wrkg. auf Milch); Rohrzucker wird vom Phytobacter leicht invertiert, Lipase ist nicht anwesend. Das Bakterium bildet ein gelbes Pigment, das nicht in den Nährboden diffundiert; der Farbstoff besitzt nicht die Eigenschaften des Carotins, ist unl. in PAe., l. in Ammoniumcarbonatlsg., in  $H_2O_2$ , A. und Methylalkohol. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 16—31. 8/3.)  
PROSKAUER.

W. Palladin, *Die Absorption von Sauerstoff durch die Atmungschromogene der Pflanzen.* Bei seinen fortgesetzten Unterss. über den Atmungsmechanismus kommt Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Die Atmungschromogene können mittels Methylalkohol extrahiert werden. — 2. Alkal. Lsgg. der Atmungschromogene nehmen begierig Sauerstoff auf unter B. von braunroten Pigmenten; das Protoplasma, in dem die Atmung vor sich geht, zeigt auch alkal. Rk. — 3. Wss. Lsgg. enthalten Chromogene mit denselben Eigenschaften; Kochen vermindert die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff oder hebt sie ganz auf. — 4. Die mit Methylalkohol extrahierten Chromogene oxydieren sich nicht an der Luft; Chromogene, die einer Autolyse ohne Sauerstoffzutritt unterworfen werden, nehmen nacher schnell Sauerstoff auf unter B. der Pigmente; Vf. nennt solche veränderte Chromogene „reduzierte“. — 5. Durch Autolyse mit Hefe entstehen „reduzierte Chromogene“. — 6. Bei der Autolyse in Ggw. von SS. entstehen keine reduzierten Pigmente. — 7. Das Atmungspigment in den Bohnen ist wahrscheinlich Brenzcatechin oder ein Derivat desselben. — 8. Bei der Alkoholgärung bilden sich Stoffe, die leicht Wasserstoff abgeben, der mit Hilfe des Chromogens durch Luftsauerstoff oxydiert wird; durch Kochen findet keine Änderung statt. — 9. Die Atmungsorgane ( $R \cdot H_2$ ) geben dem aufgenommenen Sauerstoff ihren Wasserstoff ab unter B. von Pigment und W. ( $R + H_2O$ ). (Bull. Acad. St. Pétersburg 1913. 93—108. 1/2. [9/1.]) FRÖHLICH.

Mazé, *Über die Beziehung, welche zwischen dem verdampften Wasser und dem Gewicht der vom Mais verarbeiteten Pflanzensubstanz besteht.* Die mit Mais in aseptischer Nährlsg. von verschiedener Zus. ausgeführten Verss. ergaben, daß die Menge verdampften Wassers pro kg trockener Pflanzensubstanz konstant und unabhängig von der Natur der Nährlsgg. und deren Konzentration, sowie von dem Entwicklungszustand der Pflanze ist. Außer diesen Faktoren dürften aber noch andere, wie z. B. die Temp., existieren, welche fähig sind, die pro kg trockener Pflanzensubstanz verdampfte Wassermenge abzuändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 720—22. [3/3.\*])  
DÜSTERBEHN.

A. Ch. Hollande, *Die geformten Körper des Protoplasmas der Önocyten der Insekten.* Diese geformten Körper bestehen je nach dem Alter der Zelle aus kleinen, glänzenden, runden Körnern, aus Vakuolen mit schwer erkennbarem Inhalt, aus grün, braun oder gelb gefärbten, häufig kantigen Körnern oder aus meistens farblosen Krystallen. Die kleinen, glänzenden Körner sind anscheinend Ausscheidungsprodd. Die Vakuolen der jungen Önocyten enthalten Glykogen. Die gefärbten Körner bestehen aus einer lipoiden Substanz, welche durch Lipochrome gefärbt sind. Die farblosen Krystalle endlich sind Wachskrystalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 636—38. [24/2.])  
DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand und H. Agulhon, *Über die Gegenwart von Bor im Tierreich.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 248; C. 1912. II. 1295.) Vf. haben ihre Unterss. auf weitere 27 Tiere, und zwar aus der Klasse der Säugetiere, Vögel,



Reptilien, Frösche, Fische, Insekten, Crustaceen, Krebse, Cephalopoden, Gastropoden, Lamellibranchiaten, Blutegel u. Echinodermaceen, ausgedehnt u. gefunden, daß das Bor als normaler Bestandteil in sehr geringer Mengen in allen Tieren vorkommt. Am meisten Bor findet man bei den Meerbewohnern; andere Tiere, wie die Brachiolelle u. der Blutegel, enthalten dagegen außerordentlich geringe Mengen (1 : 100.00000) dieses Elementes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 732—35. [3/3.\*.]

DÜSTERBEHN.

J. . Burn, *Die Sauerstoffkapazität des Blutes mit Hinblick auf die Hämoglobinkonzentration*. Mit der Ferricyanidmethode und mit der Adsorptionsmethode (Best. des durch völlig reduziertes Blut aufgenommenen O) ausgeführte O-Best. in verschieden stark verd. Blut ließen im Gegensatz zu den Beobachtungen MANTCHOTS keine Abhängigkeit der O-Kapazität des Blutes von der Verdünnung erkennen. (Journ. of Physiol. 45. 482—88. 5/2. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

J. Barcroft und J. H. Burn, *Bestimmung der Konstante des Differentialblutgasapparates mit einer Notiz über die spezifische Sauerstoffkapazität des Blutes*. In dem Differentialblutgasapparat von Barcroft (Journ. of Physiol. 37. 12; C. 1908. II. 830) wird die Konstante auf physikalischem Wege nach den Gasgesetzen berechnet. Um die dadurch bedingten Fehler auszuschließen, ermittelten die Vff. die Konstante des App. durch Entw. eines bekannten Volumens von O<sub>2</sub> im App. aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,2 Vol.-%) und KMnO<sub>4</sub>-Lsg. in  $\frac{1}{100}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die KMnO<sub>4</sub>-Lsg. muß so konz. sein, daß 0,2 ccm genügt, um 1 ccm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> völlig zu zersetzen. Die nach dieser chemischen Methode festgestellte Konstante ist im Mittel 2,66% größer, als die nach der alten physikalischen Methode. Korrigiert man nach diesem Befunde die von PETERS (Journ. of Physiol. 44. 131; C. 1912. II. 725) gefundenen Werte für die O-Kapazität des Hämoglobins, so ergibt sich pro g Fe durchschnittlich 401,8 ccm O<sub>2</sub>, ein Wert, der dem theoretischen 400,8 nahezu gleichkommt. (Journ. of Physiol. 45. 493—97. 5/2. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Edgard Zunz, *Untersuchungen über die chemisch-physikalischen Veränderungen des Blutes im Verlaufe der Anaphylaxie*. Bei Kaninchen, die mittels Hetero- und Protoalbumose vorbehandelt sind, erleidet die D., Refraktionszahl und Oberflächenspannung des Serums keine charakteristischen Veränderungen während des prä-anaphylaktischen Stadiums, des anaphylaktischen Zustandes oder des anaphylaktischen Shocks. Das Gleiche gilt vom Hunde; der mit Ochsen Serum vorbehandelt ist, für das Serum und das defibrinierte Blut; auch der Gefrierpunkt wird nicht verändert. Nach 2-stdg. Verbleiben bei 38—40° zeigen Gemische von Hetero- und Protoalbumose und vom gleichen Serumvol. eines n. und eines mit den erwähnten Proteosen vorbehandelten Kaninchens eine höhere Refraktionszahl als beide ungemischten Bestandteile.

Die Refraktionszahl der Gemische von Denteroalbumose und vom gleichen Serumvol. eines n. und eines mittels der Proteosen vorbehandelten Kaninchens nähert sich gewöhnlich mehr der Refraktionszahl des Serums, als der der Denteroalbumoselsg.; manchmal übersteigt sie sogar die Refraktionszahl des Serums. Die D. und Oberflächenspannung der verschiedenen Serum-Heteroalbumose- u. Serum-Protoalbumosegemische liegen zwischen denen beider Bestandteile des Gemisches, nähern sich aber meistens denen des Serums mehr als denen der zugefügten Proteosenlsg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 47—62. 1/3. 1913. [2/12. 1912.] Brüssel. Therapeut. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

G. Kappeller unter Mitwirkung von R. Barth, A. Gottfried u. E. Sievers, *Über die Lichtbrechung der Tetraseren*. Es sollte über die Erfahrungen mit diesen



Seren (PFYL und TURNAU, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 40. 245; C. 1912. II. 960) bei der Massenkontrolle berichtet werden. Danach kommt den Tetraseren unbedingt der Wert größerer Genauigkeit und Wissenschaftlichkeit und vielseitiger Verwendbarkeit gegenüber dem Chlorcalciumserum zu, das sich bei Massenuntersuchungen durchaus bewährt hat und sich vor jenem durch schnellere Herstellbarkeit auszeichnet. Bei der Herst. der Tetraseren haben sich die von ACKERMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 13. 186; C. 1907. I. 995) angegebenen Probierröhren bewährt, die sich leicht in einem geeigneten Schüttelgestell durchschütteln lassen. Da sich bei 5 Minuten langem Schütteln nicht immer ein brauchbares Serum erzielen ließ, haben Vff. die Schüttelzeit auf 10 Minuten ausgedehnt. Im übrigen bietet die Herst. der Seren bei der gegebenen Vorschrift keine Schwierigkeiten. Bei Unters. von 700 Handelsmilchen und 46 Stallproben lag die Lichtbrechung des Tetraserums I am häufigsten zwischen 41 und 43 Skalenteilen, und es ist der von PFYL und TURNAU (l. c.) gefolgerte Grenzwert von 41,5° bei Sammelmilch, insbesondere bei größerem Viehstande, als zutreffend anzuerkennen. Die Unterschiede zwischen beiden Tetraseren, die nach PFYL und TURNAU (l. c.) 1,5—3° betragen, liegen nach den Beobachtungen der Vff. bei nicht erhitzter Milch im allgemeinen in diesen Grenzen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 25. 285—90. 1/3. [14/1.] Magdeburg. Städt. Nahrungsmittelunters.-Amt.) RÜHLE.

Erich Wöbbecke, *Über die Funktion des Veratrinmuskels bei wechselnder Belastung.* Die an curarisierten, veratrinvergifteten Frosch-Gastrocnemius mit einer zwischen 10 und 200 g variierenden Belastung auf einen einfachen Induktionsreiz eintretenden Kontraktionserscheinungen deuten darauf hin, daß der Skelettmuskel, im Gegensatz zum glatten, aus 2 kontraktilelementen besteht. Bei der Veratrinvergiftung dissoziieren sie, so daß sie nebeneinander erkennbar werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 157—73. 11/2. Göttingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

André Mayer und Georges Schaeffer, *Der Gehalt der Gewebe an nichtflüchtigen Fettsäuren und an Cholesterin, und die mögliche Existenz einer „lipocytischen Konstante“.* Der Umstand, daß der Gehalt der roten Blutkörperchen an nichtflüchtigen Fettsäuren und an Cholesterin für dieselbe Tierart nahezu konstant ist (vgl. S. 33), veranlaßte die Vff. zu untersuchen, ob nicht jedes normale tierische Gewebe durch einen bestimmten Gehalt an diesen Substanzen charakterisiert sei. Die nach den Methoden von KUMAGAWA und WINDAUS ausgeführten Fett- und Cholesterinbestimmungen in verschiedenen Organen (Lunge, Niere, Leber, Pankreas, Muskel, Hoden) verschiedener Tiere (Hund, Kaninchen, Taube, Frosch, Aal) ergab trotz individueller Schwankungen, die zum Teil auf die methodischen Fehler der Fettbestimmung zurückgeführt werden, folgende allgemeine Schlußfolgerungen: Der Fettsäure- und Cholesteringehalt eines Organes derselben Tierart liegt so nahe um einen bestimmten Wert, daß man diesen als physiologische Konstante, *lipocytischer Index*, bezeichnen darf. Die Werte variieren von einer Tierart zur anderen, sie sind höher für die Vögel als für die Säugetiere, noch höher für den Aal. Ebenso charakteristisch wie der lipocytische Index ist das Verhältnis Cholesterin : Fettsäuren, der *lipocytische Koeffizient*. Ordnet man die verschiedenen Organe nach diesem Koeffizienten, so erhält man stets dieselbe Reihenfolge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 487—91. [10/2.\*].) GUGGENHEIM.

Iwawo Matsuo, *Über die Sekretion von Pankreassaft.* Die zur Aufklärung des Mechanismus der Pankreassekretion ausgeführten Verss. vertreten die Ansicht von BAYLISS und STARLING (Journ. of Physiol. 28. 325) gegenüber der Theorie von POBIELSKI (Zentralblatt f. Physiol. 19. 801; C. 1906. II. 775). Sie ergaben XVII 1.



folgende Resultate. Bei der *Darst. des Sekretins* durch Auskochen der Duodenal- und Jejunumschleimhaut ist 0,6%ig. NaCl ebenso wirksam, wie 0,4%ig. HCl. Organische SS. (Milch-, Butter-, Citronen-, Oxal- und Bernsteinsäure), Glucose-, Maltose- und NaOH-Lsgg. ergaben viel weniger aktive Extrakte. In den Extrakten anderer Organe ist kein Sekretin enthalten, ihre Wrkg. bei intravenöser Injektion kann mit der Sekretinwirkung nicht verglichen werden. Injektion von S. in das Duodenum veranlaßt die B. einer chemischen Substanz, die in den Kreislauf übergeht und im Pankreas die Sekretion erregt. Dieser Wirkungsmechanismus ergibt sich aus der Tatsache, daß von 2 Hunden mit verbundenem Gefäßsystem der eine vermehrte Pankreassekretion zeigt, wenn man dem anderen verd. HCl ins Duodenum bringt. Das in das Duodenum secernierte Sekretin kann nicht wieder resorbiert werden, bei subcutaner Einverleibung ist es ohne Wrkg. Die Wrkg. des Sekretins auf den Blutdruck differiert erheblich von der *Vasodilatin*wrkg. Letzteres verursacht deutliche Blutdrucksenkung und geringe Sekretionsvermehrung, während beim Sekretin die Phänomene in umgekehrtem Verhältnis ausgeprägt sind. (Journ. of Physiol. 45. 447—58. 5/2. Kyoto. III. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Hugo Raubitschek**, *Experimentelle Untersuchungen über die W. H. Schultzesche Oxydasreaktion*. Polemisches zu der Arbeit von ARNO KLOPPER (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 11. 467; C. 1912. II. 1673). (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 572. 22/2. Czernowitz.) GUGGENHEIM.

**H. Studel**, *Zur Histochemie der Spermatozoen*. III. Mitteilung. Aus 16,2 g Nucleinsäure aus der Thymusdrüse, gelöst in NaOH zum Natriumsalz, und 10 g Protaminsulfat wurden 18,8 g *neutrales nucleinsaures Protamin* als feines, weißes, staubendes Pulver gewonnen. Das Verhältnis von P : N ist 1 : 3,211. Da frühere Analysen der mit Ä. und A. erschöpften Spermatozooköpfe durch den Vf. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 72. 305; 73. 471; C. 1911. II. 700. 1355) für P : N das Verhältnis 1 : 3,237 ergaben, so liegt ein neutrales Salz von nucleinsaurem Protamin vor. Es ist anzunehmen, daß es im Spermatozookopf (I.) in größeren Molekül-aggregaten vorkommt als im künstlich hergestellten Salz (II.). Die Ammoniaklsg. von I. besitzt ein größeres Quellungsvermögen als diejenige von II. Weiter hinterläßt I. beim Lösen in NaOH einen Rückstand (größtenteils Calciumphosphat), dreht (1 g in 100 ccm 1-n. NaOH) um 0,25° nach links; die Durchfußgeschwindigkeit seiner alkal. Lsg. im OSTWALDSchen Viscosimeter ist 12' 38", nach 8tägigem Stehen 3' 47". II. löst sich klar in NaOH, seine alkal. Lsg. (1 g in 100 ccm 1-n. NaOH gelöst) dreht um 0,25° nach links. Ihre Durchfußgeschwindigkeit ist 2' 25" und bleibt konstant. Die Verbindung zwischen Nucleinsäure und Protamin findet durch die freie Aminogruppe der Arginylgruppe des Protamins statt, wodurch gleichzeitig eine Erklärung des Reaktionsmechanismus der NEUMANNschen Darst. der Nucleinsäure gegeben ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 72—78. 8/1. 1913. [6/12. 1912.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

**F. Cook und M. S. Pembrey**, *Beobachtungen über die Wirkungen von Muskelarbeit auf den Menschen*. Während muskulärer Dyspnoe gibt der *Respirationsquotient* keine genaue Angabe über den Stoffwechsel; denn die heftige Lungenventilation wäscht CO<sub>2</sub> aus. Unmittelbar nach Muskelarbeit enthält die Alveolarluft durchschnittlich 6,52 Vol.-% CO<sub>2</sub> und 14,33% O<sub>2</sub>. Der Respirationsquotient beträgt durchschnittlich 1—0, die Pulszahl bis 180 per Minute. In der Ruhe ergab sich als mittlerer Respirationsquotient 0,90, für CO<sub>2</sub> 5,57 Vol.-%, für O<sub>2</sub> 14,89%, die Pulszahl variierte zwischen 45 und 90 pro Minute. (Journ. of Physiol. 45. 429—46. 5/2. London. GUYS Hospital.) GUGGENHEIM.



**Dionys Fuchs und Nikolaus Róth**, *Über die Wirkung des Adrenalins auf die Atmung*. In Übereinstimmung mit frühen Tierversuchen (vgl. Ztschr. f. experim. Pathol. u. Therap. 10. 187; C. 1912. I. 1480) ergab sich auch in Verss. am Menschen als Wrkg. des Adrenalins eine Vergrößerung des Minutenatomvolumens. Die Frequenz der Atmung blieb jedoch im Gegensatz zu jenen Verss. unverändert. (Ztschr. f. experim. Pathol. u. Therap. 12. 568—71. 22/2. Budapest. III. med. Klinik. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Albert Robin**, *Über die vergleichende mineralische Zusammensetzung carcino-matöser Leber und relativ gesunder Gewebe*. Die mineralische Zus. der carcinoma-tösen Leber zeigt einerseits eine Vermehrung, andererseits eine Verminderung gewisser Bestandteile. Die Vermehrung betrifft P, Na, K, Mg u. Si, die Verminderung Ca und Fe. Diese Verhältnisse sind nicht charakteristisch für Krebsgewebe, auch in der phthisischen Leber zeigt sich ein Mindergehalt an Fe, und ein Mehrgehalt an K. Es scheint, daß der neoplastische Aufbau des Krebsgewebes mehr Na als K verbraucht, während beim Tuberkulosegewebe der K-Verbrauch größer ist als der Na-Verbrauch. Die im Mindergehalt vorhandenen Elemente stellen Schutz-stoffe der Gewebe dar. Die Tatsache, daß das Krebsgewebe für bestimmte Ele-mente ein Fixationsvermögen besitzt eröffnet die Möglichkeit ein anorganisches Prinzip zu finden, welches kraft seiner fixativen Eigenschaften auf die Krebszellen eine modifizierende und vielleicht therapeutische Wrkg. auszuüben vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 334—36. [27/1.\*]) GUGGENHEIM.

**Hugh Maclean und Ida Smedley**, *Die Verwertung verschiedener Zucker durch das normale Herz*. Im künstlich durchbluteten Säugetierherz (Kaninchen, Hund) wird bei 4-stdger Perfusionsdauer sowohl *Glucose*, wie *Mannose* u. *Galaktose* abgebaut. *Lävulose* wird durch das Kaninchenherz nicht verändert, wohl aber durch das Hundeherz. *Xylose*, *Maltose*, *Dioxyaceton* wurden nicht abgebaut. Die Resultate sind im wesentlichen identisch mit denen von NEUKIRCH und RONA (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 285; C. 1912. II. 1982). (Journ. of Physiol. 45. 462—69. 5/2. LISTER-Inst. Biochem. Abteil.) GUGGENHEIM.

**Hugh Maclean und Ida Smedley**, *Das Verhalten des diabetischen Herzens gegen Zucker*. Die Verss. bestätigen im wesentlichen die Beobachtung von KNOWLTON und STARLING (Journ. of Physiol. 45. 146; C. 1912. II. 2122), wonach die verminderte zuckerkonsumierende Kraft des diabetischen Herzens durch Zugabe von *Pankreasextrakt* bisweilen bis zu einem gewissen Grade verbessert werden kann. (Journ. of Physiol. 45. 470—72. 5/2. London. Physiol. Inst. d. Univ. LISTER-Inst.) GUGGENHEIM.

**Ernst Blumenfeldt**, *Beiträge zur Kaliumausscheidung unter normalen und patho-logischen Verhältnissen*. Im Gegensatz zum Gesunden, wo eine sofortige Aus-scheidung der Gesamtmenge des oral zugeführten K (Kaliumacetat) konstatiert werden konnte, zeigten Herz- und Nierenkranke eine Retention, bzw. eine sehr verlang-same Ausscheidung des Kaliums. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 523—28. 22/2. Berlin. 2. Med. Klin. d. Kgl. Charité.) GUGGENHEIM.

**Ernst Durlach**, *Untersuchungen über die Bedeutung des Phosphors in der Nahrung wachsender Hunde*. 6. Mitteilung. (5. Mitt. vgl. ULRICH, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 68. 171; C. 1912. II. 362.) Gleichaltrige wachsende Hunde wurden mit P-amer, Phosphat- und Phosphatid-haltiger Nahrung gefüttert. Der P-Entzug äußerte sich in einer Erkrankung und Gewichtsabnahme der Tiere. Der



*Lecithin-P* scheint dem Phosphat-P überlegen zu sein. Doch bleibt die Möglichkeit offen, daß bei der Lecithinzulage noch andere mit dem Oryzanin (vgl. SUZUKI, SHIMAMURA und ODAKE, Biochem. Ztschr. 43. 89; C. 1912. II. 1675) und den Vitaminen (vgl. FUNK, Journ. of Physiol. 45. 75; C. 1912. II. 1669) in Zusammenhang stehende Substanzen eine Rolle spielen können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 210—50. 10/2. Göttingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Leslaw Wegrzynowski, *Beiträge zur Lehre von der Entstehung der Oxalsäure im tierischen und menschlichen Organismus*. In Übereinstimmung mit früheren Autoren wurde gefunden, daß bei 28-tägiger Verfütterung vollständig oxalsäurefreier Nahrung im Harn ständig Oxalsäure ausgeschieden wurde. Ihre endogene B. im Organismus ist zum Teil aus der aufgenommenen Nahrung, zum Teil aus dem Zerfall der Gewebe selbst während des Hungers anzunehmen. Eiweißkörper haben auf die B. von Oxalsäure keinen Einfluß. Nach Zugabe von Fleisch zu einer aus Kohlenhydraten und Fett bestehenden Nahrung, nach Verfütterung von Gelatine oder Glykokoll, von Kohlenhydraten und Fetten findet eine Vermehrung der Oxalsäureausscheidung statt. Da diese im Verhältnis zu den verfütterten großen Mengen immer nur sehr klein ist, scheint der Organismus nur eine beschränkte Fähigkeit zur Oxalsäurebildung zu besitzen. Speziell Glycerin ist als Oxalsäurebildner im tierischen und menschlichen Organismus anzusprechen. Im übrigen enthalten alle Nahrungsmittel Stoffe, welche zur Oxalsäurebildung beitragen. Diabetes wird nicht regelmäßig von Vermehrung der Oxalsäureausscheidung begleitet, die auch nicht konstant nach Hafermehlverfütterung zu beobachten ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 112—42. 25/1. 1913. [16/12. 1912.] Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

G. Sardemann, *Über die Wirkungen von Adrenalin und Pilocarpin am vegetativen Nervensystem gesunder und kranker Menschen*. Aus 42 Unterss. an gesunden und nervenkranken Menschen ergab sich, daß von Personen die allgemein nervöse oder eine besondere Erregung in einem der vegetativ innervierten Organe darbieten, eine kräftigere Adrenalin- und Pilocarpinreaktion (Blutdruck, Puls und Atmung) zu erzielen ist, als an völlig gesunden Individuen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 501—22. 22/2. Düsseldorf. Med. Klinik d. Akad. f. prakt. Med.) GUGGENHEIM.

W. Heubner und S. Loewe, *Über die zentrallähmende Strychninwirkung*. Nach VERWORN (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER] Physiol. Abt. 1900. 385) ist die Strychninlähmung stets ein durch Erschöpfung herbeigeführter Zustand und nicht auf eine spezifische zentrale *Wrkg. des Strychnins* zurückzuführen. Entgegen dieser Anschauung ergibt sich aus den von den Vf. an Temporarien ausgeführten Verss., welche eine periphere curarinartige Lähmung ausschlossen, die Fähigkeit hoher Strychnindosen, eine spezifische zentrale Lähmung hervorzurufen. Diese steht unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen im Vordergrund u. kombiniert sich in wechselndem Verhältnis mit der erst in 2. Linie ins Spiel tretenden, nicht spezifischen Ermüdungslähmung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 174—209. 11/2. Göttingen. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. v. Benczúr und D. Fuchs, *Über die Wirkung der Radiumemanation auf den respiratorischen Stoffwechsel*. Selbst beträchtliche, die therapeutischen Dosen um mehr als das Hundertfache übersteigende Menge von Radiumemanation können nur eine mäßige Steigerung des respiratorischen Gaswechsels erzeugen. Die im Organismus stattfindenden Verbrennungsprozesse werden nicht beeinflußt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 564—67. 22/2. Budapest. III. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.



A. Loewy, *Das Thorium X in der Biologie und Pathologie*. Bemerkungen zu der Arbeit von PLESCH, KARZAG und KEETMANN, vgl. S. 318. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 573—74. 22/2.) GUGGENHEIM.

A. Sata, *Untersuchungen über die spezifischen Wirkungen des Tuberkuloseserums durch Anaphylatoxinversuche*. Das Anaphylatoxin ist aus Tuberkelbacillen in FRIEDBERGERS Sinne bei Innehaltung gewisser optimaler, quantitativer und zeitlicher Bedingungen leicht herzustellen entweder durch einfache Behandlung der Bacillen mit Komplement, oder durch Vorbehandlung mit n. Pferdeserum, sowie Immunserum. Die Abspaltung eines typisch wirkenden Anaphylatoxins gelingt durch Digerieren von Tuberkelbacillen in gewissen Mengen (Optimum 0,2 g) nach einer Beladung mit dem Immunamboceptor (Tuberkuloseserum) durch Komplement (frisches Meerschweinchenserum). Wenn die Tuberkelbacillen aber bei sonst derselben Bedingung noch stärker beladen werden, so wird das entstandene Gift rasch zum zweiten Abbau geführt (Anaphylatoxinentgiftung), während das Gift noch in voller Wirksamkeit bei den Kontrollverss. besteht, bei welchen die Tuberkelbacillen bei sonst derselben Bedingung nur mit dem n. Pferdeserum beladen werden. Es wurden bestimmte Einflüsse des Immunserums auf diese Giftzerstörung nachgewiesen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 75—83. 1/3. 1913. [17/12. 1912.] Osaka. Pathol.-bakteriol. Inst.) PROSKAUER.

A. Sata, *Untersuchungen über die spezifischen Wirkungen des Tuberkuloseserums durch Mischungsversuche von Tuberkulin und Tuberkuloseserum*. Durch einfache Mischung von Tuberkelgift (Alttuberkulin und Tuberkelbacillenpulver) und Tuberkuloseserum unter gewissen optimalen, quantitativen und zeitlichen Bedingungen läßt sich bei 38° ein Gift in vitro herstellen, das bei gesunden Meerschweinchen die bekannten Tuberkulirkk. hervorzurufen imstande ist. Die dadurch hervorbrachten Rkk. zeichnen sich vor allem durch eine Temperatursteigerung u. einen anaphylaktischen Tod typischer Art aus. Das entstandene Gift wird aber nach weiterem Vorgange wieder zerstört, so daß die Mischung bei gesunden Tieren nicht mehr typisch reagiert. Es handelt sich hier offenbar um eine Giftabspaltung und Giftzerstörung, welche zwei Stufen ein und desselben Abspaltungsvorganges darstellt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 84—98. 1/3. 1913. [18/12. 1912.] Osaka. Pathol.-bakteriol. Inst.) PROSKAUER.

Casimir Funk, *Weitere experimentelle Studien über Beri-Beri*. Die Wirkung einiger Purin- und Pyrimidinderivate. Um einen Anhaltspunkt für die Konstitution des früher (Journ. of Physiol. 45. 75; C. 1912. II. 1669) isolierten *Beri-Beri-Vitamins* zu gewinnen, prüfte Vf. eine Reihe von Purin- und Pyrimidinsubstanzen — Harnsäure, Adenin, Guanin, Hypoxanthin, Xanthin, Paraxanthin, Uracil, Thymin, Allantoin, Hydantoin, Hefe- und Thymusnucleinsäure, Guanosin, Adenosin, Cytidin — auf ihre curativen Eigenschaften an Polyneuritis kranken Tauben. Von diesen hatte Harnsäure, Guanin und Thymin keine Heilwrkg. Die anderen Substanzen hatten eine quantitativ variierende, bisweilen sehr ausgesprochene therapeutische Wrkg. Der Umstand, daß Harnsäure ohne Wrkg. ist, während Allantoin eine günstige Wrkg. zeigt, deutet darauf hin, daß Harnsäure im Organismus der Tauben nicht in Allantoin umgewandelt wird. (Journ. of Physiol. 45. 489—92. 5/2. London. LISTER Inst. Biochem. Abteil.) GUGGENHEIM.



## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Guido Valletti**, *Über einen neuen Nährboden zur sehr raschen Entwicklung des Tuberkelbacillus*. Vorl. Mittlg. Der Nährboden besteht aus gewöhnlichem Bouillonagar und NaCl (ohne Glycerin) unter Zusatz von Kuhmilchserum; letzteres stellt man durch Ansäuern von Milch mit wenigen Tropfen Essigsäure und Aufkochen her. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 68. 239—41. 1/3. Rom. Pädiatr. Klin. d. Univ.)  
PROSKAUER.

**C. Wehmer**, *Berichtigung zu der Mitteilung des Herrn J. Buromsky über Oxalsäurebestimmung*. (Vgl. S. 553.) Es ist nicht richtig, daß die Oxalsäure vom Vf. in Pilzkulturen (Botan. Ztg. 49. 233) durch Glühen des Calciumoxalats aus dem rückständigen CaO bestimmt worden ist; die Best. geschah vielmehr durch Wägung des notorisch reinen Oxalats. Die Behauptung BUROMSKYS, daß das Calciumoxalat völlig unrein gewesen sei, weist Vf. zurück. Das Verf. der Titrierung mit  $\text{KMnO}_4$ , das BUROMSKY empfiehlt, sei dasselbe Verf., was Vf. selbst zur Prüfung unreiner Ca-Oxalatndd. angewandt und genau beschrieben habe. Auch noch andere Einwände werden energisch zurückgewiesen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 31—33. 8/3.)  
PROSKAUER.

**Ed. Moufang**, *Über eine katalytische Wirkung toter Hefezellen auf die Gärung*. Während reines Hefewasser die Tätigkeit der Hefe nicht beeinflusst, üben nach den teilweise mit Otto Bürger zusammen ausgeführten Unterss. des Vfs. durch Kochen abgetötete und vollständig ausgewaschene Hefezellen einen beträchtlichen Einfluß auf die Tätigkeit der Hefe aus, und zwar erweisen sich bei höherer Temp. vorbehandelte Hefezellen als aktiver. Auch bei Wiederverwendung derselben toten Hefezellen macht sich der Einfluß geltend, und zwar in folgender Weise: Die Gärgeschwindigkeit läßt sich schon durch relativ geringe Zusätze an toten Hefezellen bis 50% und mehr steigern. Durch tote Hefezellen wird besonders die Tätigkeit der eiweißspaltenden Enzyme begünstigt, die Kälteempfindlichkeit der Biere vermindert, Bruch und Glanzfeinheit erhöht und die Farbe selbst dunkler Würzen erheblich reduziert. Diese Wrkkg. toter Hefezellen sind eine Funktion der Temp. und treten bei 15—25° energischer auf als bei 5—10°. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von BUCHNER, EULER oder YOUNG und HARDEN über Zymasewrk., bei denen mit einem Zellsaft lebender Hefe, also mit Lsgg. gearbeitet wurde, werden die vom Vf. beobachteten Erscheinungen allein durch Ggw. reiner und abgetöteter Hefezellen bewirkt. Er ist geneigt, hier eine Emanationswrkg. der toten Hefezelle anzunehmen. (Wehschr. f. Brauerei 30. 113—16. 22/2. Kirn a. d. Nahe. Brauerei ANDRES.)  
KEMPE.

**Em. Bourquelot und J. Coirre**, *Neue Beiträge zur Umkehrbarkeit der Gärwirkung des Emulsins*. (Vgl. BOURQUELOT u. BRIDEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 321; C. 1912. II. 1283.) Vff. haben 0,2, bzw. 0,4 g Emulsin bei 30° auf Lsgg. von 1 g Glucose in 100 cem A. von verschiedener Stärke einwirken lassen und festgestellt, daß die Emulsinmenge auf den Gleichgewichtszustand zwischen der synthetisierenden und hydrolysierenden Wrkg. des Emulsins ohne Einfluß ist. Die größere Emulsinmenge bewirkt lediglich im Anfang eine Beschleunigung der Rk., die im weiteren Verlauf derselben sich verlangsamt und sodann mit der durch die geringere Emulsinmenge bewirkten Reaktionsgeschwindigkeit zusammenfällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 643—46. [24/2.\*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 236 bis 240. 1/3.)  
DÜSTERBEHN.



**Loreto Mazzetti**, *Beitrag zum Studium des Stoffwechsels der Cholera-vibrionen*. Die Cholera-vibrionen erzeugen in einfachem peptonhaltigem W. Nitrite bis zu 0,01 g in 100 cem innerhalb 48 Stdn. Da die Menge der produzierten  $N_2O_5$  viel größer ist, als die Menge, die von der Reduktion der Nitrate herrühren könnte, welche als Verunreinigung im Peptonwasser vorhanden sind, so muß man noch eine andere Quelle zu ihrer B., vielleicht die Zers. der organischen Subst. annehmen. Die B. von  $N_2O_5$  wird durch die Ggw. von Nitraten im Nährboden sehr begünstigt; ihre Menge ist unabhängig von dem Gehalt der Lsg. an  $N_2O_5$  und ließ sich in den Grenzen von 0,25—1% nachweisen. Die gebildeten Nitrite nehmen, wenn ein Wert erreicht ist, der sich bei den Verss. konstant hielt, in der Folge bei der weiteren Entw. des Keimes nicht zu. Die Menge der in einer Kultur produzierten Nitrite, welche Nitrate in größeren Verhältnissen als zu 1% enthält, ist umgekehrt proportional der Menge  $N_2O_5$ , die dem Nährboden zugesetzt ist, was wahrscheinlich auf die behinderte Entw. zurückzuführen ist. Die B. von  $N_2O_5$  ist viel größer, wenn  $N_2O_5$  den schon entwickelten Kulturen zugesetzt wird. Die Anbequemung in einem  $N_2O_5$ -haltigen Nährboden beeinflußt nicht merklich die reduzierende Wirksamkeit des Vibrio; der vor kurzer Zeit aus dem Menschen isolierte Vibrio vermag sehr stark  $N_2O_5$  zu  $N_2O_3$  zu reduzieren, jedoch verringert sich das Reduktionsvermögen, wenn der Keim saprophytisch lebt u. umso stärker, je größere Mengen von  $N_2O_5$  anwesend sind.

In Nährböden, die aus peptonhaltigem W. u. Nitriten bestehen, geht ebenfalls  $N_2O_5$ -Vermehrung vor sich, und zwar proportional zu den Nitriten, die vorher dem Nährböden zugefügt waren; diese  $N_2O_5$  rührt wahrscheinlich von dem im angewandten Nitrit vorhandenem Nitrat her. Jedoch hört die B. von  $N_2O_5$  auf, wenn die Menge von  $N_2O_5$ , die im Nährboden enthalten ist, gewisse Grenzen erreicht, wenn auch die Entw. des Keimes und der Nachweis anderer, von der biologischen Wrkg. des Vibrio herrührender Stoffwechselfrodd. noch möglich ist. Die Produktion von  $N_2O_5$  in Nährböden, welche  $N_2O_5$  und  $N_2O_3$  enthalten, ist umgekehrt proportional, in den schon oben erwähnten Grenzen, zu der Menge derjenigen Nitrite, die in dem Nährboden schon präexistieren. Die Gesamtmenge dieser Nitrite übersteigt niemals beträchtlich die höchste Grenze von  $N_2O_3$ , der nur  $N_2O_5$  enthaltenden Nährböden.

Was die *Indolbildung* anlangt, so erscheint diese schon nach 6 Stdn. in den Kulturen in nur Pepton enthaltendem W., erreicht ihr Maximum nach ca. 42 Stdn., also früher, als die größte Menge von  $N_2O_3$  erreicht wird, die der Vibrio zu erzeugen fähig ist. Die Indolrk. in den Kulturen, die sich in Nitratnährböden entwickelt haben, bekundet sich nur dann, wenn die zum Peptonwasser hinzugesetzte  $N_2O_5$ -Menge weniger als 0,4% beträgt u. ist am stärksten bei 0,01%. Man erhält niemals eine Indolrk. in  $N_2O_5$ -haltigen Nährböden, wenn in diesem mehr als 0,25%  $N_2O_5$  vorhanden ist. Der Zusatz von  $N_2O_5$  zu den Kulturen in Peptonwasser, in denen die Indolrk. stattgefunden hatte, hemmt und verdeckt sie niemals in beträchtlicher Weise; dagegen bewirkt Nitritzusatz eine Hemmung der Rk., sobald dieser stattfindet zu einer Zeit, wo die Rk. sich noch nicht kundgegeben hat; war letzteres der Fall, so verschwindet die Rk. wieder. In dem Destillat der Kulturen in nur Pepton enthaltender Lsg., sowie bei Ggw. von  $N_2O_5$  und  $N_2O_3$  tritt die Indolrk. schon bei Zusatz von  $H_2SO_4$  ein; die GRIESSsche Rk. bekundet keineswegs die Ggw. von  $N_2O_5$  in dem Destillat, welches aus nur Pepton enthaltender wss. Lsg. gewonnen wird, wenn auch die Cholera-rotk. bei ausschließlichem Zusatz von  $H_2SO_4$  stattfindet.

Die Indolbildung seitens der Cholera-vibrionen ist unabhängig von dem Reduktionsvermögen der  $N_2O_5$ , weil sie, auch in Ggw. einer großen Menge von  $N_2O_5$  und  $N_2O_3$ , selbst wenn sie nicht fähig sind,  $N_2O_5$  zu reduzieren, die Eigenschaft



der B. von Indol bewahren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 68. 129—45. 1/3. Neapel. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Constantino Gorini, *Über einen fadenziehenden Milchsäurebacillus. Bacillus casei filans.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 1—3. 8/3. Mailand. Bakter. Lab. der Kgl. landw. Hochschule. — C. 1912. II. 1985.) PROSKAUER.

Albert Berthelot, *Untersuchungen über den als Indolerzeuger geltenden Proteus vulgaris.* Die vom Vf. mit 57 verschiedenen Rassen von *Proteus vulgaris* Hauser angestellten Kulturverss. haben ergeben, daß alle diese Mikroben befähigt sind, das Tryptophan anzugreifen und auf Kosten dieser Aminosäure mindestens Indol-3-essigsäure zu bilden. Eine besondere Art *Proteus anindologenes* existiert nicht; man kann vielmehr jede Mikrobe als *Proteus vulgaris* Hauser bezeichnen, welche außer den übrigen Eigenschaften dieser Art die Fähigkeit besitzt, in einem geeigneten Nährmedium Indol, oder Indolessigsäure, oder ein Gemisch beider Körper zu bilden. Die Wrkg. des *Proteus vulgaris* Hauser schwankt nicht nur mit der Rasse, sondern es ist nicht einmal möglich, eine bestimmte Rasse auf Grund der Ggw. oder Abwesenheit von Indol im Kulturmedium von anderen Rassen zu unterscheiden. (C. r. d. l'Acad. 156. 641—43. [24/2.\*]) DÜSTERBEHN.

Adolf Ambrož, *Denitrobacterium thermophilum spec. nova, ein Beitrag zur Biologie der thermophilen Bakterien.* Vf. züchtete aus Boden in der BEIJERINCKschen Mannitnährlsg. einen Bacillus mit großen Sporen, dessen morphologisches u. kulturelles Verhalten er eingehend beschreibt. Das Denitrobakterium ist fakultativ anaerob und strikt thermophil. Nach der LIPMANSchen Terminologie müßte man dem Bakterium, da es aus Nitraten und Nitriten freien N zu entwickeln vermag, die Bezeichnung *Deazotonitranitriazobakterium thermophilum* beilegen. Vf. bestimmte den N-Verlust im N-haltigen Medium, in dem der Mikrobe seine Lebensaktion entwickelt hat. Das Bakterium vergärt im geeigneten Nährmedium  $\frac{1}{2}\%$ ige  $\text{KNO}_3$ -Lsg. vollkommen. Unter den entwickelten Gasen befanden sich  $\text{NO}_2$  und andere Stickoxyde sowie O; das Bakterium scheint auch aus anderen N-haltigen Prodd. der Bouillon N frei zu machen. Es scheint daher, daß die thermophile Denitrifikation bei Benutzung von Bouillon als Nährsubstrat sich nicht bloß auf die Nitratreduktion beschränkt, sondern daß gleichzeitig Zers. in der Bouillon selbst stattfinden. Nach dieser Richtung setzt Vf. seine Verss. fort. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 37. 3—16. 8/3. 1913. [23/2.\* 1912]. Prag. Bakter. Inst. d. K. K. böhm. techn. Hochschule.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Bierast und A. J. M. Lamers, *Phobrol im Laboratoriumsversuch und in der Praxis.* Phobrol ist die 50%ige Lsg. des Chlor-m-kresols in ricinolsaurem Kalium; es wird von der Fabrik parfümiert in den Handel gebracht. Phobrol ist in W. l.; die mit Leitungswasser bereiteten Lsgg. sind milchig getrübt. Eine 1%ige Lsg. mit einem Gehalt von 0,5% Chlor-m-kresol tötet Typhus- u. Diphtheriekeime in 2 Min., Staphylokokken in 3 Min. ab, wogegen eine 2%ige. Lysolsg. (1% Kresol enthaltend) die erstgenannten Keime in 5 Min., letztere in 10 Min. vernichtete, und 1%ige Carbollsg. erst in 60 Min., bzw. 90 Min. wirksam war. A. als Verdünnungsmittel erhöht nicht die keimtötende Kraft des Phobrols. Die entwicklungshemmende Kraft für Diphtherie- und Typhuskeime liegt bei einer Verdünnung von 1:22000, für Staphylokokken bei 1:18000. Im eiweißhaltigen Auswurf werden Tuberkel-



bacillen durch die 10%ige Phobrollsg. nach 10-stdg. Einw. getötet, was durch eine 10%ige Lysollsg. nicht erreicht wird. Das Präparat besitzt eine relativ geringe Giftigkeit bei subcutaner Verabfolgung, eine Eigenschaft, die auch bei oraler Darreichung beobachtet wurde. Zur Händedesinfektion eignet sich eine Lsg. in 70%ig. A.

Bei Verss. in der Klinik entsprach das Phobrol allen Anforderungen eines modernen Desinfektionsmittel in jeder Weise; es übertrifft in der Gesamtheit seiner Vorzüge alle bisherigen Präparate, mit denen es in Konkurrenz tritt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 68. 207—26. 1/3. Halle a. S. Hyg. Inst. u. Frauenklin. d. Univ.)  
PROSKAUER.

G. Biró, *Beiträge zur Zusammensetzung der Schafmilch.* (Vgl. S. 320.) Angaben von Mittelwerten aus zahlreichen Analysen nach Monaten zusammengefaßt (April bis August). Die fünf Mittel schwankten für:

D. der Milch	von 1,0364 bis 1,0374	Fett . . . . .	von 6,34% bis 9,02%
D. des Serums	von 1,0327 bis 1,0338	Asche . . . . .	von 0,77% bis 0,82%
Trockensubstanz	von 17,57% bis 20,63%		

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 292—93. 1/3. [9/1.] Kecskemét. Chem. Unters.-Stat. der Stadt.)  
RÜHLE.

J. Stern, *Untersuchung von Mosten des Jahres 1912 aus den Weinbaugebieten der Nahe und des Glans (Kreise Kreuznach und Meisenheim), des Reintals unterhalb des Rheingaus, des Rheingaus, der Lahn und des Rheins und Mainz.* Mostgewichte und Säure von 427 Weißmosten und 7 Rotmosten, und zwar des Amtes (Kreise Kreuznach, Meisenheim und St. Goar) mit 239 und aus dem Regierungsbezirke Wiesbaden mit 195 Mosten. Es schwankten im Bezirke:

des Amtes		Wiesbaden	
Mostgewicht	von 27,0° bei 10,27°/100 S.	Mostgewicht	von 38,1° bei 11,25°/100 S.
(° ÖCHSLE)	bis 99,2° „ 11,20°/100 S.	(° ÖCHSLE)	bis 92,5° „ 10,72°/100 S.
Säure	von 7,35°/100 „ 82,5° ÖCHSLE	Säure	von 8,55°/100 „ 82,0° ÖCHSLE
	bis 24,97°/100 „ 46,0° „		bis 24,0°/100 „ 48,0° „

(Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 290—92. 1/3. [3/2.] Kreuznach. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Amt des Kreises.)  
RÜHLE.

E. Feder, *Ein Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung des Eierkognaks unter besonderer Berücksichtigung seines Alkoholgehaltes.* Es sind zunächst zweckmäßig folgende Werte zu ermitteln: Extrakt, Zucker (gewichtsanalytisch), A. und Eidotter (aus Lecithinphosphorsäure). Beträgt das Doppelte des berechneten „Nichtzuckers“ nicht wesentlich mehr (etwa 3% und mehr) als die Eidottersubstanz, so kann eine Unters. auf die Ggw. von Ersatzstoffen für Eigelb unterbleiben. Aus den Analysenzahlen läßt sich, wie gezeigt wird, der Gehalt an A. in dem zur Herst. verwandten Kognak berechnen; dabei hat sich ergeben, daß der Eierkognak des Handels sehr oft mit einem so hohen Wasserzusatz versehen wird, daß sich für den Gehalt des Kognaks an A. ein geringerer Wert berechnet, als ihn das Weingesetz vorschreibt (38 Raum-%). Die „Leitsätze, betreffend die Beurteilung der Trinkbranntweine“ (vgl. JUCKENACK, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 64; C. 1912. II. 964) bleiben mit ihrer Forderung von mindestens 18 Raum-% hinter den Ansprüchen zurück, die auf Grund der bestehenden gesetzlichen Vorschriften an unverfälschte Eierkognaks zu stellen sind. Der zu berechnende Gehalt des angewandten Kognaks an A. sollte nicht unter 38 Raum-%



sinken, und es sollte hiernach die Alkoholstärke von Eierkognak eingestellt werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 25. 277—85. 1/3. [19/1.] Aachen. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

A. Reinsch, unter Mitwirkung von Fr. Bolm, *Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1912.* (Vgl. REINSCH, Sep.; C. 1912. I. 1130.) In Hackfleisch wurden gefunden Seethsches Hacksalz, sowie die Hacksalze Alva (Na-Phosphat, Na-Benzoeat, Tonerdeacetat), Gelo (Na-Phosphat und -Benzoeat) und Hackdamit (54%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 21% Na-Phosphat, 5% Na-Benzoeat, ferner Zucker und Salpeter). Ein Käse (2 Proben) gab eine deutliche Rk. auf Sesamöl, bei einem Fettgehalte von nur 2,1 und 1,6%. Ein Zusatz von Margarine erschien danach ausgeschlossen; Nachforschungen ergaben, daß die Käsemasse in viereckige Blechformen gegossen worden war, deren Wände, um das Ankleben der M. zu verhüten, mit Sesamöl ausgestrichen worden waren. 2 Proben Labquarg bestanden aus (%): W. 59,82, 56,54; Fett 1,16, 0,93; Asche 3,27, 3,45; CaO in der Asche 45,3, 41,2. Paniermehle bestanden aus Mais, mit zum Teil deformierten Körnern, sowie wenig Weizen und waren mit Teerfarbstoff gelb bis gelbrot gefärbt. Aus Zwieback hergestellte Paniermehle heißen in Altona „Zwiebackmehl“; sie sind für gewöhnlich nicht gefärbt und haben eine rötlichbraune Farbe. Das Jahresmittel für den Keimgehalt des Leitungswassers war 4 Keime in 1 ccm; er schwankte (täglich bestimmt) im Monatsmittel von 2,3 (August) bis 15,2 (Februar) Keime in 1 ccm W. Der O-Gehalt des Leitungswassers (wöchentlich bestimmt) schwankte von 0 (Juni bis August bei 8 von 13 Bestat.) bis 8,3 (Dezember) mg in 1 l, die Temp. (täglich bestimmt) von 2° (1/2) bis 19,3° (30/7.), der Permanganatverbrauch (wöchentlich bestimmt) von 19,0 (26/4.) bis 31,0 (7/2.) mg für 1 l, der Chlorgehalt (täglich bestimmt) von 81,6 (November) bis 290,8 (Januar) mg in 1 Liter. Das Leitungswasser enthielt im Jahre 1912 mg in 1 l (12 Analysen, jeden Monat eine): Gesamttrückstand 327,6—800,0, Glühverlust 73,2—147,0, Chlor 83,4—258,8, Schwefelsäure ( $\text{SO}_2$ ) 35,2—79,6, Salpetersäure vorhanden, salpetrige S. 0,  $\text{SiO}_2$  1,1 bis 8,0,  $\text{NH}_3$  0, CaO 40,3—93,0, MgO 16,7—43,9, Permanganatverbrauch (mg in 1 l) 21,0—30,3, Härtegrade, berechnet 7,2—15,5. (Sep. vom Vf. 38 Seiten. Februar.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

W. J Goss, *Eine neue Methode zur Gewinnung des Antigens für die Wassermannsche Reaktion.* Glycerinextrakt aus syphilitischer Leber ist ein geeignetes Antigen für die WASSERMANNsche Rk. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 17. 99—101. 1/3. 1913. [19/12. 1912.] St. Petersburg. Pathol.-anatom. Abt. d. Inst. f. experim. Medizin.) PROSKAUER.

A. Desmoulière, *Das Antigen in der Wassermannschen Reaktion.* Zur Herstellung eines künstlichen Antigens für die Wassermannsche Rk. (vgl. S. 122 u. 323) verwendet Vf. folgende Agenzien: 1 g Cholesterin, 10 ccm einer 0,5%ig. alkoh. Lsg. einer Natronseife, A. absol. bis zum Vol. von 100 ccm. Für die Rk. werden 0,1—0,3 ccm dieses Reagens verwendet. Für die Ausführung der Rk. selbst empfiehlt Vf., das Antigen bei 15° und nicht bei 0° aufzubewahren, sowie die Verdünnung mit physiologischer NaCl-Lsg. von ca. 20° auszuführen. Der Komplementgehalt des Meerschweinchenserums soll vorher titriert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 338—40. [27/1.\*]) GUGGENHEIM.

L. Tribondeau, *Verwendung von Pflanzenextrakten in der Wassermannschen Reaktion.* Der Umstand, daß gewisse Mehlarthen (Hafer, Linse, Erbse etc.) gleich



wie tierische Organextrakte einen ziemlich großen Gehalt an Lipoiden u. Cholesterin aufweisen, gibt die Möglichkeit, aus ihnen ein Reagens zu gewinnen, welches in Ggw. von syphilitischem Serum zur Komplementablenkung nach WASSERMANN verwendet werden kann. Das beste Reagens resultiert bei der Extraktion von Erbsenmehl mit Aceton. Zur Entfernung unwirksamer Ballaststoffe empfiehlt sich, das Mehl vorher mit Ä. zu erschöpfen. Die Wirksamkeit eines Extraktes wird durch den Aktivitätskoeffizienten  $\frac{\text{Größte verwendbare Dosis}}{\text{Geringste ablenkende Dosis}}$  angezeigt. Die zu verwendende Dosis soll so groß sein, daß bei der Rk. keine störende Trübung auftritt. Da die pflanzlichen Extrakte weder hämolytisch, noch antikomplementär sind und eine hohe und ziemlich konstante Aktivität besitzen, ist ihre Verwendung an Stelle der tierischen Extrakte angebracht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 340 bis 342. [27/1.\*]) GUGGENHEIM.

G. G. Wilenko, *Über die Ursache des Adrenalindiabetes*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Zuckerverbrauch des überlebenden Herzens, der am normalen Organ 2,2—2,8 mg pro g und pro Stunde beträgt, steigt bei Zusatz von Adrenalin zur Durchströmungsflüssigkeit auf 4,3 mg. Vorgängige Adrenalinvergiftung setzt den Zuckerverbrauch auf 0,5—1,2 mg herab. Damit ist bewiesen, daß die Ursache des *Adrenalindiabetes* eine primäre Störung des Zuckerverbrauchs ist. (Zentralblatt f. Physiol. 26. 1059—60. 25/1. 1913. [25/12. 1912.]; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 261—63. Graz. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Bierry und Lucie Fandard, *Adrenalin und Glucämie*. Während die nach Injektion von *Adrenalin* eintretende Vermehrung des freien Zuckers nach 3—4 Stdn. ihr Maximum erreicht, zeigt der gebundene Zucker, der erst bei 120° im Autoklaven abspaltbar ist, einen viel langsameren über 8 Stdn. sich ausdehnenden Anstieg. Dieses differente Verhalten von freiem und gebundenem *Blutzucker* gibt eine Erklärung für den mangelnden Parallelismus zwischen Hyperglucämie u. Glucosurie, indem scheinbar nur der Anteil des mobilisierten Zuckers durch die Niere ausgeschieden wird, welcher durch die Elemente des Blutes nicht in gebundenem Zustand übergeführt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 480—82. [10/2.\*]) GUGGENHEIM.

Leo Zorn, *Beiträge zur Pharmakologie der Mischnarkose. II. Kombination der Lokalanaesthetica*. (I. Mitt. vgl. KOCHMANN, S. 1222.) Nimmt man als Maß für die anästhesierende Kraft diejenige Konzentration des Anästheticums, die nach 30 Min. langer Einwrkg. den N. ischiadicus für den elektrischen Reiz eben leitungsunfähig macht, so ordnen sich die gebräuchlichen Anästhetica ihrer Wirkungsstärke nach in folgende Reihe: Cocain, Tropicocain, Novocain, Stovain, Alypin, Eucain. K-Salze zeigen eine starke anästhesierende Kraft, während Na-, NH<sub>4</sub>- u. Mg-Salze in isotonischen Lsgg. keine Anästhesie hervorriefen. Bei den Kombinationen von Cocain + Novocain, Cocain + Stovain, Cocain + Alypin, Cocain + Eucain, Cocain + Tropicocain, Novocain + Stovain, Novocain + Alypin, Novocain + Eucain, Novocain + Tropicocain, Stovain + Alypin, Stovain + Eucain, Stovain + Tropicocain, Alypin + Eucain, Alypin + Tropicocain, Eucain + Tropicocain, Cocain + Antipyrin, Cocain + KNO<sub>3</sub>, Novocain + KCl, Novocain + KNO<sub>3</sub>, konnte nur Addition der anästhesierenden Wrkg. nachgewiesen werden. Potenzierung zeigten die Kombinationen Cocain + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cocain + KCl, Novocain + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Resultate widersprechen einer allgemeinen Anwendbarkeit des BÜRGI-Schen Gesetzes. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 529—48. 22/2. Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.



**Fr. Rolly und Fr. Oppermann**, *Das Verhalten des Blutzuckers bei Gesunden und Kranken*. VI. Mitteilung. *Der Blutzuckergehalt bei Anämie, Leber-, Darm- und anderen Erkrankungen des Menschen*. (Vgl. S. 1053.) Das Ergebnis der Verss. ist folgendermaßen zusammengefaßt: Bei Anämien stärkeren Grades ist der *Blutzuckergehalt* meist erhöht, während bei den leichteren normale oder an der oberen Grenze des Normalen befindliche Blutzuckerwerte gefunden werden. Ebenso lassen sich bei *BASEDOWschen* Erkrankungen nur in schwereren Fällen erhöhte Blutzuckerwerte feststellen. Bei der *ADDISONschen* Krankheit ist der Blutzuckergehalt entweder normal oder abnorm vermindert, letzteres scheinbar dann, wenn die Krankheit schwer und eine Wrkg. infektiöser oder toxischer Momente nicht beteiligt ist. Bei *Eklampsie* und *Skorbut* wurden erhöhte Blutzuckerwerte gefunden, die zum Teil wohl durch ein toxisches Agens bewirkt waren. Ebenso wurde eine Erhöhung des Blutzuckerhaltes bei *Myasthenie* und *Gangrän* festgestellt. Bei *Lebererkrankungen* u. *Magendarmerkrankungen* kommt es nur dann zu einer Vermehrung des Blutzuckers, wenn toxische Momente mitwirken. (Biochem. Ztschr. 48. 471—79. 28/2. [17/1.] Leipzig. Mediz. Klinik.) RIESSER.

### Pharmazeutische Chemie.

**F. König**, *Über Sabadillsamenpulver*. Von 10 Proben dieses Pulvers die nach der im Jahresbericht von *CAESAR & LORETZ* 1912 angegebenen Vorschrift untersucht wurden, enthielt nur eine unter 2%, nämlich 1,286% Alkaloid, während 2 Proben nahezu 3% und die übrigen über 3% Alkaloid aufwiesen. (Apoth.-Ztg. 28. 174. 5/3. Aschendorf a. d. Ems.) DÜSTERBEHN.

**B. Richter**, *Über die Prüfung von Hexamethylen tetramin und Formaldehyd solutus nach dem D. A.-B. V.* 1. Hexamethylen tetramin. Vf. schlägt folgende Fassung der Reinheitsprüfung vor: Die wss. Lsg. (1 + 19) darf weder durch H<sub>2</sub>S-Wasser (Schmermetallsalze), noch nach Zusatz einiger Tropfen HNO<sub>3</sub> durch Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. (Schwefelsäure) verändert werden. — 2. Formaldehyd solutus. Bei der Gehaltsbest. ist es vorteilhaft, 30 g Formaldehydlsg. auf 100 ccm zu verdünnen und von dieser Lsg. 10 ccm = 3,0 g in Arbeit zu nehmen. Das Abpipettieren von 3 ccm des Originalpräparates enthält wegen der durch mehr oder minder großen Gehalt an Methylalkohol bedingten Schwankungen eine große Fehlerquelle. (Pharmaz. Ztg. 58. 189—90. 5/3. Groß-Schweidnitz i. Sa.) GRIMME.

**Conrad Amberger**, *Kolloide und ihre praktische Verwertung*. Ein zusammenfassender Bericht über das Wesen und den heutigen Stand der Kolloidchemie, sowie über die Anwendung von Kolloiden in Pharmazie und Technik. (Pharmaz. Ztg. 58. 188—89. 5/3. Erlangen.) GRIMME.

**Henry G. Greenish und Dorothy J. Bartlett**, *Gepulverte Süßholzwurzel und Sennesblätter des Handels*. Zur Best. des Extraktgehaltes wurden 5 g gepulverte Süßholzwurzel 24 Stdn. mit 100 ccm Chloroformwasser ausgezogen und 20 ccm des klaren Filtrats in einer Nickelschale abgedampft u. bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Asche wurde in der bei 100° getrockneten Droge bestimmt. Die Unters. von 9 Proben garantiert echter Wurzel verschiedener Herkunft ergab so an Extrakt 24,1—38,3%, an Asche 3,5—7,8%. Die Vf. fordern die Best., daß gute Ware mindestens 20% Extrakt u. höchstens 6% Asche haben soll. In dieser Richtung analysierte 32 Proben von Süßholzwurzelpulver zeigten, daß diese Forderung gut innegehalten werden kann. Wurden die Grenzwerte überschritten, so zeigte die



mrk. Unters. stets grobe Verfälschungen. Für gepulverte Sennesblätter wird gefordert, daß die bei 105° getrocknete Ware nicht mehr als 13% Asche enthalten soll. Auch hier dienen als Beleg Analysen von 20 Proben aus dem Handel. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 365—66. 15/3.) GRIMME.

O. Anselmino, *Der Arzneimittelverkehr des Jahres 1912*. Von den vom Vf. besprochenen neuen Arzneimitteln sind folgende in C. noch nicht a. a. O. erwähnt worden. — *Tylcasin* ist eine andere Bezeichnung für das Ca-Salz der Acetylsalicylsäure. — *Neu-Bornyval* ist der Isovalerylglykolsäurebornylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ , erhalten aus Chloressigsäurebornylester und baldriansauren Salzen; ist beständig gegen SS. und wird erst im Darm gespalten. — *Sedobrol-Roche* ist eine neue Form der Darreichung von Bromsalz, nämlich NaBr in Verb. mit Bouillonwürfeln. — *Secapitrin* ist ein Präparat, welches eine Vereinigung der Wrkkg. von Secale und Hypophysenextrakt anstrebt. — *Ameisine* ist ameisensaure Tonerde. — *Skiargan* ist eine hochkonzentrierte Kollargollsg. — *Gonovaccine* nach Dr. REITER ist eine polyvalente Gonokokkenvaccine, die in 1 ccm 50—100 Millionen Gonokokken enthält. — *Baradiol* u. *Basurön* sind Schwespatpräparate für Röntgenzwecke. — *Basacidon* ist ein Rhodansalze enthaltendes, gegen Caries empfohlenes Präparat. — *Polylactol* ist ein Lactagogum, welches außer Eisensomatose noch Maltose u. Galaktose enthält. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 52—87. [6/2\*] Berlin; Pharmaz. Ztg. 58. 198—99. 8/3.) DÜSTERBEHN.

G. Pohl, *Gelodurat „Pohl“ mit Theobrominnatriumsalicylat und Digitalis*. Erwiderung auf die Publikation von C. MANNICH u. L. SCHWEDES, S. 1054. (Apoth.-Ztg. 28. 166. 1/3. Schönbaum.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

H. Ungemach, *Über die Symmetrie des Caledonits und das Vorkommen seiner Krystalle in Neu-Caledonien*. Vf. bestimmte das Achsenverhältnis zu 0,919 : 1 : 2,8228 und macht ausführliche kristallographische Angaben über die kleinen auf Bleiglanz sitzenden Krystalle. (Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 553—60. Dez. 1912.) ETZOLD.

H. B. North, *Pseudomorphosen von Limonit nach Markasit*. Die Krystallform gut zeigende Pseudomorphosen von Limonit nach Markasit sind selten. Vf. beschreibt solche, welche in Richland County, Wisconsin, auf den Gipfeln mehrerer Hügel direkt an der Oberfläche oder bis fußtief in einem von Sand überlagerten Ton gefunden werden und über zollgroße, schöne Krystalle zeigen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 270—72. März. RUTGERS College. New Brunswick.) ETZOLD.

Georges Friedel, *Synthese von Kalinephelin*. Bei der Synthese auf nassem Wege erhielten CH. und G. FRIEDEL (Bull. Soc. franç. Minéral 1890. 129) nur Nepheline, in denen Na wesentlich vor K vorherrschte, dagegen bekam DUBOIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 115. 56) aus dem Schmelzfluß einen rhombischen Kalinephelin, so daß für den hexagonalen Nephelin auf eine obere Grenze des möglichen Kaligehaltes geschlossen werden mußte. Nun stimmt der natürliche *Kaliophililit* optisch mit dem Nephelin überein, hat die Zus. eines Kalinephelins, ist jedoch nicht meßbar; es war also von weiteren synthetischen Verss. Aufklärung über das Krystallsystem des Kaliophililit und auch über die Zus. der Nepheline zu erwarten, welche letztere besonders nach RAMMELSBURG (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1892. 543) und MOROZEVICZ (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 958;



C. 1908. I. 1084) keine einfache sein soll. Vf. brachte 4 g eines 9,3% K<sub>2</sub>O und 0,3% Na<sub>2</sub>O enthaltenden, fein verteilten Muskovits und 22–25 ccm reiner KOH-Lsg. (mit 0,177 g KOH im ccm) in ein mit Kupfer ausgekleidetes Stahlrohr und erhielt dasselbe 40–45 Stunden auf 510 oder 600°. Hierbei ging, wie nebenbei bemerkt sei, Kupfer in Lsg., schied sich aber in denselben Formen wie das natürliche gediegene Kupfer wieder aus und war teilweise in den erhaltenen Krystallen eingeschlossen. Bei genügend langer Erbitzung war der Glimmer vollständig verschwunden, an seiner Stelle fand sich ein Nephelin in kurzen Säulen oder nach der Basis abgeplatteten Tafeln, ferner etwas Chlorit und mesotypähnliche Nadeln. Der Nephelin ließ sich isolieren, enthielt Kupfereinschlüsse, glich kystallographisch und optisch vollständig dem natürlichen, hatte aber die untenstehende Zus., war also fast reiner Kalinephelin oder Kaliophilit, der sich vom natürlichen nur durch den höheren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt unterschied. Es ergibt sich also, daß das Silikat 2SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O nicht nur, wie DUBOIN behauptete, rhombisch, sondern auch hexagonal kristallisiert und zwar unter denselben Bedingungen wie der natürliche Nephelin. Mit diesem künstlichen Silikat ist der Kaliophilit zu identifizieren. Bedingung für die B. des Kalinephelins ist starkes Zurücktreten des Na<sub>2</sub>O, denn schon bei 2Na<sub>2</sub>O auf 100K<sub>2</sub>O resultiert ein Natronnephelin. Hieraus erklärt sich, warum in fast allen natürlichen Nephelinen das Na<sub>2</sub>O vorwiegt.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Summe
37,2	26,2	6,6	29,6	0,9	100,5

(Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 471–80. Dezember 1912.)

ETZOLD.

Mil. Z. Jowitschitsch, *Chromitit*. Vf. schied mit einem starken Magneten aus dem früher (Monatshefte f. Chemie 30. 39; C. 1909. I. 905) nicht vollständig analysierten Sande die eisenreicheren Teile aus, schloß den Rest durch wiederholtes Schmelzen mit Alkalicarbonat vollständig auf und erhielt bei der Analyse die untenstehenden Zahlen, während er früher fast gleichviel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bekommen hatte. Durch andere Analysen wurde erwiesen, daß dieses Chromerz aus einem Glimmerschiefer stammt, seine Formel würde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu schreiben sein, womit aber über die Art, wie die Elemente miteinander verbunden sind, nichts gesagt sein soll. Parallel den Chromititen läuft die Reihe der Chromite, in beiden können die Hauptelemente zum Teil durch akzessorische vertreten sein (Mg, Al). Die Ausführungen des Vfs. über die Konstitution dieser Chromerze sind im Original nachzulesen.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Summe
30,59	6,23	59,68	1,25	3,89	101,64

(Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 511–16. Dezember 1912.)

ETZOLD.

H. Ungemach, *Über den Wavellit*. An Krystallen von Cly, York Co., Pennsylvania, wurde das Achsenverhältnis 0,55774 : 1 : 0,40572 gefunden, welches in der c-Achse nicht unerheblich von dem CESAROS abweicht. (Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 536–38. Dezember 1912.)

ETZOLD.

Austin F. Rogers, *Delafossit, ein Kupfermetaferrit von Bisbee, Arizona*. In einer aus weißem Kaolin und eisenschüssigem Ton bestehenden M. fanden sich begleitet von Kupfer und Cuprit auf massigem Hämatit traubige Massen u. mehr oder minder gute, hexagonalrhomboedrische, denen des Hämatits sehr ähnelnde Krystalle von schwarzer Farbe und schwarzem Strich, metallischem Glanz und Härte 5,5. Dieselben waren spröde und nicht magnetisch, dabei aber leicht schmelzbar



und nach dem Erhitzen auf Holzkohle magnetisch, in HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ll., dagegen kaum l. in HNO<sub>3</sub>. Sie bestanden aus 41,32 Cu, 37,26 Fe, 0,21 Unlöslichem (Hämatit) und 21,21 O (a. d. Diff.), demnach ist die Formel CuFeO<sub>2</sub>, äquivalent Cu<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, also diejenige, welche FRIEDEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 77. 211) dem sibirischen, von ihm Delafossit genannten Minerale gab. Die Erklärung der chemischen Konstitution stößt auf Schwierigkeiten. Die Auffassungen als Cuprometaferrit Cu<sup>III</sup>FeO<sub>2</sub> (Salz von HFeO<sub>2</sub>) oder als Cuprisalz Cu<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>4</sub> von H<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> erscheinen gleich möglich. Da man in der Metallurgie als Indikator für das Cuprooxyd Silbersulfatlg. benutzt und damit dünne Flitter von metallischem Silber hervorruft, wurde der Delafossit mit derartiger Lsg. behandelt und tatsächlich diese Flitterreaktion erzielt. Hieraus folgert Vf., daß der Delafossit Cuprometaferrit, Cu<sup>III</sup>FeO<sub>2</sub> ist, denn er erhielt zwar jene Flitterreaktion auch mit dem Ferrooxyd (Siderit), ist aber der Überzeugung, daß das Eisen im Delafossit als Radikal reagieren muß. Die Flitterreaktion ergaben übrigens auch der Chalkopyrit u. der Magnetit. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 290—94. März. Stanford University. California.)

ETZOLD.

K. Endell, *Über Granatamphibolite und Eklogite von Tromsö und vom Tromsödaltind*. In den untersuchten Eklogiten konnte die Hornblendisierung des Granats in typischer Weise beobachtet werden. Die Granatamphibolite werden auf Grund der beigegebenen Analyse als Spaltungs- oder Umwandlungsprodd. der Gabbros angesprochen, in ihrer Hornblende wurden lokal kleine, braune Kryställchen (Zirkone?) mit pleochroitischen Höfen aufgefunden. In einer 1 m breiten Grenzzone gegen den Marmor kommen bis 1 cm große hemimorph ausgebildete, gelbe Turmaline vor, und erreichen die Hornblenden, Granate und Feldspäte bis 4 cm Durchmesser. Letztere sind Oligoklasalbite der Zus. 90 Ab 10 An. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 129—33. 1/3. Berlin.)

ETZOLD.

H. E. Kramm, *Serpentine der Zentralkette des Küstengebirges von Californien*. Aus der petrographischen Arbeit seien folgende mineralogische Daten wiedergegeben: 1. Chromit ist primärer Bestandteil der Serpentine, umgibt aber sekundär auch die unregelmäßig begrenzten großen Picotitkörner. Der von Cedar Mountain, Alameda Co., hat die unten stehende Zus. — 2. Sekundärer *Hydromagnesit*:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	NiO	MnO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe
1.	—	18,79	—	55,74	16,99	Sp.	8,41	Sp.	Sp.	—	0,09	99,82
2.	9,37	Sp.		—	—	2,46	39,25	—	—	29,45	18,74	99,27.

(Proc. Americ. Phil. Soc. 49. 315—49; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 78—79. 4/3. Ref. FORD.)

ETZOLD.

E. F. Smith, *Über einige Mineralien von Berks County, Pennsylvaniaen*. 1. Laumontit, D. 2,253. — 2. und 3. Apophyllit in farblosen u. weißen Krystallen,

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Glühverl.	Summe
1.	52,12	22,20	—	—	—	11,89	—	—	—	14,12	100,33
2.	52,03	0,28	Sp.	—	—	25,11	—	0,71	5,13	17,43	100,69
3.	51,95	2,94		—	—	23,68	0,36	0,34	4,47	15,81	99,55
4.	54,27	17,24	—	—	—	7,81	—	1,81	—	19,56	100,69
5.	34,98	5,82	26,82	0,37	0,08	31,23	0,57	—	—	—	99,87
6.	52,23	3,58	2,45	—	1,55	20,00	18,31	—	—	1,79	99,91
7.	48,49	18,49	—	—	—	8,78	0,05	1,41	0,69	22,01	99,92
8.	47,04	25,42	—	—	—	9,86	—	4,77	—	13,60	100,69.



D. 2,3999. — 4. *Stilbit*, dünne, strahlige Lagen auf der Gesteinsoberfläche, D. 2,12. — 5. *Granat*, Farbe zwischen Schwarz u. Grün, Braun u. Grau, D. 3,6. — 6. *Pyroxen*, lichtgrün, D. 3,187. — 7. *Chabasit*, farblos oder weiß, D. 2,053. — 8. *Skolezit*, radialstrahlige Aggregate von Nadeln, D. 2,27. (Proc. Acad. Nat. Sc. Philadelphia 62. 538—40; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 79—80. 4/3. Ref. FORD.) ERTZOLD.

S. J. Shand, *Über eine Gruppe von Mineralien, die sich während eines Brandes der pyrithaltigen Halden in Midlothian gebildet hat*. Bei dem durch Selbstentzündung entstandenen Brande haben sich gebildet: 1. Schwefel, als Krustenbildung und in kleinen Krystallen, 2. Salmiak als Krustenbildung, selten in Rhombendodekaedern, 3. Ammoniakalaun (nach CHRISTIE), 4. *Ammoniumsulfat*. Zus. unten, daraus die Zahlen 68,13  $Al_2(SO_4)_3$ , 26,28  $Fe_2(SO_4)_3$ , 2,62  $CaSO_4$ , 2,97  $H_2SO_4$ . Die Substanz ist wasserhaltig, es soll sich aber auch wasserfreies Material vorfinden. Der Säureüberschuß und die leichte Löslichkeit in reinem W. machen wahrscheinlich, daß das Al als normales Sulfat gebunden ist. Vf. glaubt, daß die weiße Substanz ursprünglich unreiner Halotrichit war, welcher durch die Wärmewirkung entwässert wurde, auf Grund dieser Ansicht betrachtet er das wasserfreie Aluminiumsulfat als neues Mineral:

$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	$SO_3$	Summe
20,44	10,75	1,08	67,91	100,00.

(Mineral. Magaz. 15. 403—6; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 93. 4/3. Ref. KREUTZ.) ERTZOLD.

W. F. P. M'Lintock, *Über Datolith aus Lizard, Cornwall*. An der Berührungsgrenze des Serpentin von Lizard gegen ein in Hornblendeschiefer metamorphisiertes Feldspatenstatitgestein treten zahlreiche Datolithadern mit schönen Drusen auf. Die optische Unters. siehe im Original. Die Analysenzahlen entsprechen der Formel  $HCaBSiO_5$ . D.<sup>14</sup> 3,001. Unter der Datolithrinde sieht man oft kleine, kugelige Gebilde aus faserigem Datolith (*Botryolith*). Dieser Botryolith unterscheidet sich optisch vom norwegischen, indem bei letzterem die Längsrichtung der Fasern der b-Achse, bei jenem dagegen der a-, seltener der c-Achse entspricht:

$SiO_2$	CaO	$(Fe, Al)_2O_3$	$B_2O_3$	$H_2O$	Summe
37,45	34,67	0,57	21,87	5,67	100,23.

(Mineral. Magaz. 15. 407—14; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 93—94. 4/3. Ref. KREUTZ.) ERTZOLD.

M. A. Rakusin, *Über das Elaterit aus dem Gebiet Semirjetschensk*. (Ein Beitrag zur Kenntniss der festen Bitumina.) (Vgl. RAKUSIN u. LASLO, S. 76; RAKUSIN, S. 651 u. 740). Das von SOKOLOW (Mem. d. Kais. Russ. Techn. Ges. 1912. Nr. 1. S. 40) untersuchte Elaterit besitzt geringere Elastizität als andere V. von Elaterit und als Kautschuk; D.<sup>16</sup> 0,995; verbrennt fast ohne vorher zu schm.; Asche 3—5,1%; gegen  $H_2SO_4$  (D. 1,83) ist es sehr beständig, rauchende  $HNO_3$  (D. 1,5) zers. es rasch; in  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Ä., Bzn. u. A. quillt es bei längerem Stehen auf. Beim Kochen mit alkoh. KOH verhält es sich wie Bienenwachs. SZ. 4,9, VZ. 56,9. Verseifbare Bestandteile 11,1%, unverseifbare 88,9%. Elementaranalyse: C 78,64%, H 10,10%, O 6,60%, N 0,125% (Zus. als  $C_nH_n$  angenommen), Asche 5,135%; Heizwert 9408 Calorien. Es läßt sich gut walzen und verhält sich dabei fast wie Ozokerit oder reines Paraffin. (Petroleum 8. 729. 5/3.) RÜHLE.

H. Michel, *Der Klinoenstatit der Meteoriten*. Vf. sucht das häufige Auftreten des Klinoenstatits in den Meteoriten mit den von den irdischen abweichenden physikalischen Verhältnissen zu erklären. Tatsächlich erhielt DOELTER bei noch



nicht bekannt gegebenen Unterss. durch rasche Abkühlung grob makroskopisch verzwilligten Klinkenstatit, bei langsamer Abkühlung dagegen eine so feine Verzwilligung, daß scheinbar rhombische Formen entstanden, sich demnach Enstatit bildete. Das Moment der relativ raschen Abkühlung trifft, ebenso wie für künstliche Schmelzen, auch für Meteoriten zu. In ihnen mag sich primär Enstatit gebildet haben, durch die Erhitzung u. rasche Abkühlung während des Fluges kann aber sehr wohl Klinkenstatit entstanden sein, wofür die häufigen Spindeln desselben in dem Enstatit sprechen. Wenn ALLEN, WRIGHT und CLEMENT (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 22. 385; C. 1907. I. 749) gegenteiliger Ansicht sind, Polymorphie, eine Umwandlungstemperatur für Enstatit-Klinkenstatit und langsame Abkühlung als die monokline Form begünstigend annehmen, so steht dem entgegen, daß sich irdische Gesteine zweifellos langsamer abkühlen als die Meteoriten, ohne daß es zur Klinkenstatitbildung kommt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 161 bis 163. 15/3. Wien.)

ETZOLD.

Louis Duparc, *Über den Ursprung des Platins in den Alluvionen gewisser seitlicher Zuflüsse der Koswa (Nordural)*. Das Platin findet sich in den Alluvionen der einzeln aufgeführten Nebenbäche namentlich zwischen der Mündungsstelle bis 22 m über dem jetzigen Koswaspiegel angereichert, dabei bestehen die Alluvionen gleichförmig an der Basis aus großen Blöcken unterdevonischen dolomitischen Kalkes mit einem tonigen Bindemittel, darüber aus der 0,70—1,40 m starken Lage platinführenden Sandes, auf der endlich 2—3 m rötlicher Ton lagern. Der Platinsand ist ein rötlicher, sandiger Ton mit reichlichen Dolomitfragmenten u. kleinen Quarzkiekeln. Das Platin rührt nun nicht, wie man glauben könnte, aus zerstörtem Devon her, sondern vielmehr aus den Dunitmassiven, welche die Koswa abtrug, als sie höher als jetzt floß. Später zerstörte der Fluß seine alten Ablagerungen zum Teil wieder und wusch sich in das Unterdevon ein. Bei diesen Zerstörungs- und Umlagerungsprozessen aber wirkten die spaltenreichen Dolomite wie Siebe und hielten das Platin zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 411—13. [3/2.\*])

ETZOLD.

H. Bancroft, *Mitteilungen über Wolframitlager bei Deer Park, Washington*. Der *Cosalit* von langfaseriger Beschaffenheit steht nach der Analyse von WELLS zwischen dem *Cosalit* und dem *Galenobismutit*.

Bi	Pb	S	Ag	Cu	Gangart	H <sub>2</sub> O	Summe
45,25	33,66	16,58	0,80	1,16	2,19	0,17	99,81

(Bull. U. St. Geol. Surv. 430. 214; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 84. 4/3. Ref. SCHALLER.)

ETZOLD.

Albert Michel-Lévy, *Über die Eruptivgesteine des Lyonnais. Granite an primärer Stätte und translozierte Granite. Entwicklung der Magmen in herzynischen Zeiten*. Vf. zeigt 1. mit Hilfe von Analysen, daß der gequetschte und silicifizierte Granit des Mont Salomon im Lyonnais fast identisch ist mit dem Granit von Charbonnières, so daß man also die Frage aufwerfen kann, ob er etwa von dorthier überschoben sein könnte; 2. daß im Lyonnais ebenso wie in Morvan zuerst syenitisches Magma (pegmatitisch) in Gestalt von Orthoalbitophyren, darauf granitodioritisches Magma (megapotassisch) eruptiv geworden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 717—19. [3/3.\*])

ETZOLD.

F. D. Adams, *Experimentaluntersuchungen über die Einwirkung von Differentialdruck auf gewisse Mineralien und Gesteine, unter Anwendung des von Prof. Kick in Vorschlag gebrachten Prozesses*. Die Krystalle wurden in einem dicken Kupferrohr in Alaun, Schwefel, leicht schmelzbares Metall oder Paraffinwachs eingebettet und



die Rohrenden mit Messing- oder Stahlplatten verschlossen, auf die der Druck ausgeübt wurde. 1. Gips ließ sich leicht deformieren. — 2. Halit. Ein Steinsalzkrystall ließ sich leicht flachdrücken, er war alsdann hell durchscheinend, aber nicht wirklich durchsichtig, die Seitenflächen hier und da schön gebogen. — 3. Calcit. Ein Spaltstück isländischen Doppelspats wurde in einen Zwillings umgewandelt u. hinterließ in den Stahl- u. Schmiedeeisenplatten deutliche Eindrücke. — 4. Fluorit war schwerer deformierbar als Calcit, bewirkte scharfe Eindrücke in den Verschluplatten, die ursprünglich grüne Farbe wurde viel blasser oder ging in ein blasses Purpurrot oder Violett über. — 5. Apatit war zwar plastisch, jedoch viel weniger als alle vorgenannten Mineralien. — 6. Diopsid verdrehte sich erst leicht, dann entstanden Zwillingslamellen parallel der Basis, schließlich erfolgte längs bestimmter Linien Bruch unter B. von Kataklasstruktur. — 7. Limonit. Ein Würfel zeigte keine Deformation. — 8. Orthoklas war sehr wenig plastisch, zerfiel vielmehr in Bruchstücke und Körner. — 9. Magnetit zerbrach in Stücke, welche für sich die Form kleiner, den Oktaederflächen paralleler Platten zeigten. — 10. Pyrit, keine plastische Deformation, desgleichen 11. Quarz. — 12. Granat, der größte Teil des Krystalls wurde ohne Spur von Plastizität in Pulver verwandelt. (Journ. of Geology 18. 489—525; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 80—81. 4/3. Ref. FORD.)

ETZOLD.

F. W. Clarke, *Analysen von Gesteinen und Mineralien, ausgeführt im Laboratorium des U. St. Geological Survey.* 1. *Tetraedrit* der Anchor Mine, Park City District, Utah (STEIGER). — 2. *Prehnit*, Nieder-Californien, Mexico, a derb, b Krystalle, D. 2,895—2,905 (SCHALLER). — 3. *Glaukonit*, Big Goose Cañon, Wyoming, D. 2,73 (STEIGER). — 4. *Dufrenit* (*Kraurit?*), a und b 2 Proben eines faserigen Phosphats von Grafton, New Hampshire (SCHALLER). — 5. *Pisanit*, Bingham, Utah (HILLEBRAND). — 6. *Halotrichit*, Alum Creek, Neu Mexico (SCHALLER):

	Sb	As	Cu	Ag	Fe	Zn	Mn	S	Summe			
1.	21,30	5,54	37,87	1,49	0,95	7,58	0,02	25,66	100,41			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	F	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
2a.	43,48	24,52	0,34	—	—	27,19	—	—	—	0,17	—	4,32
2b.	42,63	26,64	—	—	—	27,05	—	—	—	—	—	4,26
3.	49,23	7,11	20,89	3,06	Sp.	Sp.	3,44	8,51	0,11	—	—	6,71 <sup>1)</sup>
4a.	—	—	39,77	6,98	0,45	5,71	3,48	—	—	—	32,40	11,53
4b.	—	—	47,44	3,69	5,51	0,99	0,12	—	—	—	31,87	10,31
	CuO	FeO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe					
5.	12,60	14,13	0,10	—	—	28,52	44,92	100,27				
6.	—	7,94	—	11,77	35,25	45,09	—					

<sup>1)</sup> davon 1,83 bei 100°, 4,88 über 100°.

(Bull. U. St. Geol. Surv. 419. 323; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 82—84. 4/3. Ref. SCHALLER.)

ETZOLD.

R. Nasini und G. Porlezza, *Über die Anwesenheit reichlicher Mengen Borsäure in Mineralwasser von Salso maggiore.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 244—49. — C. 1912. II. 1984.)

GRIMME.

Max Bamberger und Karl Krüse, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols.* IV. Mitteilung. (Vgl. III., Monatshefte f. Chemie 32. 797; C. 1911. II. 1838.) Die Vf. bestimmten mit dem ENGLERSchen Fontaktoskop sowie mit dem Fontaktometer von MACHE und MEYER die Radioaktivität von etwa



130 Tjroler *Mineralquellen*. Die in Macheeinheiten ausgedrückten Resultate (tabelarisch zusammengestellt), sowie die näheren Angaben über die Temp. der Quellen und die Gesteinsart, der sie entspringen, müssen im Original eingesehen werden. Die Mehrzahl der Quellen ist schwach aktiv. Von den Quellen mit höherer Aktivität seien folgende angeführt: Eisenquellen im Villnößtal 43,05 und 95,3 M.-E., Schreiberhof (Tscherms bei Lana, Etschtal), Wasserleitungsquelle 40,5 M.-E., kühles Brünnl (Bozen) 22,2 M.-E. (Monatshefte f. Chemie 34. 403—23. Februar 1913. [11/7. 1912.\*] Wien, Techn. Hochschule, Lab. f. anorg. Chemie, und Bozen, Kab. des Reformrealgymnasiums.)

BUGGE.

G. T. Prior, *Über einen Meteorstein aus Sismondium, Cape Colony*. Der Arolith besteht hauptsächlich aus Enstatit, Olivin, Feldspat (Labradorit-Anorthit), Magnetit und Nickeleisen. Der Olivin hat folgende Zus.:

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	NiO	MnO	MgO	H <sub>2</sub> O	Summe
39,22	2,59	8,26	0,00	0,00	48,79	0,47	99,33.

(Mineralog. Magaz. 15. 312—14; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 90. 4/3. Ref. KREUTZ.)

ETZOLD.

### Analytische Chemie.

Ch. Féry und E. Tassilly, *Die Spektrophotometrie als analytische Methode*. (Ann. des Falsifications 6. 73—78. — C. 1912. II. 173.)

BYK.

Herbert G. Williams, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Hypochloriten*. Es beruht auf der Titration der Hypochloritlg. mit einer Lsg. von Hydrazinsulfat (3,2535 g in 1 l, 1 ccm = 0,0008 g O = 0,003546 g Cl); der Endpunkt wird mittels Jodstärkepapiert bestimmt. Die Lsg. muß während des Titrierens alkal. gehalten werden, am besten durch NaHCO<sub>3</sub>. Die Umsetzung scheint zu erfolgen nach:



Vergleichsverss. mit dem Arsenigsäureverf. geben befriedigende Übereinstimmung. (Vgl. ROBERTO u. RONCALI, L'Industria Chimica 6. 93; C. 1904. I. 1294.) Die B. von NH<sub>3</sub> u. N<sub>2</sub>H konnte entgegen BROWNE u. SHETTERLY (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 53; C. 1908. I. 923) auch nicht in Spuren beobachtet werden. (Chem. News 107. 109. 7/3. Aberdeen. ROBERT GORDONS College.)

RÜHLE.

L. W. Winkler, *Über den Nachweis des Arsens mit Bettendorfschem Reagens*. Entgegen den Angaben in Fachwerken kann die Fl. auch bei Ggw. von Sulfaten erwärmt werden, ohne daß Abscheidung von Stannosulfid eintritt. Zur Darst. des Reagens wird empfohlen, 100 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in HCl von 36—38% auf 1000 ccm zu lösen. Die meist leicht bräunliche Lsg. (As-Spuren der HCl) klärt sich nach längerem Stehen; dieser Vorgang kann beschleunigt werden durch Stehenlassen an einem warmen Orte und auch Zusatz von 1 g Glaspulver auf 1 l Fl. Das Reagens ist nach dem Klären völlig farblos, D. 1,24—1,25. Zur Prüfung auf As nimmt man 1 Raumteil der zu untersuchenden, möglichst mit HCl bereiteten Lsg. und 5 Raumteile Reagens (2 ccm und 10 ccm), erwärmt zum Aufkochen und läßt 1/2 Stde. stehen. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist zuvor mit gleichviel W. zu verdünnen. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei etwa 0,001 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 l. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 143—44. 7/3. [20/1.] Budapest.)

RÜHLE.

W. A. Bradbury und F. Owen, *Bestimmung der Carbonate und Hydrate von Kalium und Natrium nebeneinander*. Es wird zunächst ein gemessenes Volumen



der Lsg. titriert mit Phenolphthalein als Indicator; die verbrauchten ccm S. sind äquivalent der Gesamtheit der Hydrate und der Hälfte der Carbonate. Nach Zusatz von Methylorange wird zu Ende titriert; die jetzt verbrauchte Menge S. entspricht der Hälfte der Carbonate. Diese neutralisierte Lsg. wird dann zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen. Die Berechnung der Ergebnisse wird an einem Beispiele gezeigt. (Chem. News 107. 85—86. 21/2.) RÜHLE.

H. V. Krishnaya, *Über die Bestimmung der Alkalien in Gesteinen*. Vf. bestimmt die Alkalimetalle in Gesteinen folgendermaßen: ca. 1 g des Materials (oder mehr, wenn andere Bestandteile außer K u. Na bestimmt werden sollen) wird mit Fluorwasserstoffsäure und überschüssiger  $H_2SO_4$  zersetzt, die letztere abgedampft, und der Rückstand mit verd. Salzsäure gekocht. Ein etwaiger unl. Rückstand wird abfiltriert, nochmals mit HF und überschüssiger  $H_2SO_4$  behandelt und in verd. HCl gel.; die Lsg. wird mit der Hauptlsg. vereinigt. Die Gesamtlsg. wird auf ein bestimmtes Vol. gebracht, und ein Teil, der 1 g Mineral entspricht, in der Pt-Schale zur Trockne eingedampft und so lange auf freier Flamme geglüht, bis keine  $H_2SO_4$ -Dämpfe mehr entweichen. Da die Alkalien als Sulfate anwesend sind, ist ein Verlust durch Verflüchtigen nicht zu befürchten; Fe, Al etc. werden durch das Glühen in unl. Form gebracht. Der Glührückstand, der sich leicht ablöst, wird in ein kleines Becherglas gebracht, 1—2 Minuten mit wenig W. gekocht und ohne Filtrieren mit Bariumchlorid und dann mit überschüssigem Bariumhydrat versetzt. Der weitere Analysengang ist der übliche: Ba wird mit Ammoniumcarbonat vollständig gefällt, die Alkalichloride werden zusammen gewogen, K wird als Chloroplatinat bestimmt und Na aus der Differenz ermittelt. (Chem. News 107. 100—1. 28/2. [Jan.] Bangalore. Chem. Lab.) BUGGE.

G. Steiger, *Bemerkung über Fehler bei der chemischen Analyse von Gips*. Bei Gipsanalysen wurde die Einw. des Feinpulvers auf den Wassergehalt untersucht, es zeigte sich, daß derselbe durch fortgesetztes Feinzerreiben geringer wird. Betrug der Wassergehalt nach 5-stünd. Reiben 16,65%, so sank er nach 49-stünd. Zerreiben bis auf 4,11%. Ähnliche an Handlungsgipsen erzielte Resultate werden in einer Tabelle zusammengestellt. An der Luft nahm der Gips nach einiger Zeit wieder  $1\frac{1}{2}$ —2% Wasser auf. (Bull. U. St. Geol. Surv. 413. 33—36; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 81—82. 4/3. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

W. Iwanow, *Zur Kenntnis der Bestimmung der freien Säure und Base in schwefelsaurer Tonerde*. Die für die Best. der freien S. oder Base in  $Al_2(SO_4)_3$  vorgeschlagenen Methoden geben ungenaue Resultate. Um diesem abzuhelfen, hat der Vf. folgende Methode ausgearbeitet. Dieselbe gründet sich darauf, daß die neutralen Salze des Al, beim Erwärmen, durch  $K_4FeCy_6$  gefällt werden, wobei die S. in Lsg. bleibt u. titriert werden kann. 1 g des zu analysierenden Systems wird in 50 ccm W. gel.; die Lsg. wird auf  $85^\circ$  erwärmt und in einem raschen Strom 12 ccm einer Lsg. von  $K_4FeCy_6$  (1 : 12) zugegeben, hierauf gibt man 20 ccm einer  $BaCl_2$ -Lsg. (1 : 10). Nach dem Umrühren wird die Fl. in einen 100 ccm-Kolben gegeben, bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Absitzen des Nd. 25—50 ccm mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Ist das  $Al_2(SO_4)_3$  basisch, so gibt man von vornherein 2 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. HCl hinzu und bringt diese Menge HCl in Abrechnung. Für eine schnelle Best. kann das Auffüllen in einem Maßkolben unterbleiben; man titriert direkt unter Verwendung eines mit Methylorangelsg. getränkten Filters, auf welches man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der zu titrierenden Lsg. bringt; es werden jedoch um 0,2% zu niedrige Werte erhalten. Die ausgeführten Beleganalysen zeigen die gute Brauchbarkeit



der Methode. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 57—66. 10/2. St. Petersburg. Analyt. Lab. d. TENTELEWSchen Chem. Fabrik.) FISCHER.

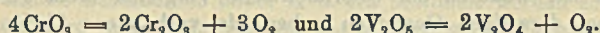
**M. Dittrich**, *Über Bestimmung kleiner Mengen von Mangan und Chrom in Mineralien und Gesteinen*. Bei der Best. kleiner Mengen von Mangan in Mineralien und Gesteinen auf colorimetrischem Wege (WALTERS, Chem. News 84. 239; C. 1902. I. 68) kommt es namentlich in basischen Olivin führenden Gesteinen vor, daß die Permanganatlsg. nicht rein violett ist, sondern mehr oder minder stark rötlich gefärbt ist, wodurch der colorimetrische Vergleich nicht genau ausfallen kann. Das bei derartigen Gesteinen neben Mn vorhandene Chrom wird durch Persulfat ebenfalls oxydiert, und das Chromat bewirkt die rötliche Färbung. Zur Erlangung genauer Mn-Bestst. muß daher Cr entfernt werden. Versetzt man eine derartige Lsg. von Chromat und Permanganat mit Ammoniak u. erwärmt, so fällt alles Mn mit gleichzeitig vorhandenem Fe als Hydroxyd aus, während Cr in Lsg. bleibt. Der Mangann. wird in verd.  $H_2SO_4$  unter Zugabe von etwas schwefliger S. oder reinem Wasserstoffperoxyd gel. u. nach einigem Erwärmen durch Zugabe von 2 g Ammoniumpersulfat und etwas Silbernitrat wieder in Permanganat übergeführt. Zur Best. des Chroms fällt man aus dem Filtrat vom Mangan zunächst das Ag aus, dampft das Filtrat auf etwa 50—100 ccm ein und vergleicht diese Lsg. gegen eine solche von bekanntem Gehalt an Kaliumchromat. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Chrommengen nicht mehr richtig colorimetrisch bestimmt werden können, wenn der  $Cr_2O_3$ -Gehalt unter 2 mg herabgeht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 171—73. 4/3. [20/1.] Lab. des Vfs. Heidelberg.) JUNG.

**W. D. Treadwell**, *Über die elektroanalytische Trennung des Kupfers von Wolfram und Molybdän*. SMITH empfiehlt, Cu von Wolfram u. Molybdän in cyanalischer Lsg. zu trennen (Electrochemical Analysis, 3. Aufl., 132). Da jedoch die Cu-Fällung in KCN-Lsg. nicht angenehm ist, so hat der Vf. andere Methoden mit Erfolg ausgearbeitet. Die Trennung von Wolfram gelingt quantitativ u. leicht in ammoniakalischer Lsg. bei Ggw. von Alkaliwolframat bei 2 Volt Spannung. Zur Trennung von Molybdän wird ebenfalls ammoniakalische Lsg. verwendet, doch muß hier die Elektrolyse bei niedrigerer Spannung ausgeführt werden, weil oberhalb 1,8 Volt auch Molybdän reduziert wird. Um die Ausfällung des Cu bei niedrigen Spannungen zu ermöglichen, muß man das Cuprisalz durch den Zusatz von Alkalisulfid zu Cuprosalz reduzieren. Dann gelingt die Elektrolyse glatt bei 0,9 Volt Spannung. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 219—21. 1/3. [4/1.] Techn.-chem. Inst. Techn. Hochschule. Charlottenburg.) SACKUR.

**Frederick William Atack**, *Ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Chrom, Vanadium und Eisen nebeneinander*. Es beruht auf der Titration in einer  $CO_2$ -Atmosphäre mit Methylenblauslg. in Leukoform (Methylenweiß) (vergl. KNECHT und ATACK, The Analyst 36. 98; C. 1911. I. 1323, und ATACK, Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists 29. 9). Als angemessene Stärke der Farbstofflg. wird eine solche von 4 g Hydrochlorid (frei von Zn) in 1 l empfohlen; diese annähernd  $\frac{1}{50}$ -n. Lsg. wird nach einem der vom Vf. (l. c.) angegebenen Verff., am besten mit  $KClO_3$ , eingestellt; ein abgemessener Raumteil wird dann mit verd. HCl in einem  $CO_2$ -Strome zum Kochen erhitzt und in der Wärme (über  $40^\circ$ ) mit Titantrichlorid bis zur Entfärbung titriert. Der Endpunkt ist infolge der Farbkraft des Methylenblaus noch scharf zu erkennen, wenn selbst  $\frac{1}{500}$ -n. Lsgg. verwendet werden. Zu der so erhaltenen Farbstofflg. sind dann unmittelbar die zu bestimmenden, oxydierenden Lsgg. zu setzen, derart, daß ein Überschuß an Methylenweiß zur Verhütung der B. von Cl verbleibt. Das gebildete



Methylenblau wird mit Titantrichlorid zurücktitriert. Zur Ausführung der Bestimmung wird Cr durch Oxydieren mit Na-Superoxyd in Chromat übergeführt. Bei Ggw. von Cr und Fe wird ebenso verfahren und nach dem Kochen zur Zers. des Überschusses des Peroxyds der Nd. mit verd.  $H_2SO_4$  gel. und die Summe beider Metalle in einem Teile der Lsg. bestimmt; in einem anderen Teile wird das Chromat durch Kochen mit konz. HCl zerstört und das Fe für sich bestimmt; die Menge des Cr folgt aus der Differenz. Das Verf. eignet sich zur Unters. von Chromeisen und Chromstahl. Die Bestimmung des V für sich oder in Ggw. von Fe erfolgt wie die des Cr nach:



Bei Ggw. von Cr, V und Fe wird von der mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuerten, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Lsg. in einem Teile die Summe der 3 Metalle bestimmt, in einem anderen die Menge des Fe nach dem Reduzieren der Chromate und Vanadate mit konz. HCl, und in einem dritten Teile die Summe des V und Fe nach Reduktion mit  $SO_2$ , Aufkochen, Entfernen des Hauptteiles der  $SO_2$  durch einen  $CO_2$ -Strom und Oxydieren mit Permanganat bis zur schwachen Rotfärbung.

Bei der Unters. von Chromvanadstahl gelingt es, das Fe völlig abzuscheiden durch Schmelzen des Bohrmehles mit NaOH und Na-Superoxyd; die Schmelze wird mit W. ausgelaugt, und im Filtrat wird die Menge des Vanadats und Chromats wie angegeben bestimmt. Ggw. von W und Mo wirkt störend. (The Analyst 38. 99—102. März. [5/2.\*] Manchester. Chem. Dep., Faculty of Technology, University.)

RÜHLE.

F. Ibbotson und L. Aitchison, *Die Bestimmung von Zinn in Bronzen*. Es wird so viel der Legierung (als grobes Pulver) genommen, daß etwa 0,1 g Sn zugegen ist; gel. wird in 10—15 ccm  $HNO_3$  (D. 1,4), zum Sirup eingedampft, 75 ccm h. W. hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Nach dem Absetzen des Nd. wird durch ein Asbestfilter abdekantiert u. mit angesäuertem ( $HNO_3$ ) W. nachgewaschen. Letzteres braucht nicht quantitativ zu geschehen, weil die im Nd. noch enthaltenen Mengen Cu nicht wiedergewonnen werden. Nach dem Auswaschen aller freien  $HNO_3$  wird das Filter samt Nd. mit wenn möglich weniger als 20 ccm W. mit dem im Kolben verbliebenen Nd. vereinigt, dann ein dem hierzu verwendeten W. gleicher Raumteil konz.  $H_2SO_4$  hinzugefügt u. 3 Min. gekocht. Dann werden 50 ccm konz. HCl zugesetzt und 2 Min. gekocht. Dann wird etwa 1 g feingepulvertes Sb zugefügt, etwa 1 Min. gekocht und darauf schnell abgekühlt unter Durchleiten eines Stromes  $CO_2$ . Nach dem Abkühlen wird so schnell als möglich mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. (Stärke als Indicator) titriert. Das Wesentliche bei dem Verf. ist das Verhältnis beider SS. zueinander.

Das Verf. von JANNASCH und BIEDERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 631; C. 1900. I. 786) haben Vff. für die Unters. von Bronzen wie folgt abgeändert: 0,5 g werden in 10—15 ccm Königswasser gel., die Lsg. wird mit dem gleichen Raumteil W. verd. und mit NaOH fast neutralisiert. Dann werden 20 g NaOH in etwa 300 ccm W. gel., in die sd. Lsg. 2—3 g Hydrazinchlorid eingetragen und darauf in diese heftig geschüttelte Lsg. tropfenweise die Metallsg. Von dem als Metall abgeschiedenen Cu wird abfiltriert, das Filtrat eingeengt u. nach dem Ansäuern mit HCl das Sn nach dem oben beschriebenen Verf. oder gewichtsanalytisch bestimmt. (Chem. News 107. 109—10. 7/3. Sheffield. Metallurgical Dep. Univ.)

RÜHLE.

B. G. Feinberg, *Eine quantitative Prüfung einiger Aldehydreaktionen*. Unter Verwendung von Formaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd und Vanillin als typischer Aldehyde hat Vf. die folgenden allgemeinen



Methoden: a) die Vereinigung mit Disulfit, b) die Rk. mit neutralem Sulfit und c) die Fällung der Aldehyde als Hydrazone, geprüft, um zu ermitteln, wie weit die Einw. quantitativ verläuft. Wenn möglich, sollten die Bedingungen festgestellt werden, unter denen eine gegebene Methode die genaue Best. eines Aldehyds erlaubt, und der Einfluß festgestellt werden, den solche Faktoren, wie das steigende Mol.-Gew. u. die Ggw. anderer Gruppen auf die Aldehydrkk. ausübt. Die Unters. führte zu folgenden Ergebnissen.

Die Aldehyddisulfitverbindungen werden durch verd. SS. oder Alkalien wieder in ihre Komponenten zerlegt. Die Unbeständigkeit der Disulfitverb. wird durch eine der Aldehydgruppe benachbarte OH-Gruppe erhöht.

Mit Hilfe der Disulfitmethode können Formaldehyd genau, Vanillin und Benzaldehyd annähernd bestimmt werden, während beim Salicylaldehyd, beim p-Oxybenzaldehyd und beim Anisaldehyd die Ergebnisse praktisch wertlos sind.

Mit neutralem Natriumsulfit vereinigen sich die untersuchten Aldehyde nicht. Dagegen tritt bei Zusatz von S. eine Rk. ein. Es wird dann Disulfit gebildet, das sich mit den Aldehyden vereinigt. Unter den unten angegebenen Bedingungen können Formaldehyd und Benzaldehyd mittels Natriumsulfit ziemlich genau bestimmt werden, während die Methode beim Anisaldehyd nur annähernde Werte gibt, und beim Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin überhaupt nicht anwendbar ist. Benzaldehyd kann mit Hilfe der Sulfitmethode genauer bestimmt werden, als nach der Methode der U. S. Pharmakopöe.

Im Gegensatz hierzu gibt die Fällung mit p-Bromphenylhydrazin quantitative Ergebnisse beim Anisaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin, aber nicht beim Formaldehyd, Benzaldehyd und Salicylaldehyd.

p-Nitrophenylhydrazin ist ein für Aldehyde allgemein anwendbares Fällungsmittel, das auch mit Formaldehyd einen gut ausgebildeten Nd. gibt. Dieses Reagens ist sehr geeignet für die Best. von Vanillin u. p-Oxybenzaldehyd. Beim Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Anisaldehyd betragen die Versuchsfehler 2—4%.

Die Fällungsmethoden sind genauer als die volumetrischen Bestimmungsmethoden beim Vanillin, p-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd u. Anisaldehyd, während beim Formaldehyd die volumetrischen Methoden bessere Ergebnisse liefern. Beim Benzaldehyd lieferte sowohl die volumetrische Sulfitmethode, als auch die Fällung mit p-Nitrophenylhydrazin annähernd theoretische Werte.

*Best. von Formaldehyd durch Disulfit.* 25 ccm einer ca. 0,5%ig. Aldehydsg. werden in einem mit Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben mit 25 ccm einer ca. 3%ig. Natriumdisulfitlg. behandelt. Nach 15 Minuten langem Stehen, während welcher Zeit ein blinder Vers. ausgeführt wird, wird der Disulfitüberschuß mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg. zurücktitriert. 1 g Jod = 0,11858 g Formaldehyd.

Die *neutrale Sulfitmethode* gibt nur dann richtige Werte, wenn konz. Aldehydsgg., und für die Titration normale oder  $\frac{1}{2}$ -n. Säurelgg. angewendet werden können. Die *Best. von Formaldehyd* wurde in der folgenden Weise ausgeführt: 2—4 g einer 34%ig. Formaldehydsg. werden in einem mit Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH neutralisiert. Dann werden für je 2 g Aldehyd 50 ccm 20%ig. neutraler Natriumsulfitlg. zugesetzt und nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Stehen mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  bis zur Entfärbung titriert. Durch einen blinden Vers. wird die Menge S. ermittelt, die eine der ungebunden gebliebenen entsprechende Menge Sulfit verbraucht. Die so gefundene Menge wird von der bei der ursprünglichen Best. verbrauchten Menge S. abgezogen.

Für die *Best. von Benzaldehyd* wird ca. 1 g Benzaldehyd in einer mit gutem Stopfen versehenen Flasche mit 10 ccm A. und dann mit ca. 10 ccm W. versetzt, um die Wände der Flasche abzuspülen. Nach Zusatz von 6 Tropfen 1%ig. Phenolphthaleinlg. wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH neutralisiert. Dann werden 50 ccm neutraler



Sulfitlsg. hinzugefügt, und weiter wie bei der Best. von Formaldehyd verfahren. Die zur Neutralisation des Aldehyds erforderliche Menge Alkali wird auf Benzoesäure umgerechnet u. dieses Gewicht vom Gewicht der Probe abgezogen, bevor der Prozentgehalt an Aldehyd berechnet wird.

Zur Best. von Benzaldehyd durch Fällungen mit *p*-Nitrophenylhydrazin wird eine ca. 1%ig. Lsg. des Aldehyds in 12%ig. Essigsäure hergestellt. 25 ccm dieser Lsg. werden mit 50 ccm W. und 30 ccm 30%ig. Essigsäure versetzt, die ungefähr die doppelte der zur Fällung erforderlichen Menge *p*-Nitrophenylhydrazin enthält. Nach 5 stdg. Stehen wird durch einen Goochtiegel filtriert, mit 10%ig. Essigsäure ausgewaschen, bis verd. Alkali nur noch schwach färbt, und bei 105–110° getrocknet. Das ermittelte Gewicht  $\times 0,4400$  gibt das Gewicht des Benzaldehyds. Die Methode gibt Werte, die auf ca. 99% genau sind. Sie ist die genaueste der für die Best. von Benzaldehyd bekannten Methoden. Etwas weniger genau sind die Ergebnisse beim *Salicylaldehyd* (Hydrazon  $\times 0,4747 =$  Aldehyd). Beim *Vanillin* und *p*-*Oxybenzaldehyd* erhält man theoretische Werte, wenn man die mit 75 ccm W. verd. Aldehydlsg. tropfenweise mit einer Lsg. von *p*-Nitrophenylhydrazin in sehr verd. HCl (ca. norm.) versetzt. Die Faktoren für die Umrechnung der Hydrazone sind 0,4747 für *p*-*Oxybenzaldehyd*, 0,5353 für *Vanillin*, und 0,5019 für *Anisaldehyd*. *Anisaldehyd* gibt bessere Werte (ca. 99%) bei der Fällung durch *p*-*Bromphenylhydrazin*. (25 ccm 1%ig. Aldehydlsg. in verd. Essigsäure werden mit einer Lsg. der 2–3 fachen Menge Hydrazin in 75 ccm h. W. versetzt. Hydrazon  $\times 0,4460 =$  Aldehyd.) Die Abhandlung enthält als Anhang ein ausführliches Verzeichnis der in Betracht kommenden Literatur. (Amer. Chem. Journ. 49. 87–116. Februar. New York City. Chem. Lab. of Columbia Univ.)

ALEXANDER.

#### Ernst Obermayer, *Quantitative Bestimmung des Cumarins in Melilotusarten.*

Zur qualitativen Unters. der Cumarsäureverb. in Melilotusarten wurde das feine Mahlprod. der nach dem Blühen abgemähten, lufttrockenen Versuchspflanze der wss. Dest. unterworfen. Nach dem Ausschütteln mittels Ä. und Verdunsten desselben blieben schneeweiße Krystalltafeln zurück, deren nähere Unters. bewies, daß die ausgeätherte Substanz außer sehr wenig organischen Verunreinigungen aus reinem Cumarin besteht. Das so erhaltene Cumarin krystallisiert beim raschen Krystallisieren in Nadeln, bei langsamem in Tafeln, besitzt einen angenehmen Geruch, ist wl. in k. W., besser in warmem, sehr gut l. in A., Ä., Chlf., Aceton, PAe., auch in Essigsäure u. Weinsäure, sowie in Ölen, hat einen bitteren, stechenden Geschmack, sublimiert unzersetzt schon bei 100°, reagiert völlig neutral, seine Lsg. wird mit Kali- oder Natronlauge gelblich und verliert ihren Geruch, beim lang andauernden Kochen mit KOH entsteht *o*-Cumarsäure aber nur in kleinem Maße. Um eine oxydimetrische quantitative Best. des reinen Cumarins mittels  $\text{KMnO}_4$  auszuarbeiten, wurde eine Anzahl von Verss. mit reinem KAHLBAUMSchen Cumarin durchgeführt, welche ergaben, daß die direkte Titration in schwefelsaurer Lsg. praktisch undurchführbar ist, und daß auch das Kochen mit überschwüssiger schwefelsaurer Permanganatlsg. und Rücktitration mit Oxalsäure zu sehr labilen Resultaten führt. Außerdem bewiesen die Verss., daß die Oxydation des Cumarins zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  stattfindet. Ebenso verläuft die Oxydation weder in neutraler, noch in alkal. Lsg. so, daß ein direktes Titrieren oder ein Rücktitrieren mit Oxalsäure möglich wäre, die Oxydation geht auch hier bis zu  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$ . Dagegen gelangte der Vf. zu guten Resultaten bei der Oxydation in neutraler, aber zinksulfathaltiger Lsg. Von verd. Cumarinlsgg. wird zur Best. so viel angewendet, daß die Lsg. höchstens 0,005 g Cumarin enthält. Man gibt 25 ccm wss. Zinksulfatlsg., welche 200 g von Fe und organischer Substanz möglichst freies krystallisiertes Zinksulfat im Liter enthält u. 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlsg. und so viel



W. hinzu, daß das Volumen etwa 150 ccm beträgt. Bei konz. Lsgg. verwendet man so viel, daß die Lsg. 0,005–0,01 g Cumarin enthält, und versetzt die Lsg. mit 50 ccm Zinksulfatlsg. und 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat und setzt destilliertes W. hinzu, so daß das Volumen etwa 150 ccm beträgt. Der Kolbeninhalt wird auf einer Asbestplatte vom beginnenden Sieden an 10 Min. gekocht. Der Nd. wird durch einen Goochtiegel unter vermindertem Druck abfiltriert und mit destilliertem W. gewaschen. Zum Filtrat gibt man in kleinem Überschuß  $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure und 25 ccm  $H_2SO_4$  vom spez. Gew. 1,067, erwärmt auf 60–70° u. titriert mit Permanganat zurück. Die nach diesem Verf. erhaltenen Werte geben nur 95,39% des gesamten Cumarin gehaltes an und sind daher mit dem Faktor 1,04835 zu multiplizieren. Die Best. kann auch so ausgeführt werden, daß der Zinkmanganatnd. nicht abfiltriert, sondern die nach dem Kochen angesäuerte Fl. mit so viel  $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure versetzt wird, daß sich der Nd. auflöst. Dieses Verf. ist einfacher, aber weniger genau, und die Resultate sind mit dem Faktor 1,01562 zu multiplizieren. Bei der quantitativen Abscheidung des Cumarins aus der Melilotus bedient sich der Vf. stets des Filtrierverfahrens. Verss. mit reinem Cumarin zeigten, daß Cumarin sich nicht quantitativ im Wasserdampfstrom überdestillieren läßt. Zur Isolierung aus der Pflanze wurde die Dest. deshalb erst ausgeführt, nachdem dem das Cumarin enthaltenden W. trockenes Chlorcalcium zugesetzt worden war. Dadurch findet die Dest. bei einer höheren Temp. als 100° statt, und außerdem wird dadurch die Wasserlöslichkeit des Cumarins verringert. Das auf diese Weise gewonnene Cumarin wurde quantitativ bestimmt, entweder, indem das Destillat auf 500 ccm aufgefüllt und im aliquoten Teil das Cumarin titriert wurde, oder indem das Destillat direkt im Schütteltrichter aufgefangen, mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt und nach Verdunstung des Ä. die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet u. gewogen wurde. Die gravimetrische Methode ist aber langwieriger und teurer und ergibt konsequent einen um 2–3 Hundertstelprozent niedrigeren Wert als die Titration. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 172–91. 30/1. Chem. Lab. d. Kgl. ungarisch. Landesanstalt f. Pflanzenzucht.) JUNG.

Wm. E. Cross, *Untersuchungen über die analytischen Verfahren für Rohrzuckererzeugnisse*. Es sollten die genannten Verff. durchgearbeitet und vervollständigt werden. Die vorgeschlagenen Verbesserungen werden im folgenden kurz erwähnt. Zur Bestimmung der Trockensubstanz wird Verwendung des Refraktometers, und zwar sowohl des ABBÉschen, als auch des Eintauchrefraktometers, empfohlen. Beigegebene Tafeln dienen zur Entnahme der zu einem bestimmten Brechungsindex gehörigen Trockensubstanz (Grade BRIX). Weiterhin wird zum Klären die Verwendung festen, basischen Bleiacetats nach HORNE (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 186; C. 1904. I. 1035) empfohlen, sowohl für Säfte, als auch für Sirupe, Zucker und Melassen. Zur schnellen Bestimmung von Glucose in Säften durch Maßanalyse wird vorgeschlagen, die Menge des titrierten Saftes nicht zu wägen, sondern zu messen, und den Gehalt in % mittels des gefundenen Wertes und den Graden BRIX der Lsg. aus einer Tabelle, die gegeben wird, zu entnehmen.

Cross und Taggart. Zur Vorbereitung der Lsgg. von Melassen für die Bestimmung von Rohrzucker darin nach CLERGET wird empfohlen, das Normalgewicht der Melasse in 200 ccm W. zu lösen und eine angemessene Menge dieser Lsg. mit dem zur ausreichenden Klärung nötigen Überschuße von festem, basischem Bleiacetat zu versetzen und zu filtrieren. Da das in Lsg. bleibende Pb die nach CLERGET erhaltenen Werte beeinflusst, ist es aus dem Filtrate durch Zusatz der genügenden Menge trockener, feingepulverter Oxalsäure auszufällen; mit der nach Filtrieren erhaltenen Lsg. sind dann die Bestst. nach CLERGET wie üblich durchzuführen. Zur Inversion sind 50 ccm der Lsg. mit 5 ccm konz. HCl zu mischen,



auf 70° anzuwärmen und dabei 7—7½ Min. zu erhalten. Das Erhitzen, einschließlich des Anwärmens bis auf 67—69°, soll 10 Min. höchstens dauern. Darauf wird schnell auf die gleiche Temp. (wenn möglich 20°) abgekühlt, bei der auch die einfache Polarisation geschah. Ein zu großer Überschuß des festen Bleisalzes ist zu vermeiden, da sonst die Ergebnisse etwas zu gering ausfallen; eine vollkommene Klärung wird aber bereits durch einen Überschuß erreicht, der ohne Einw. auf die Ergebnisse ist. — Weiterhin wurde nachgewiesen, daß der verzögernde Einfluß von Harnstoff und Betain auf die Inversion der Saccharose nur gering bei 28° u. selbst bei 20° ist, und daß somit das Verf. von ANDRĚK und STANĚK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 31. 417; C. 1907. I. 1757), das hierauf beruht, nicht genau ist. — Zur direkten Bestimmung von Saccharose in Gegenwart reduzierenden Zuckers wird folgende Abänderung des Verf. von LEMELAND (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 28. 275; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 1192; C. 1912. II. 1788) vorgeschlagen: Das Normalgewicht wird auf 100 cem aufgefüllt u. 50 cem der Lsg. in einem 100 cem-Kolben mit 6,3 cem NaOH (36° Bé.) und 7,5 cem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 gewichts-%ig) unter starker Kühlung zur Hintanhaltung der heftigen Rk. versetzt. Nachdem die Rk. fast aufgehört hat, wird im Wasserbade von 55° während 20 Min. erwärmt, dann abgekühlt, schwach mit Essigsäure angesäuert und zur Marke aufgefüllt, mit trockenem, basischem Bleiacetat geklärt, filtriert u. polarisiert; bei Verwendung von Röhren von 40 cm Länge ist der %-Gehalt an Saccharose unmittelbar abzulesen. Es sind beträchtliche Schwankungen in der Konzentration der zu untersuchenden Lsgg. zulässig. Das beschriebene Verf. ist zuverlässig und kann als Ersatz für das CLERGETSche Verf. in gewissen Fällen dienen.

Zur Bestimmung der Säure, bezw. Alkalität roher Rohrzucker verwendet Cross eine Abänderung des von HERZFELD hierfür für Rübenzucker angegebenen Verf., nach der nach Belieben die Angaben in cem Säure oder % CaO gemacht werden können. Gebraucht werden an Lsgg.: Phenolphthalein (1 Tl. in 30 Tln. A. von 90%); ferner bei Angabe von % CaO:

178,5 cem 1/10-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 1/10-n. NaOH gel. zu 5 l (1/250-n. Lsg.)  
1 cem = 0,0001 g CaO;

bei Angabe von cem Alkalität oder Säure:

200 cem 1/10-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 1/10-n. NaOH gel. auf 5 l (1/250-n. Lsg.)  
1 cem = 0,04 cem Alkalität oder Säure.

Zur Ausführung der Best. werden 10 g Zucker in neutralem W. (Titration von 1 l mit obigen Säuren oder Laugen nach Zusatz von 1—2 Tropfen Phenolphthalein) gel., auf 200 cem aufgefüllt u. je nach Bedarf mit Lauge oder Säure titriert. Für dunklere Zucker empfiehlt sich, 10 g in 500 cem zu lösen, für sehr dunkle Zucker ist die Best. nur angenähert richtig. — Einige weitere Bemerkungen betreffen die Gärungen, denen Zuckerrohr unterliegen kann, und als deren gefürchtetste die schleimige Gärung gilt, die durch *Leuconostoc mesenteroides* u. andere Bakterien hervorgerufen wird. (Louisiana Bulletin Nr. 135. [Technical Bulletin.] Dezember 1912. Agricultural Experiment Stations of the Louisiana State University and A. u. M. College. Sep. v. Vf. 14/3. 1913. 83 Seiten.) RÜHLE.

G. D. Elsdon und Herbert Hawley, *Der Nachweis einer Verfälschung von Leinöl*. Einige Bemerkungen zu der Diskussion über den gleichnamigen Vortrag der Vf. (S. 747). (The Analyst 38. 104. März.) RÜHLE.

Louis E. Levi und Aug. C. Orthmann, *Beitrag zur Analyse der Gerbstoffe*. (Vf. Collegium 1912. 33; C. 1912. I. 1057.) Angabe einiger Vergleichsbest.



zwischen dem Hautpulververf. und dem Verf. der Vf. Das zu diesem Verf. verwendete Reagens fällt keine Nichtgerbstoffe und keine Sulfitcelluloseextrakte. (Journ. of Amer. Leather Chemists Assoc. 1913. Januar; Collegium 1913. 79—80. 1/3. [Dezember 1912.] Lab. of PFISTER & VOGEL, Leather Co.) RÜHLE.

A. Tschirch und W. Schmitz, *Über eine Methode zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile des Rohkautschuks*. Für die Best. der N-haltigen Nebenbestandteile des Rohkautschuks empfehlen Vf. die Verwendung von Pentachloräthan (Pentalin). Bei Verss. mit Rohpara wurden dünne Stücke aus der Mitte eines Parablocks 8 Tage lang im Vakuumexsiccator getrocknet. 2,5 g dieses getrockneten Materials wurden in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben mit 40—60 ccm Pentalin übergossen und im Trockenschrank auf 80° erhitzt, bis eine dünnflüssige, homogene Mischung entstanden war (ca. 4—6 Stdn. lang). Nach dem Erkalten wurde mit einer reichlichen Menge Chlf. verd., im Scheidetrichter absetzen gelassen und durch gewöhnliche Papierfilter filtriert. Verd. man genügend mit Chlf. (mit ca. 400 ccm), so bereitet die Filtration keine Schwierigkeiten. Der Rückstand wird entweder durch Auswaschen mit Chlf. auf dem Filter oder durch Extraktion des sorgfältig zusammengefalteten Filters im Soxhlet von Resten des Kautschuk-KW-stoffs (von den Vf. Kautschu-Gutta genannt) und Pentalinresten befreit, dann im Vakuumexsiccator getrocknet u. gewogen. Nach der Wägung wird der N-Gehalt (im Rückstand samt Filter) nach der von den Vf. angegebenen modifizierten KJELDAHLSchen Methode (S. 1232) bestimmt. Vf. erhielten aus Rohpara 2,9—3,1% Rückstand, der 11—12,6% N enthielt. Der Rohkautschuk selbst enthielt 0,3571% N, von denen im Rückstand nach dem Pentalinaufschluß 0,345% wiedergefunden wurden. Nach Abzug der Asche stieg der N-Gehalt des Rückstandes auf 14—15,6% und kommt so dem N-Gehalt chemisch reiner Eiweißkörper wesentlich näher. Da aber SPENCE bei seinen Arbeiten über den gleichen Gegenstand (Liverpool Univ. Inst. of Commercial Research in the Tropics, Bericht Nr. 13; C. 1908. I. 744) nur eine Eiweißrk. erhielt, die den Vf. wenig überzeugend erscheint, und sie selbst in den von ihnen isolierten N-haltigen Materialien überzeugende Eiweißrk. nicht erhalten konnten, so sind sie der Meinung, daß die N-haltigen Nebenbestandteile des Kautschuks nicht als eigentliche Eiweißkörper zu betrachten sind. (Gummi-Zeitung 26. 2079—81. Lab. von Prof. Dr. TSCHIRCH, Bern.) ALEXANDER.

F. Kirchhof, *Versuche zur direkten Bestimmung des Kautschuks durch Titration mittels Brom*. Schon vor der Veröffentlichung W. VAUBELS (S. 1236) hat Vf. Verss. zur direkten Best. des Kautschuks durch Titration mittels Brom ausgeführt. Je 5 g extrahierter Rohpara wurden in einer Glasstopfenflasche in ca. 200 ccm CCl<sub>4</sub> gel. und mit 1/5-n. Bromlsg. (in CCl<sub>4</sub>) im Überschuß versetzt. Nach verschieden langer Einwirkungsdauer (4—12 Stdn.) bei wiederholtem Durchschütteln des Flascheninhaltes wurde konz. wss. Jodkaliumlsg. zugesetzt und nach erfolgter vollständiger Umsetzung das ausgeschiedene Jod mit 1/10-n. Thiosulfat, unter Anwendung von Stärke als Indicator, zurücktitriert. Hierbei zeigte sich nun, daß die Rk. keinen scharfen Endpunkt aufwies, da sich die bereits durch Thiosulfat entfärbte Lsg. nach längerem Stehen wieder bläute. Ferner zeigten die Verss., daß, wie schon wiederholt beobachtet worden ist, die addierte Brommenge sehr von der Einwirkungsdauer der Bromlsg. abhängig ist. Die gefundenen Werte schwankten zwischen 94,4 und 117%, auf C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> berechnet. In keinem Falle konnte die B. einer der von VAUBEL angeführten Gleichung entsprechenden Menge HBr festgestellt werden. Die Menge des abgespaltenen HBr hängt nur von der Reinheit (H<sub>2</sub>O-Freiheit) der Reagenzien, der Temp., Konzentration und Dauer der Einw. des Broms ab. Auch bei vulkanisiertem Kautschuk wurden keine besseren Ergebnisse erzielt. Vf.



zweifelt daran, daß die Methode VAUBELS zuverlässigere Resultate liefert, da beide Verf. auf dem Vers. der Anwendung einer Ionenrk. auf ein Kolloid beruhen. (Gummi-Zeitung 27. 9. Steyer, Ob.-Österr.)

ALEXANDER.

G. D. Lander und H. W. Winter, *Antipyrin in der toxikologischen Analyse*. Ein ausgezeichnetes Mittel zum Nachweise ist die Rk. von STEENSMA (Pharmaceutisch Weekblad 44. 1066; Pharmaz. Ztg. 52. 851; The Analyst 33. 14; C. 1907. II. 1272); zum Ausziehen aus neutraler, ammoniakalischer oder salzsaurer Lsg. eignet sich am besten Chlf. Leichtpetroleum zieht *Antipyrin* nicht aus, Ä., Äthylacetat und Bzn. in geringerem Maße als Chlf. Aus Harn läßt es sich ohne vorheriges Klären, etwa mit Bleiessig, ausziehen, aus Eingeweiden im üblichen STAS-OTTOSchen Gange nachweisen, wenn es in einer Menge von wenigstens 1 mg in 4 Unzen (rd. 113 g) zugegen ist; bei unter diesem Werte liegenden Mengen werden die Ergebnisse zweifelhaft oder negativ. (The Analyst 38. 97—98. März. [5/2.\*].)

RÜHLE.

### Technische Chemie.

H. Lührig, *Eine weitere Verseuchung einer zentralen Grundwasserversorgung durch Veränderungen im Moorboden*. Es wird eingehend über eine vom Vf. beobachtete Wasserkalamität berichtet, und die zu ihrer Behebung bzgl. Einschränkung angewandten Maßnahmen werden besprochen; die zu beobachtenden Erscheinungen entsprechen vollkommen denen, die bei der Breslauer Trinkwasserkatastrophe (Vf. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 441 u. 14. 40; C. 1907. I. 1710 u. II. 1126) auftraten. Da in dem hier erörterten Falle dem Vf. ziemlich frühzeitig Gelegenheit gegeben war, einzugreifen, so gelang es hier, die im Breslauer Falle nur auf Rückschlüsse und auf Laboratoriumsverss. begründeten Erklärungsverss. in vollem Umfange zu bestätigen. Danach steht fest, daß in beiden Fällen durch Fallen des Grundwasserspiegels der moorige Untergrund für den Luftzutritt freigelegt wurde, wobei Oxydation der darin in großen Mengen vorhandenen Sulfide des Fe u. Mn unter B. freier  $H_2SO_4$  eintrat. Bei einer durch Hochwasser herbeigeführten Überflutung des Geländes wurden die S. u. die Sulfate des Fe u. Mn und andere Salze in die Tiefe geführt, wo sie sich mit dem Grundwasser mischten und mit diesem in die Leitung gelangten. Vf. weist auf Grund dieses neuen Vorkommnisses erneut auf die Wichtigkeit auch der chemischen Wasseruntersuchung und der ständigen chemischen Kontrolle von Wasserversorgungsanlagen hin. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 241—76. 1/3. [18/1.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

RÜHLE.

G. Weissenberger, *Zur Kontrolle der Kesselspeisewasserreinigung*. Nach kritischer Besprechung der hierzu bereits vorgeschlagenen Verf. gibt Vf. eine Arbeitsweise an, die zugleich schnell durchführbar, einfach u. genau ist. Als Meßgefäße finden Büretten Anwendung; die Lsgg. sind nach WEHRENFENNIG einander äquivalent; 1 ccm entspricht 2 Äquivalentgraden. Die im Durchschnitt erreichte Genauigkeit beträgt  $\pm 0,5$  Tropfen oder etwa 220 ccm Reagensfl. auf 1 cbm. Zur Ausführung des Verf. werden 100 ccm des auf Zimmertemp. abgekühlten W. mit 10 Tropfen 20%ig. NaCl-Lsg. und 2 Tropfen Phenolphthalein (1:100 A. [95%ig]) versetzt und bis zur Entfärbung titriert. Dann werden 2 Tropfen Methylorange zugefügt, bis zum Farbumschlag weiter titriert und in der neutralen Fl. mit Seifenlsg. die Härte bestimmt. Aus einer Tabelle ist dann die je nach den erhaltenen Ergebnissen notwendige Abänderung der Zusätze zu entnehmen. (Ztschr.



f. angew. Ch. 26. 140—43. 7/3. [21/1.] Wien. Lab. f. anorg. Chem. an der K.K. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

E. E. Basch, *Vom Abblasen und von den Salzen des Kesselwassers*. Es wird an Hand der Literatur und Erfahrung festgestellt, was von einem regelmäßigen Abblasen des Kesselwassers erwartet werden kann. Danach kann es Kesselsteinbildung nicht hintanhaltend, vermindert kaum die Verdampfungstemp. u. den Kohleverbrauch technisch gar nicht. Abgeblasen wird gewöhnlich nur wegen der gel. Stoffe; allgemein gültige Grenzzahlen können weder für die einzelnen Salze, noch für ihre Gesamtheit angegeben werden. Gegenwart von  $\text{NaNO}_2$  verlangt weitgehendste Wasserreinigung und ausgiebiges Abblasen. (Chem.-Ztg. 37. 289—90. 8/3. 296—97. 11/3.) RÜHLE.

B. Richter, *Ein Beitrag zur Erklärung des plötzlichen Auftretens von Mangan im Trinkwasser*. Infolge vorübergehenden Abschließens eines Sammelbassins und dadurch bedingtes Steigen des Wasserstandes war im umliegenden Gelände der Grundwasserspiegel gestiegen, wodurch manganhaltige Feldspate angewaschen waren. Durch Tieferlegen des Überfallrohres und dauerndes Ablaufenlassen des Brunnens gelang es, den Grundwasserspiegel herabzudrücken, mit dem Erfolge, daß die manganführenden Schichten nicht mehr erreicht wurden, und das W. wieder manganfrei wurde. (Pharm. Zentralhalle 54. 261—64. 13/3. Groß-Schweidnitz.) GRIMME.

Franz Halla, *Korrosions- und Rostungsversuche an sherardisiertem Schmiedeeisen*. Unter Sherardisieren versteht man ein trockenenes Verzinkungsverfahren, das darin besteht, daß man Eisen in Zinkstaub einpackt u. auf hinreichend hohe, unterhalb des F. des Zn gelegene Temp. erhitzt. Um die Widerstandsfähigkeit des sherardisierten Eisen zu prüfen, wurden Nägel auf diese Weise verzinkt und eine Zeitlang mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder W. behandelt. Nach bestimmten Zeiten wurde die Gewichtsabnahme, bezw. bei den Verss. mit W. die Zeit bis zum Eintritt der sichtbaren Rostung bestimmt; außerdem wurde die gel. Fe-Menge mit  $\text{KMnO}_4$  titriert. In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergab sich stets ein regelmäßiger Verlauf des Angriffes; die pro Zeiteinheit aufgelöste Menge sinkt erst sehr rasch bis zu einem Minimum, steigt dann etwas an, bleibt längere Zeit konstant und sinkt dann wieder ab. Die Auflösung der Eisenoberflächen erfolgt, wie auch theoretisch zu erwarten, bei einem aktiven Zustande des Fe. Im allgemeinen muß der Erfolg des Sherardisierens als recht günstig bezeichnet werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 221—26. 1/3. [13/1.] Wien. Lab. d. K. K. Gewerbeförderungsamtes.) SACKUR.

Siegfried Hilpert und Fritz Herrmann, *Über die thermoelektrischen Eigenschaften einiger irreversibler Nickel- und Manganstähle*. In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 60; C. 1912. I. 758) war festgestellt worden, daß die magnetischen Eigenschaften gewisser Ni- u. Mn-Stähle in bestimmten Temperaturbereichen von der thermischen Vorbehandlung in hohem Maße abhängig sind, daß also diese Stähle Hysteresis zeigen. Es ist nun die Frage aufzuwerfen, ob diese Erscheinung auf chemischen oder physikalischen Ursachen beruht, ob sie also auf Verschiedenheiten der Molekeln oder der molekularen Anordnung beruht. Ersteres würde wahrscheinlich sein, wenn auch andere Eigenschaften nichtmagnetischer Art von der Vorbehandlung abhängig sind. Tatsächlich gelang es festzustellen, daß die thermoelektrische Kraft eines 27,5%<sub>ig</sub> Ni-Stahles gegen Cu und gegen Konstantan dieselbe Hysteresis zeigt wie die magnetischen Eigenschaften. So gab z. B. dieser Stahl nach einer Vorbehandlung auf  $-185^\circ$  bei Zimmertemp. eine EMK von 7,7 Mikrovolt pro Grad gegen Konstantan, nach Vorbehandlung auf  $+600^\circ$



von 36,4. Ein 12%ig. Ni-Stahl, sowie einige Manganstahle, die ebenfalls magnetische Hysteresis zeigten, ergaben keinen Einfluß der Vorbehandlung auf die Thermokraft. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 215—19. 1/3. [4/1.] Anorgan. Chem. Inst. Techn. Hochschule. Charlottenburg.) SACKUR.

Hugo Ditz, *Über das vermeintliche Vorkommen eines Peroxyds in dem der Einwirkung der Luft ausgesetzten Kalkhydrat und im Aragonit.* In einer kürzlich (vgl. S. 130) veröffentlichten Abhandlung erklärt VAUBEL die korrodierende Wrkg. des Kalkmörtels an Bleiröhren mit dem von ihm regelmäßig beobachteten Vorkommen eines Superoxyds in dem an der Luft getrockneten Kalkhydrat. Vf. weist darauf hin, daß schon früher TARUGI (Gazz. chim. ital. 34. II. 254; Ztschr. f. angew. Ch. 18. 104; C. 1904. II. 1531) den Nachweis eines solchen Superoxyds zu erbringen versucht hat. Nach seinen, im Original ausführlich beschriebenen Verss. kommt nun Vf. zu der Ansicht, daß weder TARUGI, noch VAUBEL einen Beweis für die B. eines Peroxyds bei der Einw. von Luft auf Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temp. erbracht haben, indem ihre Rkk., soweit sie sich bestätigen ließen, nicht auf vorhandenes Peroxyd, sondern hauptsächlich auf im Kalkhydrat vorhandenes Eisen, bezw. auf gebildetes Nitrit zurückzuführen sein dürften. Ebenso hält Vf. das von VAUBEL behauptete Vorkommen von Superoxyd im Aragonit für sehr unwahrscheinlich und durchaus unbewiesen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 208—27. 7/2. 1913. [Dezember 1912.] Prag. Anorgan.-technolog. Lab. d. Deutschen techn. Hochschule.) POSNER.

H. Pellet, *Über die Klärung der Säfte der zweiten Scheidung, der sulfitierten Säfte und der Siruplösungen für die Polarisation.* (Vgl. Vf., S. 744—746.) Es werden die Schwierigkeiten, die sich der Klärung zuweilen entgegenstellen, besprochen, Mittel, sie zu überwinden, angegeben, die Verhältnisse, die bei den verschiedenen Verf. zur Polarisation (direkt mit Bleiessig, mit  $\text{SO}_2$  [PELLET], nach dem ursprünglichen und dem vom Vf. abgeänderten CLERGETSchen Verf.) obwalten, erörtert u. das Verf. des Vfs. mit Anwendung von  $\text{SO}_2$  als in allen Fällen, sowohl bei Rüben wie auch Rohrzuckerprodd., als anscheinend das einzig brauchbare bezeichnet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 453—56. Februar.) RÜHLE.

Jules Robart, *Beitrag zum Studium der Färbung der Zuckerfabrikserzeugnisse.* Die Ergebnisse der Verss. sind, daß die in Zuckerfabriken meist angewandte Wärme auf den Zucker in reiner Lsg. ohne Einfluß ist, daß die Färbung durch die Einw. des Alkalis unter dem Einflusse der Temp. zustande kommt, derart, daß die Temp. die Zers. des Zuckers, und die Alkalien oder ihre Carbonate die Färbung verursachen. Derartige Färbungen widerstehen zum großen Teil der üblichen Behandlung mit  $\text{SO}_2$  u. Hydrosulfiten, wenn die Erzeugnisse schwach alkal. sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 457—63. Februar.) RÜHLE.

H. Claassen, *Bestimmung der Zuckerverluste vom Dünnsaft bis zum Dicksaft und den fertigen Erzeugnissen während der Kampagne 1912/13.* Vf. beschreibt eingehend das zur unmittelbaren Best. dieser Verluste angewandte Verf. Der Gesamtverlust, bezogen auf 100 kg Rüben, belief sich auf 0,03 oder 0,11%, je nachdem die Polarisation des Dünnsaftes nach der üblichen oder einer berichtigten Umrechnungstafel berechnet wurde; von letzterem Werte entfallen auf die Verdampfung etwa 0,07%, die Verkochung des Dicksaftes 0,02% u. die Verarbeitung der Sirupe 0,02%. Die Zahlen erklären sich zum Teil wohl durch unvermeidliche Fehler bei der Gewichtsbest., Probenahme und Unters., zum Teil aber durch Zerstörung von Zucker. Keinesfalls werden die durch die direkte Verlustbest. er-



hobenen Werte für die Zers. von Zucker beim Verdampfen, Verkochen und Kristallisieren 0,1% der Rüben überschreiten, wahrscheinlich betragen sie viel weniger, und es sind die rechnerisch mit den Tabellen von HERZFELD und DUSCHSKY (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 989; C. 1912. I. 167) ermittelten Verluste durch Zuckerzers. richtig. Treten somit größere Verluste auf, so können davon nur 0,1% auf die Verarbeitung von Dünnsaft abgerechnet werden, der größere Teil entsteht im vorhergehenden Betriebe, jedenfalls bei der Scheidung und Satura-tion. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 239—49. März.) RÜHLE.

J. Weisberg, *Einige Worte zum Artikel „Scheidungsversuche mit pülpelhaltigem Rohsaft“*. (Vgl. NEUMANN, S. 752.) Vf. bemerkt, daß er bereits früher festgestellt hat, daß unl. pektinsaurer CaO eine Polarisationsverminderung durch Mitreißen von Zuckerkalk verursachen kann, daß aber andererseits eine solche beim Kochen von pektinhaltiger Zuckerlsg. mit CaO eintreten kann durch B. linksdrehenden, durch Bleieisig nicht fällbaren, metapektinsauren CaO (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 7. 439 [1888/89] J. WEISBERG, Les matières pectiques de la betterave, leur rôle dans la fabrication et dans l'analyse). (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 254—55. März.) RÜHLE.

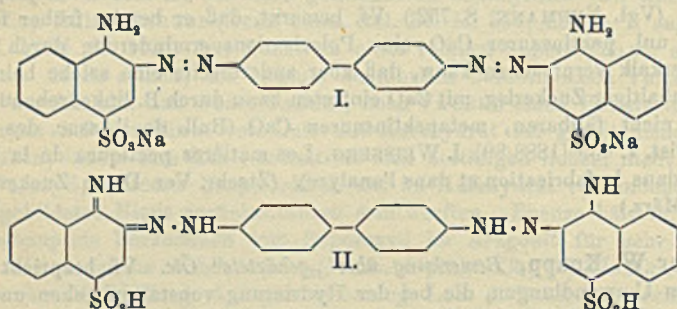
Arthur W. Knapp, *Bemerkung über „gehärtete“ Öle*. Vf. bespricht kurz die chemischen Umwandlungen, die bei der Hydrierung vonstatten gehen und sich an dem Fallen der Jodzahl und dem Ansteigen des F. zu erkennen geben. Zur Erkennung eines gehärteten Öles dient der Nachweis des Katalysators, des Ni. Zu dem Zweck werden 50 g Fett mit 20 ccm HCl erwärmt u. heftig geschüttelt; nach der Trennung der Schichten wird die saure Lsg. zur Trockne gebracht, in einem Tropfen W. gel. und dieser auf weißer Unterlage mit einem Tropfen Schwefel-ammonium versetzt. Dimethylglyoxim ist zum Nachweis des Ni nicht brauchbar, da nach PRALL (vgl. BÖMER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 104; C. 1912. II. 945) auch manche reine, unbehandelte Öle beim Behandeln mit HCl und direkter Prüfung mit Dimethylglyoximlsg. und NH<sub>3</sub> eine Rotfärbung geben, obgleich kein Ni darin zugegen ist. (The Analyst 38. 102—4. März. [5/2.\*]) RÜHLE.

Martin Auerbach, *Gehärtete Fette*. Zusammenfassende Besprechung an Hand eines Vortrages (vgl. GOLDSCHMIDT, Seifenfabrikant 1912. Nr. 28; Chem.-Ztg. 36. 945; C. 1912. II. 770). (Chem.-Ztg. 37. 297—99. 11/3.) RÜHLE.

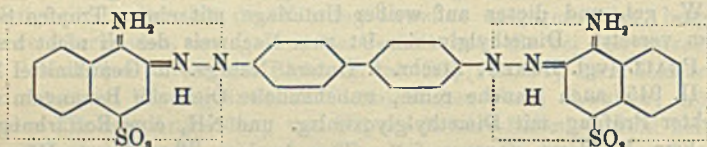
W. Fahrion, *Über geblasenes Leinöl*. Aus den Verss. des Vf. ergibt es sich, daß im geblasenen Leinöle die Oxysäuren nicht in Form von Triglyceriden, sondern in Form gemischter Glyceride, welche auch noch unoxydierte Fettsäuren enthalten, vorhanden sind. Das zur Unters. benutzte geblasene Leinöl hatte nachstehende Kennzahlen: SZ. 5,6, VZ. 200,3, Jodzahl 129,2, HEHNER-Zahl 93,6, in PAe. lösliche Fettsäuren 79,4%, in Ä. lösliche Oxysäuren 13,6%, Oxysäuren aus der wss. Lsg. 0,6%. Kennzahlen der Fettsäuren: F. 22, Jodzahl 144,6, SZ. 196,9, VZ. 198,3, Mol.-Gew. aus SZ. 284,4, Mol.-Gew. aus VZ. 282,5. Jodzahl der Oxysäuren 77,3. Die erhöhte VZ. des Öles beruht auf der B. der Oxysäuren, die außer der Carboxyl-gruppe noch andere schwach saure Gruppen enthalten, die Jodzahl zeigt, daß im geblasenen Öle nicht nur unveränderte Linolsäure, sondern auch noch unveränderte Linolensäure enthalten ist. Die Oxysäuren des geblasenen Leinöles lassen sich nur sehr schwer mit alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl verestern, so daß eine Kolophoniumbest. nach TWITCHELL stets viel zu hohe Werte liefern wird. (Farbenzeitung 18. 1227 bis 1228. 8/3.) GRIMME.



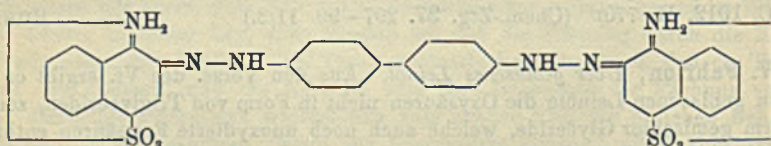
Th. Bogojawlenski und W. Schaposchnikow, *Über das Kongorot*. Schaposchnikow. Vf. untersuchten die Eigenschaften der noch wenig näher studierten substantiven Farbstoffe. Eine Reinigung derselben läßt sich meist durch eine Dialyse erreichen; beim Kongorot durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Es sollte die Farbänderung des Kongorots durch Einw. von SS. erklärt werden. Vf. unterscheidet in der Molekel substantiver Farbstoffe einen Kern (Diphenyl, Stilben etc.) und Seitengruppen mit Auxochrome- u. Sulfogruppen. Die Farbänderung wird auf Beweglichkeit der verschiedenen Doppelbindungen zurückgeführt, wobei die Auxochrome u. Sulfogruppen stark beteiligt sind. Die Strukturformeln für das Salz (I.) und die freie Säure (II.) sind folgende:



Vf. nennt die Bindungen, die bei den in Betracht kommenden Atomen vorhanden sind, „suspensive“ Bindungen; in folgender Formel sind sie punktiert angegeben:



Die Stabilisierung nach bestimmten Richtungen hängt von äußeren Bedingungen ab. Für die Struktur der reinen, blauen Modifikation des Kongo käme dann nur folgende Struktur in Betracht:



Bogojawlenski. Kongorot läßt sich krystallinisch erhalten, wenn man zur wss. Lsg. A. zugibt und stehen läßt; lange, rote Nadeln mit grünem Glanze; ziemlich unbeständig an der Luft; frische Lsgg. werden schon von geringen Mengen  $\text{CO}_2$  dunkler gefärbt. Viermal umkrystallisiertes Kongorot besitzt in W. folgende Leitfähigkeit:  $\nu = 100$ ,  $\lambda \cdot 10^{-3} = 1,067$ ;  $\nu = 3200$ ,  $\lambda \cdot 10^{-3} = 0,0473$ . Zusatz von NaCl oder KCl erniedrigt die Dissoziation des Kongorots. — Die Einw. von HCl findet nur auf das Natrium in den Sulfogruppen statt, unter B. der freien Säure, da das blaue Kongo durch Dialyse fast frei vom NaCl erhalten wird; in wss. Lsg. liegt eine echte kolloidale Lsg. vor. Kohlensäure wirkt analog ein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1813—44. 22/12. 1912. Kiew. Färberei-Lab. d. Polyt. Inst.)  
FRÖHLICH.



F. W. Hinrichsen, *Nachtrag zu meiner Arbeit über natürlichen und künstlichen Kautschuk.* (Vgl. S. 667.) (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 155. Febr. Berlin-Zehlendorf.)  
FÖRSTER.

W. Schellmann, *Zum Artikel: „Über ostafrikanische Plantagenkautschuke von Ed. Marckwald und Fritz Frank“.* Vf. nimmt Stellung zu den Behauptungen von Ed. MARCKWALD u. FRITZ FRANK (Der Pflanzer 8. 433; C. 1912. II. 973), sie hätten durch ihre Unterss. erwiesen, daß jedwede Vorbehandlung im Gewinnungslande verfehlt, u. daß die heutige Nachbehandlung des Kautschuks im Gewinnungslande, u. zwar sowohl die derzeitige Art des Waschens wie des Zusammenwalzens oder Pressens nach voraufgegangenem Erwärmen schädlich sei. Vf. zeigt, daß das Beweismaterial von MARCKWALD u. FRANK nur aus 2 Proben besteht, von denen die eine einer von der üblichen abweichenden Behandlungsweise unterzogen und auch die andere nicht vollkommen einwandfrei behandelt worden ist. (Der Pflanzer 9. 18—20. Januar.)  
ALEXANDER.

Rudolf Ditmar, *Die Veränderung des Erweichungspunktes der Guttapercha durch Zusätze.* Durch Entharzung der Guttapercha mit Hilfe von Lösungsmitteln läßt sich der Erweichungspunkt erhöhen, bis als Maximum der Erweichungspunkt der reinen Gutta erreicht ist. Diese Methode hat den Nachteil, daß eine entharzte Guttapercha wesentlich leichter oxydiert, als harzhaltige. Über dieses Maximum kann man leicht hinauskommen, „durch Herst. einer kolloiden Suspension, indem man in das polydisperse System (Gutta + die verschiedenen Harzsorten) eine fein pulverisierte anorganische Phase gleichsam als Rückgrat der kolloiden M. hineinsuspendiert. Je dispergierter die Zusätze sind, desto größer die Oberflächenwrkg., desto größer die Adsorption des Guttaperchaharzes, desto größer die Skelettierung des Guttapercha-KW-stoffes, desto stärker die Verfestigung, desto höher liegt der Erweichungspunkt. Die angewandte Menge des speziellen Zusatzes, resp. das Verhältnis zwischen dem einzelnen Zusatz und der Guttapercha ist von wesentlichem Einfluß auf die Höhe des Erweichungspunktes.“ Dieser Theorie entsprechend konnte Vf. den Erweichungspunkt von Gulaiguttapercha (38°) durch Zusatz von getrockneter Kieselgur bis auf 55° erhöhen. Das Maximum wird bei einem Zusatz von 100% erreicht. Weitere Mengen erniedrigen den Erweichungspunkt wieder. Wesentlich anders als die „stark disperse“ Kieselgur verhält sich das spezifisch schwere Bariumsulfat. Bei 70% Bariumsulfat erreicht der Erweichungspunkt mit 44° sein Maximum. Bei Zusatz von Magnesia usta „leicht“ beträgt die Erhöhung nicht weniger als 46°. Der Erweichungspunkt steigt bis auf 84° bei 140% MgO. Die 145 und 150% MgO enthaltende Guttapercha bog sich bei 100° nicht mehr, sondern blieb hart und brüchig. Durch Zusatz von Tjipetir-Guttapercha (Erweichungspunkt 59°) konnte der Erweichungspunkt der Gulaiguttapercha bis auf 58° (bei 135—150% Tjipetir) erhöht werden. Teer vom Tropfpunkt 34° erniedrigt den Erweichungspunkt der Gulaiguttapercha. Mehr als 40% Teer ließen sich auf der Walze nicht hineinbringen. Bei diesem Zusatz liegt der Erweichungspunkt bei 34°. (Gummi-Zeitung 27. 384—85. Kautschuk-Lab. des Vfs. Graz.) ALEXANDER.

E. Stern, *Über die Vulkanisation des Kautschuks.* Vf. unterzieht die jüngeren Arbeiten über die *Vulkanisation und die Devulkanisation des Kautschuks* einer kritischen Besprechung und vertritt den Standpunkt, daß der einzige Weg, der zu einer einheitlichen Theorie der Vulkanisation und Regeneration führen kann, die Unters. der Vulkanisation in Lösung sei. Die Vulkanisation der Praxis ist eine heterogene Rk., die sich im einfachsten Falle zwischen der Schwefelphase und der sehr entwickelten Kautschukphase vollzieht. Die Kautschukphase ist das Reaktions-



medium, mit welchem der Schwefel proportional seiner Menge reagiert. Die Konzentration des Kautschuks ist praktisch während des Verlaufes der Vulkanisation konstant. Daher ist:  $V = k C_{\text{Kautschuk}} \times C_{\text{Schwefel}} = K \times C_{\text{Schwefel}}$ . Sehr viel weiter führt die Theorie der Vulkanisation nicht, solange man nicht einfache Verhältnisse zugrunde legt. Dagegen ist der Weg klar vorgezeichnet, sobald man in Lsg. arbeitet. Vf. skizziert ihn kurz folgendermaßen: Geht man von der Annahme aus, daß die Vulkanisation ein umkehrbarer Vorgang sei, so ist für eine bestimmte Temp. ( $T$ ) die Geschwindigkeit der Vulkanisation ( $k$ ) und der Devulkanisation ( $k_1$ ) zu ermitteln. Dabei ist es ganz gleichgültig, bis zu welchem Grade die Regeneration möglich ist. Auf alle Fälle wird sich ein definiertes Gleichgewicht einstellen, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen einmal von dem System  $C_{10}H_{16} +$  Schwefel, das andere Mal von der irgendwie zusammengesetzten Kautschuk-Schwefelverb. ausgeht. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Vulkanisation und der Regeneration  $\frac{k}{k_1} = K$  ist die Gleichgewichtskonstante der

Vulkanisation für die Temp.  $T$ . Es ist sehr wohl möglich, daß dieses Gleichgewicht für die Devulkanisation sehr ungünstig liegt, d. h., daß  $k_1$  im Vergleich zu  $k$  sehr klein ist. Die Geschwindigkeit der Vulkanisation wird durch Katalysatoren beeinflusst.  $k$  nimmt also durch katalytische Einflüsse größere oder kleinere Werte an. Dementsprechend wird aber auch  $k_1$ , die Reaktionskonstante der Regeneration, wachsen oder abnehmen; denn die Gleichgewichtslage  $K$  läßt sich durch ideale Katalysatoren nicht verschieben. Jeder Katalysator, der also die Vulkanisation beschleunigt, beschleunigt auch die Regeneration. Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  für die Temp.  $T_1$  und  $T_2$  erlaubt die Anwendung der Gleichung: In  $\frac{K_2}{K_1} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ .  $U$  bedeutet die Wärmetönung der Rk. Hat man diese Daten, so ist eine klare und sichere Grundlage für die Theorie der Vulkanisation und Regeneration gegeben. Erst dann hat man die Möglichkeit, die gewonnenen Resultate auf die Verhältnisse der Praxis zu übertragen, und kann feststellen, welchen Einfluß das kolloide Reaktionsmedium an Stelle der homogenen (oder mikroheterogenen) Lsg. auf die Vorgänge bei der Vulkanisation hat. (Gummi-Zeitung 27. 623—26.)

ALEXANDER.

**Heinrich Loewen**, *Bemerkungen zur Vulkanisation des Kautschuks*. Vf. berichtigt eine irrtümliche Wiedergabe seiner Anschauungen in der kritischen Besprechung E. STERNs (vgl. das vorst. Ref.) und faßt seine Vorstellung vom Wesen der Vulkanisation kurz dahin zusammen: Die Bindung des Schwefels bei der Vulkanisation ist ein chemischer Vorgang. Für keine der im Zusammenhang mit der Vulkanisation beobachteten Erscheinungen ist bisher ein Beweis erbracht worden, der zur Annahme von Adsorptionsvorgängen, sei es bei der Vulkanisation selbst, sei es als deren Vorstufe, zwingen könnte. Diese Ansicht des Vfs. (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1553; C. 1912. II. 1079) ist bisher in keinem Punkte widerlegt worden.

Bemerkungen, die STERN an diese Ausführungen knüpft, veranlassen den Vf., an den eigenen Definitionen STERNs zu zeigen, daß, wie Vf. schon früher (l. c.) hervorhob, der Begriff der Adsorption keineswegs feststeht. (Gummi-Zeitung 27. 744. 923.)

ALEXANDER.

**J. W. Geller**, *Chemie des Kautschuks und der Guttapercha*. Jahresbericht über die im Jahre 1912 erschienenen wissenschaftlichen und wissenschaftlich-technischen Arbeiten. (Gummi-Zeitung 27. 780—82. 831—33. 882—85.)

ALEXANDER.



**G. Herzog**, *Über die Prüfung der Luftdurchlässigkeit von Geweben*. Wasserdicht imprägnierte Stoffe für Bekleidungs Zwecke sollen wegen der hygienischen Bedeutung der Luftdurchlässigkeit eine im Vergleich mit dem ursprünglichen Gewebe möglichst wenig verminderte Porosität zeigen. Vf. beschreibt Apparaturen zur Feststellung der Luftdurchlässigkeit von trockenen und durchnässten Geweben und teilt die bei verschiedenen Stoffen ermittelten Resultate mit. (Elsäss. Textilblatt 1912. Nr. 42—51; nach Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 30. 309—19. Abteil. f. papier- u. textiltechn. Prüfungen.) HÖHN.

**Herm. Ley**, *Beitrag zur Zinnphosphatbeschwerung der Seide*. Die Resultate des Vf. widersprechen den Ansichten SISLEYS und bestätigen die Beobachtungen HEERMANN'S (Chem.-Ztg. 35. 829; C. 1911. II. 917). — Die Pinkbeschwerung der Seide ist eine Vereinigung von Imprägnierung und chemischem Prozeß. Die Hohlräume der Seidenfaser saugen sich im Zinnchloridbad zunächst ohne Änderung der Lösungskonz. voll Zinnchlorid, das dann durch Säureabsorption der Seiden-substanz, Ggw. von Alkali (vom Seifen) oder W. im Seideninneren hydrolytisch in Stauhydroxyd und HCl gespalten wird; das  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  reagiert dann mit dem  $\text{SnCl}_4$  des Bades weiter unter B. von Oxychloriden. Daß Zinnoxychlorid in der Faser zurückgehalten wird, läßt sich durch Best. des Cl in der gepinkten und bis zur neutralen Rk. gewaschenen Seide nachweisen, wobei die Chloridrk. nach Höhe der Pinkzüge an Stärke zunimmt. Die Zunahme der Beschwerung verläuft bei den verschiedenen Pinkzügen sehr unregelmäßig. — Der Phosphatierprozeß der gepinkten Seide verläuft noch bedeutend komplizierter als der Pinkprozeß. Die Alkalinität der Natriumphosphatbäder nimmt dabei mit steigendem Gebrauch durchweg ab, und zwar steigend mit der Zahl der vorher vorgenommenen Pinkzüge. Die Abnahme des Gehaltes an Natriumphosphat im Verhältnis zum Gesamtgehalt des Bades ist meist gering, und die Phosphatfortnahme steigt nicht unbedingt konform mit der Steigerung der Pinkzüge; analog sprungweise geht die Erschwerungstätigkeit der Phosphatbäder vor sich. Das Phosphatbad reichert, steigend mit der Steigerung der Pinkzüge, Zinn an, und zwar in Form von zinnsaurem Na. — Auf der Faser entsteht beim Phosphatierprozeß zunächst Natriumstannat, das dann weiter in Zinnphosphat übergeht, wobei einer der beiden Prozesse überwiegen kann; je nach Umwandlung in Zinnphosphat oder Natriumstannat oder nach Spaltung der Oxychloride wird mehr oder weniger Phosphat chemisch aufgenommen, u. dementsprechend schwankt die Gewichtszunahme der Seide durch das Phosphation, je nachdem das Phosphat zur B. einer Zinnphosphorsäureverb. verbraucht wird, also zu einem das Gewicht der Seide vermehrenden Vorgang, oder nur zum Spalten einer bereits vorhandenen Zinnverb. — Das Zinn findet sich im Phosphatbad außer als Natriumstannat noch als kolloidal gelöstes Zinnhydroxyd, entstanden durch Einw. schwacher HCl auf  $\text{Sn}(\text{ONa})_4$ . Zur *Entzinnung* erhitzt man das Bad mit konz. Schwefelnatriumlg. zum Sd., kühlt ab und zers. mit HCl, wobei sich das Sn quantitativ abscheidet. Erreicht die Zinnanreicherung eine gewisse Höhe (ca. 5 g in 1 l Bad), so erfolgt von selbst Ausscheidung einer unl. Zinnverb. (Chem.-Ztg. 36. 1405—7. 3/12. 1466—69. 17/12. 1912. Elberfeld.) HÖHN.

**A. Scheller**, *Untersuchung einiger rumänischer Rohöltypen*. Es sind die hauptsächlichsten rumänischen Rohöltypen auf D., Verhalten beim Destillieren, Gehalt an Paraffin und Asphalt, Elementarzus., Heizwert, Jodzahl, SZ., Carbürgehalt und einige physikalische Eigenschaften untersucht worden; die Ergebnisse werden in einer Tabelle zusammengestellt. (Petroleum 8. 730—31. 5/3. Zentrallab. d. Steaua Romana.) RÜHLE.



**Karl Bunte**, *Der Einfluß der Gasbeschaffenheit auf die Verwendung*. Vf. spricht die Mannigfaltigkeit der Gasbeschaffenheit, wie sie sich durch Heizwert, D., Gaszus., Luftbedarf und Entzündungsgeschwindigkeit charakterisiert, berücksichtigt dabei auch den Einfluß des Druckes und untersucht, in wieweit die Gasverbrauchsapparate, vor allem die Lampen diesem Wechsel Rechnung tragen und Rechnung tragen können. Er fordert dann von den Gaswerken sorgfältige Konstanthaltung des Druckes event. unter vermehrter Verwendung von Druck- und Konsumregulatoren, ferner einen gleichmäßigen Wassergaszusatz das ganze Jahr hindurch bei Tag und bei Nacht, schließlich noch eine dauernde Kontrolle der Entzündungsgeschwindigkeit; von den Fabrikanten der Verbrauchsapparate aber fordert er, daß sie nicht nur einen einzigen Leuchtgastyp ihren Konstruktionen zugrunde legen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 173—77. 22/2. 197—201. 1/3. Karlsruhe i. B.)  
LEIMBACH.

**André Kling und D. Florentin**, *Einwirkung der tiefen Temperaturen auf die Explosivkörper*. Die Empfindlichkeit der verschiedensten Explosivkörper gegenüber den Zündern wird durch vorheriges Abkühlen auf tiefe Temp. (fl. Luft, feste CO<sub>2</sub> etc.) beträchtlich vermindert, u. zwar sind die Wrkgg. des Abkühlens sowohl beim Zünder, wie beim Explosivkörper selbst bemerkbar. Die Explosivkraft, gemessen in TRAUZLSchem Blei, scheint durch das Abkühlen nicht merklich vermindert zu werden, wenn die Zündung wirksam genug ist, um die vollständige Verpuffung des Explosivkörpers herbeizuführen. Wenn die Explosion erreicht wird, so beeinflußt das vorherige Abkühlen die Fortpflanzung der Explosionswelle nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 694—96. [3/3.\*])  
DÜSTERBEHN.

**C. Piest**, *Ein Acetonersatz*. Er wird von der Chemischen Fabrik Buckau-Magdeburg, Abteilung DUBOIS und KAUFMANN, Rheinau (Baden) in den Handel gebracht. Er scheint aus einem zusammengesetzten Ester zu bestehen, D.<sup>16</sup> 0,915. Die über 75° übergehenden Anteile schwach saure Rk., die von 51—75° erhaltenen Anteile neutrale Rk. Der Ersatz ist zur Herst. von Lsgg. von Schießbaumwolle, Kollodiumwolle und Nitrokohlenwasserstoffe brauchbar. Kollodiumwolle löst sich in einer Lsg. von Campher in Acetonersatz, und in einer Lsg. von Campher in einem Gemisch von Acetonersatz u. A. Der Ersatz scheint daher auch zur Herst. von Celluloid geeignet zu sein. (Chem.-Ztg. 37. 299. 11/3.)  
RÜHLE.

**O. J. Williams**, *Untersuchung über elektrisches Gerben*. Vorläufige Notiz. Gleichstrom zerstört den Gerbstoff in Gerbbrühen schnell, Wechselstrom (93 Perioden in der Sekunde) hat schwerlich irgend eine Wrkg. darauf, beschleunigt aber trotzdem die Gerbung von Häuten durch elektrische Endosmose. (Collegium 1913. 76—78. 1/3. [7/2.] Bristol. Dep. of Electrical Engineering. University.)  
RÜHLE.

**Leopold Pollak**, *Ein neues Klär- und Entfärbungsmittel für die Gerbextrakt-industrie*. Vf. hat 2 von EDMUND DAMMER in Duisburg hergestellte Klär- und Entfärbungsmittel, Marke I (mit 7,56% N) und II (mit 6,72% N) untersucht und damit bei Verss. mit Kastanien- und Eichenholzextrakt günstige Ergebnisse erzielt. Es sind hellgelbe Pulver, die sich mit W. emulgieren. Der größte Teil des N ist in einer wasserlöslichen Form enthalten, welche Lsg. auch in der Hitze nicht koaguliert, und durch schwache Salze und SS. in Flocken gefällt wird. Die Löslichkeit ist in h. W. fast die gleiche wie in k. W. (Collegium 1913. 84—86. 1/3. [11/2.] Aussig a. d. Elbe.)  
RÜHLE.

**Leopold Pollak**, *Natürliche organische Säuren des Kastanienholzextraktes*. (Vgl. JEDLIČKA, S. 1074.) Auf Essigsäure berechnet, enthält Kastanienholz, frisch und



lufttrocken 0,06—0,075%, flüchtige SS., ausgelaugt und lufttrocken 0,06—0,09%. Weitere Angaben beziehen sich auf Kastanienholzbrühen und -extrakte. (Collegium 1913. 86—88. 1/3. [15/2.] Aussig a. d. Elbe.) RÜHLE.

**Joh. Paessler, Über die Zuckergehalte der pflanzlichen Gerbmittel und Gerbstoffauszüge.** Es wurden die wichtigsten Gerbmittel und Gerbstoffauszüge auf ihren Gehalt an *traubenzuckerartigen* und an *rohrzuckerartigen* Stoffen nach den von v. SCHROEDER gegebenen Vorschriften (PAESSLER, „Die Verfahren zur Unters. des lohlgaren und des chromgaren Leders und die Zuckerbestimmung in Gerbmitteln, Gerbstoffauszügen und Gerbebrühen“. Selbstverlag des Vfs.) untersucht und daneben die üblichen Unterss. nach dem Filterverf. (F.) und nach dem Schüttelverf. (Sch.) ausgeführt. Ausdrücklich wird hervorgehoben, daß es unbedingt nötig ist, vor der Behandlung mit der alkal. Cu-Lsg. sämtlichen Gerbstoff auszufällen u. an der Kochdauer von 30 Minuten festzuhalten. Nachfolgend sind die auf 100 Teile Gerbstoff der untersuchten Gerbmittel nach den beiden Verff. entfallenden Mengen an Nichtgerbstoffen, trauben- u. rohrzuckerartigen Stoffen zusammengestellt:

	Nicht-gerbstoffe		Traubenzuckerartige Stoffe		Rohrzuckerartige Stoffe	
	F.	Sch.	F.	Sch.	F.	Sch.
Fichtenrinde . . . .	69	93	29	33	12	14
Eichenrinde . . . .	60	74	27	30	0	0
Sumach . . . . .	60	74	16.	17	2	2
Myrobalanen, entkernt	35	49	17	18	0	0
Myrobalanen . . . .	33	48	16	17	0	0
Dividivi . . . . .	41	55	10	11	4	4
Mimosenrinde . . . .	32	39	5,5	6,0	8	8,5
Valonea . . . . .	37	49	11	12	0	0
Trillo . . . . .	33	44	7	7,5	1,5	1,5
Malletrinde . . . .	19	29	3	3,5	2	2
Mangrovenrinde . . .	25	30	1,5	2	1	1
Quebrachoholz . . .	8	14	1	1	1	1

Die eingehende Besprechung der Verss. im einzelnen entzieht sich der Wiedergabe in einem kurzen Referate. Es sei daraus nur noch entnommen, daß bei Kastanien-, Eichen- und Quebrachoholz beim Auslaugen unter wachsenden Dampfdrucken (bis 6 Atmosphären) je nach der Dauer der Einw. die Menge des Gerbstoffauszuges erhöht wird, jedoch auf Kosten der Güte, da Verluste an Gerbstoff eintreten bei Zunahme der Nichtgerbstoffe, insbesondere nehmen die trauben- und rohrzuckerartigen Stoffe erheblich zu; es wurden gefunden auf 100 Teile Gerbstoff bei einer Einwirkungsdauer von 1 Stunde und einem Überdrucke von:

bei Kastanienholz	0	2	3	4	6 Atm.
traubenzuckerartige Stoffe . .	3,6	5,4	13	26	75
rohrzuckerartige Stoffe . . .	2,7	4,5	14	35	75
Eichenholz					
traubenzuckerartige Stoffe . .	14	16	—	34	136
rohrzuckerartige Stoffe . . .	4	9	—	66	189
Quebrachoholz					
traubenzuckerartige Stoffe . .	0,9	0,9	—	2,9	14
rohrzuckerartige Stoffe . . .	0,4	0,4	—	4,1	17



Wegen der aus den Verss. zu ziehenden praktischen Nutzenanwendungen vergl. Original. („Die Lederindustrie“ 1912. Nr. 46—48 [Deutsche Gerberzeitung F. A. GÜNTHER 55.]; Collegium 1913. 88—112. 1/3. Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

## Patente.

**Kl. 6b. Nr. 258243** vom 25/5. 1912. [1/4. 1913].

**Chemische Fabrik auf Aktien** (vorm. E. Schering), Berlin, *Vergällungsmittel für Alkohole*. Das *Allylformiat*, Kp. 82—83°, eignet sich vorzüglich als *Vergällungsmittel* (Denaturierungsmittel) für Alkohole.

**Kl. 8m. Nr. 258384** vom 19/4. 1912. [1/4. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung von waschechten, ätzbaren Färbungen auf der Faser*. Es wurde gefunden, daß der aus diazotierter *2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure* durch Behandeln mit Alkalien entstehende Farbstoff, dessen Herst. auf der Faser bekannt ist, dadurch besonders wertvoll ist, daß er durch Nachbehandeln mit Diazoverbb. auf der Faser sehr waschechte Färbungen liefert, die sich rein weiß ätzen lassen.

**Kl. 8m. Nr. 258751** vom 5/6. 1912. [4/4. 1913].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Verfahren zum Färben von Leder*, darin bestehend, daß man chromgares oder chromiertes Leder mit substantiven Farbstoffen färbt, die sich mit Diazoverbb. kuppeln lassen, u. die Färbungen mit Diazoverbb., vorzugsweise Nitrodiazobenzol, nachbehandelt.

**Kl. 8n. Nr. 258293** vom 26/4. 1912. [31/3. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von echten grauen bis schwarzen Drucken auf pflanzlicher Faser*, darin bestehend, daß man zum Druck *Chinizarinsulfosäuren* zusammen mit Chromsalzen verwendet.

**Kl. 12f. Nr. 258341** vom 3/10. 1911. [2/4. 1913].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Verfahren zum Abfüllen von mit ätzenden oder giftige oder leicht feuerfangende Dämpfe abgehenden Flüssigkeiten gefüllten Glasballons usw. mittels eines durch einen Aspirator zu betreibenden Hebbers*, dadurch gekennzeichnet, daß man sich eines gegen eine horizontale Mittellinie symmetrisch konstruierten Aspirators bedient, der durch einfaches Umkehren in die Arbeitsstellung für eine neue Inbetriebsetzung des Hebbers gebracht werden kann.

**Kl. 12g. Nr. 258189** vom 9/1. 1912. [31/3. 1913].

**Gesellschaft für Elektro-Osmose m. b. H.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines trockenen Pulvers aus flüssigen, weichen oder schmierigen Stoffen durch Aufsaugung mittels eines aufsaugefähigen Pulvers*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Tonerdehydrat oder einer anderen, wie die elektropositiven Kolloide sich verhaltenden Substanz.

**Kl. 12h. Nr. 258385** vom 17/12. 1911. [4/4. 1913].

**Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft m. b. H.**, Köln, *Wassergekühlte Hörner, elektroden zur Durchführung endothermischer Gasreaktionen*, dadurch gekennzeichnet



daß der am meisten abbrennende mittlere Elektrodenteil auf mehreren Seiten benutzbar ist, indem nach Abnutzung einer Fläche eine andere Fläche der Flammenteile durch Umwechslung zugekehrt wird.

**Kl. 12i. Nr. 258235** vom 16/3. 1910. [31/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254314; C. 1913. I. 79.)

**Società italiana dei Forni Elettrici und G. A. Barbieri, Rom, Verfahren zur Darstellung von Bariumsuperoxyd.** Eine sehr gleichmäßige Sauerstoffaufnahme und ein durchaus gleichartiges Prod. wird erzielt, wenn man den Sauerstoff oder einen Strom trockener und kohlenstofffreier Luft unter allmählich gesteigertem Druck zur Einw. auf das Bariumoxyd bringt. Es wird dadurch nicht nur eine gleichmäßigere Einw. des Sauerstoffes erzielt, sondern die Rk. erfolgt auch schon bei niedrigerer Temp. als sonst.

**Kl. 12i. Nr. 258249** vom 15/2. 1912. [1/4. 1913].

**Heinrich Raupp und Julius Thilo, Mainz, Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Alkalisulfide, bezw. Polysulfide** durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temp. in Lsg. von Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten von weniger als 15% Alkalicarbonatgehalt oder bei erhöhter Temp. in Lsgg. von weniger als 20% Alkalicarbonatgehalt.

**Kl. 12i. Nr. 258295** vom 1/11. 1910. [2/4. 1913].

**Nitrogen Company, Ossining (Westchester, V. St. A.), Verfahren zur Isolierung von Stickstoff aus atmosphärischer Luft,** dadurch gekennzeichnet, daß man Luft über ein geschmolzenes Cyanid, z. B. Kalium- oder Natriumcyanid oder ein Gemisch dieser Substanzen bei einer Temp. von 500° und darüber hinwegleitet, und das dabei sich bildende Cyanat durch ein in die geschmolzene M. eingeführtes Metall oder durch Kohle reduziert.

**Kl. 12k. Nr. 258342** vom 26/6. 1907. [2/4. 1913].

**Stickstoffwerke, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus Carbiden** durch Einwirken von Stickstoff auf erhitztes Carbid, gekennzeichnet durch die Anordnung einer porösen Schicht um das Carbid herum aus einem Stoff, der bei den in Betracht kommenden Temp. mit Stickstoff sich nicht verbindet, zum Zwecke einer gleichmäßigen Verteilung des Stickstoffs.

**Kl. 12k. Nr. 258146** vom 9/1. 1910. [31/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249447; C. 1912. II. 464.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen mit Hilfe von Katalysatoren,** darin bestehend, daß die verwendeten Kontaktmassen an Stelle der Oxyde, Hydroxyde, Salze oder sonstigen Verbb. von Alkalien, alkalischen Erden oder Erdmetallen andere Beimengungen enthalten. Auch hier dürfen nur nicht solche Verbb. gewählt werden, aus denen unter den in Betracht kommenden Bedingungen Metalloide, wie Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor usw., in das Metall übergehen können, und ferner nicht die mit Wasserstoff leicht reduzierbaren Verbb. solcher leicht schmelzbaren Metalle bezw. solche Metalle selbst, welche nicht als Katalysator wirken.

**Kl. 12n. Nr. 258432** vom 29/8. 1911. [2/4. 1913].

**Saccharinfabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen, Verfahren zur stetigen Darstellung eines kalomelfreien Quecksilberchlorids.** Es



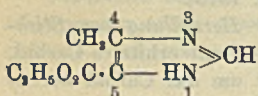
hat sich gezeigt, daß man das Verfahren des Verbrennens von Quecksilber im Chlorstrom stetig gestalten kann, indem man einer über der siedenden Quecksilberschicht brennenden Chlorflamme fortgesetzt neue Mengen Quecksilber zuführt dadurch, daß man dieses Metall, das zweckmäßig durch die Chlorflamme vorgeheizt wird, unterhalb der Oberfläche des siedenden Quecksilbers einlaufen läßt. Vorteilhaft nimmt man dieses Verf. in einem Gefäß aus Quarzglas vor oder benutzt wegen der hohen Temp. Einführungsrohre aus Quarz sowohl für Quecksilber wie für Chlorgas. Um das bei der Verbrennung sich bildende Quecksilberchlorid in einen fein verteilten Zustand überzuführen und das lästige Pulvern der festen M. zu vermeiden, werden die aus der Retorte in einen geräumigen Turm entweichenden Sublimatdämpfe mit kalter Luft abgeschreckt, wobei sie sofort zu feinen voluminösen Nadeln erstarren, die besonders dann völlig rein und frei von Kalomel sind, wenn man dem Luftstrom noch einige Prozente Chlorgas zumischt.

Kl. 12n. Nr. 258736 vom 9/5. 1909. [5/4. 1913].

Johannes Schilling, Grunewald, *Verfahren zur Herstellung der Säure bildenden Schwermetalle, wie Chrom, Titan, Zirkon und dergleichen mit Ausnahme von Wolfram, in plastischer Form*, ähnlich wie Platinmohr, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ammoniumsalze der säureartigen Oxide genannter Metalle mit Reduktionsmitteln, bezw. in reduzierender Atmosphäre auf eine Temp. erhitzt, die den Zersetzungs-, bezw. Reduktionspunkt nicht oder nicht wesentlich überschreitet. In gleicher Weise wie die Ammoniumsalze können auch die Salze organischer Basen zur Herst. von plastischen Modifikationen der Metalle benutzt werden, nur erhält man dann eventuell kohlenstoffhaltige Metallpulver, die einer nachträglichen Entkohlung bedürfen.

Kl. 12p. Nr. 258296 vom 24/2. 1912. [1/4. 1913].

Otto Gerngross, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Darstellung des 5(4)-Methylimidazol-4(5)-carbonsäureäthylesters*, dadurch gekennzeichnet, daß man 5(4)-Methyl-2-mercaptoimidazol-4(5)-carbonsäureäthylester mit verd. Salpetersäure in der Wärme behandelt. Aus dem hierbei entstehenden Nitrat erhält man die freie Base durch Übersättigen mit  $\text{NH}_3$ . Der 5(4)-Methylimidazol-4(5)-carbonsäureäthylester (s. nebenstehend)



krystallisiert aus h. W. in langen Stäbchen, F. 205–206°, l. in h. W., A., Essigester, wl. in Aceton, swl. in Ä. *Na-Salz*, krystallisiert aus W. in langen Nadeln, F. 240° nach vorhergehendem Sintern. *Nitrat*, krystallisiert aus Wasser in vierseitigen, langgestreckten Platten. F. 167° unter starker Gasentwicklung.

Kl. 12p. Nr. 258297 vom 13/1. 1912. [1/4. 1913].

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von jodparanucleinsäurem Eisen*, darin bestehend, daß man bei neutraler Rk. entweder wss. Lsgg. von *Paranucleinsäure* mit Lsgg. von Eisensalzen und Lsgg. von Jod oder wss. Lsgg. von *Jodparanucleinsäure* mit Lsgg. von Eisensalzen oder *paranucleinsaures Eisen* mit Jodlsgg. behandelt. Eine besondere Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß man entweder *paranucleinsaures Eisen* in saurer Lsg. mit Lsgg. von Jod behandelt und neutralisiert oder *paranucleinsaures Eisen* in alkal. Lsg. mit Lsgg. von Jod behandelt und neutralisiert oder die *Verdaunungslösung von Casein* mit Eisenammoniakalaunlsg. und mit Jodlsg. behandelt u. neutralisiert oder *paranucleinsaures Eisen* mit Jodlsgg. behandelt oder die *Verdaunungslsg. von jodiertem Casein* mit Eisenammoniakalaunlsg. behandelt und neutralisiert. Das jodparanucleinsäure Eisen ist ein rotbraunes Pulver, unl. in SS., l. in verd. Alkalien.



Aus der alkal. Lsg. wird durch A. die Alkaliverb. des jodparanucleinsäuren Eisens, durch Ansäuern das jodparanucleinsäure Eisen unverändert abgetrennt. Da das Jod in der neuen Verb. organisch gebunden ist, kann sie bei der therapeutischen Verwendung den Magen nicht belastigen, wird dagegen vom Darm leicht resorbiert.

**Kl. 12 p. Nr. 258 298** vom 23/1. 1912. [1/4. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Cöln a. Rh., und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Oxycarbazol*, darin bestehend, daß man aus der durch teilweises Verschmelzen von Carbazoltrisulfosäure erhältlichen Mono-oxycarbazoldisulfosäure die Sulfogruppen abspaltet. Die Carbazoltrisulfosäure erhält man beim Erwärmen von Carbazol mit rauchender Schwefelsäure. Das K-Salz bildet weiße Krystalle, l. in W., läßt sich aus der Lsg. aussalzen. Die Oxycarbazoldisulfosäure erhält man durch Verschmelzen von carbazoltrisulfosäurem Kalium mit Kaliumhydroxyd. Das K-Salz ist l. in W., läßt sich leicht aussalzen, kuppelt mit Diazoverbb. Das Oxycarbazol, erhalten durch Erhitzen von oxycarbazoldisulfosäurem Kalium mit verd. Schwefelsäure unter Druck, bildet weiße Blättchen, F. 163°, ll. in Ä. und A., swl. in W. Es ist im Gegensatz zu dem 3-Oxycarbazol, F. 255—256°, lichtbeständig.

**Kl. 12 p. Nr. 258 343** vom 11/1. 1912. [2/4. 1913].

**Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation,** Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung innerer Anhydride (Lactame) der 2-Aminobenzoyl-o-benzoesäure und ihrer Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man die betreffenden Aminocarbonsäuren entweder für sich oder in Ggw. von hochd. Lösungs- oder Verdünnungsmitteln oder in Ggw. von sauren Kondensationsmitteln, wie Mineralsäuren, erhitzt. Beim Erhitzen von 2-Aminobenzoyl-o-benzoesäure in Nitrobenzol erhält man das Lactam in derben Krystallen, F. 245°, zwl. in A., Bzl. Die 2-Aminobenzoyl-o-benzoesäure wird gewonnen durch Nitrieren von Benzoyl-o-benzoesäure und darauffolgende Reduktion. Sie bildet, aus A. umkrystallisiert, schwefelgelbe, anscheinend rhombische Krystalle, die bei etwa 195° unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung in das Lactam übergehen. Erhitzt man 2-Amino-5-acetylaminobenzoyl-o-benzoesäure mit 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe das schwerlösliche Sulfat des Lactams der 2,5-Diaminobenzoyl-o-benzoesäure. Mit Soda erhält man hieraus die freie Base. Sie bildet, aus A. umkrystallisiert, gelbe Nadeln, F. 265°. Die 2-Amino-5-acetylaminobenzoyl-o-benzoesäure erhält man durch Nitrieren der 3-Acetylaminobenzoyl-o-benzoesäure und darauffolgende Reduktion. Beim Erhitzen der 2-Amino-5-acetylaminobenzoyl-o-benzoesäure mit 30%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man das swl. Sulfat des Lactams der 2,5-Diamino-4-carboxybenzoyl-o-benzoesäure, F. etwa 340°, l. in Alkalien mit orangeroter Farbe. Die 2-Amino-5-acetylaminobenzoyl-o-benzoesäure, gelbe Nadeln, F. ca. 315°, erhält man durch Oxydation der 2-Nitro-5-acetylaminobenzoylbenzoesäure mit Permanganat und Reduktion der so erhaltenen 2-Nitro-5-acetylaminobenzoylbenzoesäure, F. 247°.

**Kl. 12 q. Nr. 258 105** vom 28/11. 1911. [29/3. 1913].

**Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co.,** Salbke-Westerhüsen, *Verfahren zur Darstellung von Kreosol (1-Methyl-3-methoxy-4-oxybenzol)*, dadurch gekennzeichnet, daß man Homobrenzcatechin mit Dimethylsulfat oder methylschwefelsäuren Salzen behandelt. Das Verf. liefert etwa 70% reines, bei 216—218° (unkorr.) sd. Kreosol neben 5—6% Homoveratrol.

**Kl. 12 q. Nr. 258 250** vom 11/2. 1911. [31/3. 1913].

**Jonas Walter Aylsworth,** East Orange, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von löslichen, schmelzbaren, harzartigen Kondensationsprodukten aus Phenolen und*



*Formaldehyd*, dadurch gekennzeichnet, daß man die in bekannter Weise erhältlichen unlöslichen, unschmelzbaren Kondensationsprodd. aus Phenolen und Formaldehyd in zerkleinertem Zustande, zweckmäßig nach vorherigem Erhitzen, mit einem Phenol vermischt, die Mischung so lange unter Druck erhitzt, bis eine gleichmäßige Lsg. entstanden ist, und alsdann das unveränderte überschüssige Phenol entweder durch Dest. entfernt oder durch Behandeln mit Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen nach bekannten Methoden ebenfalls in das harzartige Kondensationsprod. überführt.

**Kl. 12 q. Nr. 258299** vom 13/1. 1912. [2/4. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der 1-Chlor-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure*, darin bestehend, daß man die aus 2-Aminonaphthalin-5,7-disulfosäure und aromatischen Sulfosäurechloriden erhältlichen N-Arylsulfoderivate mit chlorierenden Mitteln behandelt, die in 5-Stellung befindliche Sulfogruppe verschmilzt und aus der so erhaltenen 1-Chlor-2-arylsulfamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure den aromatischen Sulfosäurerest abspaltet. Die 1-Chlor-2-p-toluolsulfaminonaphthalin-5,7-disulfosäure, erhalten durch Chlorieren der durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf 2-Aminonaphthalin-5,7-disulfosäure gebildeten 2-p-Toluolsulfaminonaphthalin-5,7-disulfosäure, ist ein gelbliches Krystallpulver, das gegen Alkalien beständig ist, mit konz.  $H_2SO_4$  liefert es 1-Chlor-2-aminonaphthalin-5,7-disulfosäure. Beim Verschmelzen mit Ätzalkalien liefert die 1-Chlor-2-p-toluolsulfaminonaphthalin-5,7-disulfosäure die 1-Chlor-2-p-toluolsulfamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, rötlich gefärbtes Krystallpulver, beständig gegen Alkalien. Bei der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  erhält man die 1-Chlor-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure.

**Kl. 12 q. Nr. 258473** vom 13/9. 1911. [4/4. 1913.]

Albert Wolff, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen der Brenzcatechinätheroxypropansulfosäure*.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{Me}' \end{matrix}$ , dadurch gekennzeichnet, daß man molekulare Mengen von aus  $\alpha$ -Dichlorhydrin und neutralem Alkalisulfit erhaltenem chloroxypropansulfosäuren Alkali u. Monoalkalibrenzcatechin in wss. Lsg., unter Luftabschluß, zweckmäßig unter Durchleiten von Wasserstoffgas erhitzt. Das beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dichlorhydrin mit Natriumsulfit entstehende chloroxypropansulfosäure Natrium,  $Cl \cdot \text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \text{Na}$ , krystallisiert aus W. Mit Monokaliumbrenzcatechin unter Luftabschluß erhitzt, liefert es brenzcatechinätheroxypropansulfosäures Natrium, farbloses Krystallpulver, ll. in W., gibt mit  $FeCl_3$  eine Blaufärbung, die bald in Braun übergeht. Mit  $K_2Cr_2O_7$  entsteht Braunfärbung. Es besitzt eine den guajacolsulfosäuren Salzen überlegene therapeutische Wirkung.

**Kl. 16. Nr. 258790** vom 23/10. 1910. [4/4. 1913].

Felix Giese, Zoppot, W.-Pr., *Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Verbindungen der Phosphorsäure und Kieselsäure durch Zusammenschmelzen von Rohphosphaten mit künstlichen Silicaten*. Die feuerflüssige Schmelze wird durch einen Dampfstrom zerstäubt.

**Kl. 22 b. Nr. 258439** vom 20/12. 1911. [2/4. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucins & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Anthrachinonderivats*, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Aminoanthrachinon mit Chlorsäure in Ggw. von Schwefelsäure behandelt. Der erhaltene Körper krystallisiert aus Nitrobenzol, löst sich in  $H_2SO_4$  blau. Mit Alkali und Hydrosulfit gibt er zunächst eine orangebraune, nicht färbende Küpe. Durch



weitere Reduktion mit Hydrosulfit oder Zinnchlorür entsteht *Leukochinizarin*. Mit rauchender Schwefelsäure gibt er eine Wolle in saurem Bade blauschwarz färbende Sulfosäure.

**Kl. 22e. Nr. 258258** vom 28/3. 1912. [31/3. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh., u. Elberfeld, Verfahren zur Darstellung roter Küpenfarbstoffe.** Es wurde gefunden, daß man zu klaren, ausgesprochen roten Farbstoffen gelangen kann, wenn man in Stellung 6 substituiertes Indoxyl mit 5,7-Dihalogenisatin kondensiert. Das Verf. wird in der Weise ausgeführt, daß man das in Stellung 6 substituierte Indoxyl oder seine Acetyl-derivate mit dem Dihalogenisatin in einem geeigneten Lösungsmittel mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels erhitzt. Der Farbstoff aus 5,7-Dichlorisatin u. 6-Chlorindoxyl bildet metallglänzende, braune Nadeln, in konz. Schwefelsäure wl. mit braunroter, in Monohydrat ll. mit rotvioletter Farbe. In organischen Lösungsmitteln ist der Farbstoff in der Kälte unl. Aus der Hydrosulfitküpe wird die Textilfaser in klaren, roten Tönen angefärbt, die sich durch Chlor-, Wasch- und namentlich vorzügliche Lichtechtheit auszeichnen.

**Kl. 22r. Nr. 258392** vom 21/5. 1912. [2/4. 1913].

**Ernst Ulrichs, Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Farblacken,** dadurch gekennzeichnet, daß die Alkali-, bezw. Ammoniumbisulfidverb. der Alkali-, bezw. des Ammoniumsalses des Farbstoffes Naphthylaminsulfosäure-2,1'-azo- $\beta$ -naphthol bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Substraten mit Erdalkalisalzen und darauf mit Hydroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle behandelt werden.

**Kl. 26a. Nr. 258610** vom 7/7. 1912. [5/4. 1913].

**Hermann Blau, Augsburg, Verfahren zur Erzeugung von Ölgas bei niedrigen Temperaturen,** dadurch gekennzeichnet, daß man den Dämpfen des Gasungsmaterials Wasserstoff, Methan oder Gemische beider Gase zuführt, zu dem Zwecke, um die Abscheidung elementaren Kohlenstoffes in Form von Ruß aus den Spaltungsprod. des Teeres zu vermeiden und die daraus sich ergebenden Betriebschwierigkeiten zu beseitigen.

**Kl. 30h. Nr. 257977** vom 26/4. 1911. [25/3. 1913].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung ungiftiger Serum- und Immunblutpräparate,** dadurch gekennzeichnet, daß man die eiweißhaltigen Präparate (Gesamtimmunblut, Immusera und ähnliche passive Immunpräparate) mit geringen Mengen einer organischen S., etwa 0,1—2% Milchsäure, versetzt und diese sauren Lsgg. einer fraktionierten Autopräcipitation bei Temp. zwischen etwa 37 und 70° unterwirft.

**Kl. 36e. Nr. 258167** vom 16/2. 1912. [29/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253815; C. 1913. I. 135.)

**Hannoversche Kupferschmiederei und Badeofenfabrik, G. m. b. H., Hannover-Linden, Vereinigter Gas- und Flüssigkeitshahn,** dadurch gekennzeichnet, daß das Absperren der Gas- und Wasserzufuhr durch Weiterdrehen in der gleichen Richtung wie beim Öffnen erfolgt.

**Kl. 39b. Nr. 258151** vom 7/4. 1910. [28/3. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produkten.** Es wurde gefunden, daß die kautschukähnlichen Substanzen aus Ery-



thren u. dergl. sich nach denselben Methoden vulkanisieren lassen wie der natürliche Kautschuk und dabei Massen liefern, die dem bekannten vulkanisierten Kautschuk gleichwertig, zum Teil sogar überlegen sind. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der Polymerisationsprodd. aus *Erythren*, *Isopren* u. aus  $\beta, \gamma$ -*Dimethylerythren*.

**Kl. 40 a. Nr. 258262** vom 10/3. 1912. [29/3. 1913].

**Kurt Albert, Neuß a. Rh., und Carl von der Linde, Crefeld, Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Behandlung von Metallabfällen mit Säuren oder mit sauren Laugen**, dadurch gekennzeichnet, daß die Abfälle in schüttelnder Bewegung durch die Säure-, bezw. Laugebehälter hindurchgeführt werden.

**Kl. 40 b. Nr. 257915** vom 11/4. 1911. [25/3. 1913].

**Alfred Schmid, Zürich, Kupfer-Zink-Legierung (Messing) mit 56—62% Kupfer**. Durch Zusatz von Silicium und Zinn wird ein Metall erzielt, welches in roh gegossenem Zustande die in der Praxis am meisten geschätzten Eigenschaften in sich vereinigt: hohe Streckgrenze, hohe Zähigkeit, geringe Neigung zur Lunkerbildung und Saigerung beim Erstarren in der Gußform, hohe Beständigkeit gegen Salzlsgg. (Seewasser), verd. SS. und Alkalien, sowie leichte Bearbeitbarkeit mit Schneidwerkzeugen.

**Kl. 48 a. Nr. 257990** vom 21/8. 1912. [25/3. 1913].

**E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Reinigung und Entfettung von Metall, insbesondere Schmuckgegenständen mittels alkalischer Laugen**, dadurch gekennzeichnet, daß man der alkal. Lauge *Wasserstoffsperoxyd* oder *Wasserstoffsperoxyd* abgebende Substanzen zusetzt.

**Kl. 53 g. Nr. 257993** vom 4/4. 1911. [25/3. 1913].

**Béla Dorner, Budapest, Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus gereiftem Maisstroh (Maisstengel samt Blättern) unter gleichzeitiger Gewinnung von Cellulose für die Papierfabrikation**. Es wird das verhältnismäßig grob zerfaserte Maisstroh zunächst unter Anwendung von Druck mit einer verd. S. und dann nach Entfernung der extrahierten Stoffe mit einer schwach alkal. Fl. ebenfalls unter Druck bis zur Extraktion aller wertvollen Futterstoffe behandelt, worauf die erhaltenen Lsgg. getrennt eingedampft und dann vermengt werden.

**Kl. 55 c. Nr. 257948** vom 30/5. 1912. [25/3. 1913].

**Chemische Fabrik „Norgine“ Victor Stein, Aussig a. E., Verfahren zur Leimung von Papier mit Hilfe von aus Seetang hergestellten, in Wasser löslichen Kolloiden**. Diese Kolloide werden der Papiermasse allein oder mit anderen Leimmitteln im Holländer zugesetzt und mit schwefelsaurer Tonerde oder ähnlich wirkenden Mitteln gefällt.

**Kl. 85 c. Nr. 258152** vom 7/6. 1911. [28/3. 1913].

**Richter & Richter, Frankfurt a. M., Verfahren zur Reinigung von Abwässern jeder Art, sowie zur Entwässerung des ausgefallenen Schlammes durch Zusatz von Tonschlamm**, der durch Behandlung von Ton mit S. und W. erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß S. und W. dem vorher unter Luftabschluß geglähten Ton in derart beschränkter Menge zugesetzt werden, daß ein Ausfallen und damit ein Unlöslichwerden der Kieselsäure verhindert wird.