

## Apparate.

Ugo Grassi, *Calorimeter mit Anethol*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei. Roma [5] 22. I. 304; C. 1913. I. 1562.) Das früher beschriebene Calorimeter kann mit Anetholfüllung zu Messungen spezifischer Wärmen bei 21,55° dienen. Vf. findet so durch Vergleich mit dem Eis calorimeter, daß die spezifische Wärme des Cu zwischen 0 und 20° etwas ansteigt. Die Empfindlichkeit ist mehr als doppelt so groß wie beim Eis calorimeter. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 494 bis 495. 20/4.)  
BYK.

R. P. Anderson, *Ein tragbarer Pettersson-Palmqvist-Apparat*. Der zur *Rest. der CO<sub>2</sub> in der Luft* dienende App. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 26. 57; 27. 111; 97. II. 1057; 98. I. 956), dem Vf. eine tragbare Form gegeben hat, wird in dieser Modifikation an der Hand von Abbildungen genau beschrieben. Der neue App. ist leichter und bequemer zu handhaben; er ist mit einer in den Wassermantel eingetauchten Kupferschlange versehen, um die Gasprobe schnell auf die Temp. des App. zu bringen. Der App. wird von GREINER & FRIEDRICH, G. m. b. H., Stützerbach, fabriziert. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 549—55.)

PROSKAUER.

R. Plaueln, *Intensiv wirkender Rührer*. Der von PLAUERN konstruierte „*Intensiv-Gatterrührer*“ ist ein Glasrührer mit einer hohlen oder massiven Führungswelle u. zwei davon montierten, durch kettenartige Glieder verbundenen Querbalken, welche ein in sich verschiebbares und zusammenklappbares Viereck, ein Gatter, bilden. In die hohle Rührwelle läßt sich ein Thermometer einführen. Der Rührer wird von der Firma GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th. hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 691. 7/6.)  
JUNG.

Hans Fleißner, *U-Röhre mit Flachglasspiralen*. In jedem Schenkel der neuen *U-Röhre*, deren unterer Teil verjüngt ist, ist eine *Flachglasspirale* so eingesetzt, daß zwischen Glaswand und Spirale möglichst wenig Zwischenraum vorhanden ist. Die Spiralen sind um Glasröhren aufgewunden, die oben u. unten zugeschmolzen sind, u. die den verjüngten Teil der U-Röhre derart verschließen, daß das Gas nur in kleinen Blasen in den Schenkel gelangen kann, dann längs der Spiralen durch die Absorptionsfl. aufsteigt u. so längere Zeit mit dieser in Berührung bleibt. Die Räume zwischen den Windungen sind außerdem mit Glasperlen ausgefüllt. Die U-Röhre wird von der Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig angefertigt. (Chem.-Ztg. 37. 698. 10/6.)  
JUNG.

Emile Schaer, *Eine neue Art von Spektroskop*. Bei einem Vers., ein Prismenspektroskop zur Beobachtung von Sonnenfinsternissen zu konstruieren, beobachtete der Vf., daß das Spektrum bei geeigneter Anordnung der fünf Prismen (60°, 35 mm Seitenlänge) nicht kontinuierlich war, sondern Banden und Linien zeigte. Die genaue Unters. dieser Erscheinung führte zur Konstruktion eines App. mit 4 Prismen

ohne Sammellinse, der sich vorzüglich zur photographischen Aufnahme des *Sonnenspektrums* eignet. Ein Planspiegel wirft das Sonnenlicht, das durch einen Spalt (0,872 mm) in den gegen Eindringen sonstigen Lichtes geschützten App. fällt, auf das erste Prisma, und die beim Austritt aus dem letzten Prisma nahezu parallel gewordenen Strahlen geben durch ein Objektiv von 1,50 m Brennweite ein klares Linienspektrum von Ultraviolett bis Rot. Genauere Beschreibung und Abbildung des App. im Original. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 489—91. 15/5. [9/3.] Genf. Astronom. Observ.)  
BUGGE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Reboul, *Chemische Reaktionen und Krümmungsradien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1227; C. 1913. I. 488.) Die chemische Einw. eines Gases auf einen festen Körper hängt wesentlich von der Form des letzteren ab; sie ist intensiver an den Punkten mit größerer mittlerer Krümmung. Bringt man z. B. bei niederem Druck einen festen Körper (Metall), der mit einer Spitze versehen ist, in ein Gas, das mit dem betreffenden Metall reagiert, so wird vor allem die Spitze angegriffen; alle Punkte in ihrer Umgebung sind gewissermaßen durch sie geschützt. Diese Schutzwirkg. ist bei niederen Drucken bis auf mehrere cm hin bemerkbar. Bringt man zwei Metallzylinder von sehr verschiedenen Durchmessern nebeneinander in ein Gas, das sich gegenüber dem Metall chemisch aktiv verhält, so erstreckt sich bei geeigneten Versuchsbedingungen zunächst die Einw. des Gases nur auf den Zylinder mit kleinerem Durchmesser. Beispiele: Ein *Kupferdraht* von 1,5 mm Durchmesser, der bei einem Druck von 0,20 mm 30 Minuten lang einem chemisch wirksamen Gas ausgesetzt wird, ist nach dem Angriff des Gases indigblau, entsprechend einer Salzschichtdicke von 170 Einheiten. Wird ein Draht von demselben Durchmesser unter den gleichen Bedingungen in der Nähe eines Drahtes von 0,15 mm Durchmesser exponiert, so erscheint er vor Ablauf von 30 Minuten nicht angegriffen; nach 30 Minuten wird er braun, entsprechend einer Salzschichtdicke von 109 Einheiten. Der Draht von kleinerem Durchmesser schützt also den Draht mit größerem Durchmesser. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man annehmen, daß an den Punkten, an denen die Hauptkrümmungsradien am kleinsten sind, eine größere Konzentration der Gasatmosphäre vorliegt. Die dadurch bewirkte intensivere Rk. führt eine stärkere Gasabsorption herbei und ruft so eine Verminderung des Gleichgewichtsdruckes hervor, die wiederum ein neues Zuströmen von Gas nach den Punkten mit schwächstem Krümmungsradius zur Folge hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1376—78. [5/5.\*]; Le Radium 10. 149—52. Mai. Lab. Phys. Univ. Nancy.)  
BUGGE.

Carl Benedicks, *Ableitung des Planckschen Gesetzes der Energieverteilung aus der Agglomerationshypothese*. Unter der Annahme einer Agglomeration (Polymerisation, Assoziation usw.) der festen Stoffe, die mit fallenden Temp. fortschreitet, bis beim absol. Nullpunkte keine thermische Bewegungsfreiheit mehr übrig bleibt, wird das *Planck-Einsteinsche Gesetz der Atomwärme* abgeleitet, und zwar ohne die geringste Zuhilfenahme der Quantenhypothese. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1526—29. [19/5.\*])  
MEYER.

Fritz Ephraim, *Über die Natur der Nebenvalenzen. IV. Dritte Mitteilung über Metallammoniake*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 81. 513 u. 539; C. 1913. I. 1159 u. 1160.) Vf. fand auch bei den *Ammoniakadditionsprodukten der Sulfate zweiwertiger Metalle* die Regel bestätigt, daß die Fähigkeit,  $\text{NH}_3$  zu addieren, eine Funktion des Atomvolumens der zweiwertigen Metalle ist, u. daß die Energie der Bindung um

so stärker ist, je kleiner das Atomvolumen des Metalles ist; ausgenommen ist nur Cadmiumhexaminsulfat. Die Prodd. aus der Kubikwurzel des Atomvolumens u. der 2. oder 3. Wurzel der Dissoziationstemp. bilden eine fast konstante Größe (außer bei Cd). — Bei den Sulfatammoniakten wurde oft die B. *fester Lösungen der Ammoniakate* in ihren Abbauprodd. bemerkt. Beim Auftreten fester Lsgg. ist es nicht immer möglich, das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, da die sehr voluminösen Ammoniakate beim Erhitzen sehr deutlich „altern“.

Niedere Ammoniakate statt durch Abbau direkt durch Synthese mit berechneten Mengen darzustellen, erwies sich nicht als möglich; es entsteht immer das höchste unter den betreffenden Bedingungen existenzmögliche Ammoniakat, während der Rest des Salpeters unverändert bleibt. *Magnesium- und Berylliumsulfat* nehmen auch im Verlaufe mehrerer Tage (bei ersterem sogar Wochen) keine irgend beträchtlichen Mengen *Ammoniak* auf.

*Nickelhexamminsulfat* zeigt die Erscheinung des Alterns. Dampftension 760 mm bei 134°; Dissoziationswärme 14,67 Vol. — *Nickeltetramminsulfat* (rein hellblau) Dampftension 760 mm bei 178,5°; Dissoziationswärme 16,44 Kal. — *Nickeldiamminsulfat* hellgelb. — *Kobalthexamminsulfat*, äußerst voluminös, wird beim Schütteln wie die meisten dieser Hexamine stark elektrisch; Dampftension 760 mm bei 116,5°; Dissoziationswärme 13,98 Kal.; beim Abbau bilden sich feste Lsgg. — *Kobalttetramminsulfat* (violettrosa), Dampftension 760 mm bei 136,5°; Dissoziationswärme 14,78 Kal. Beim Abbau bilden sich feste Lsgg. — *Kobaltdiamminsulfat* mauvefarben. — *Ferrohexamminsulfat* (weiß, voluminös, oxydiert sich leicht); Dampftension 760 mm bei 108°; Dissoziationswärme 13,65 Kal. — *Ferrotetramminsulfat*, Dampftension 760 mm bei 125°; Dissoziationswärme 14,32 Kal. Bildet beim Abbau zu *Ferrodiamminsulfat* feste Lsgg. — *Cupripentamminsulfat*, Dampftension 760 mm bei 87°; Dissoziationswärme 12,83 Kal. — *Cupritetramminsulfat* (blau wie das Pentaammoniakat), Dampftension 760 mm bei 169,5°; Dissoziationswärme 16,08 Kal. — *Cupridiamminsulfat* bläulichgrün. — *Manganhexamminsulfat* (weiß), Dampftension 760 mm bei 73,5°; Dissoziationswärme 12,29 Kal. Beim Abbau treten Übersättigungserscheinungen auf. Der Abbau erfolgt direkt zu *Mangandiamminsulfat*. — *Kadmiumhexamminsulfat*, Dampftension 760 mm bei 61,5°; Dissoziationswärme 11,83 Kal. — *Kadmiumtetramminsulfat*, Dampftension 760 mm bei 87°; Dissoziationswärme 12,83 Kal. — *Kadmiumdiamminsulfat*. — *Zinkpentamminsulfat*, Dampftension 760 mm bei 35°; Dissoziationswärme 10,81 Kal. — *Zinktetramminsulfat*, Dampftension 760 mm bei 110°; Dissoziationswärme 13,73 Kal. Der Abbau erfolgt zu *Zinktriamminsulfat*. — *Bleijodidtetrammoniakat* (rein weiß), Dampftension 760 mm bei 32°; Dissoziationswärme 10,69 Kal. Beim Abbau treten 2 Abbauprodd (wohl *Bleidi- und monamminjodid*) mit den Dampftensionen 760 mm bei 85°, bezw. ca. 112° u. den Dissoziationswärmen 12,75 u. 13,81 Kal. auf. — *Bleidiamminbromid*, Dampftension 760 mm bei 70°; Dissoziationswärme 12,16 Kal. — *Bleidiamminchlorid*, Dampftension 760 mm bei ca. 76°; Dissoziationswärme 12,40 Kal. — *Cupritetramminchlorid* entsteht nicht direkt, sondern durch Abbau von  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  beim Erhitzen auf über 98°. Dampftension 760 mm bei 122,5°; Dissoziationswärme 14,22 Kal. — Zuletzt werden Tensionsbestst. an Ammoniakaten einer (isomorphen) Mischung von wasserfreiem Kobalt- und Nickelchlorid mitgeteilt. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 196—220. 29/4. [26/2.] Bern. Anorg. Lab. der Univ.)

GROSCHUFF.

Fritz Friedrichs, *Über die Natur der Nebenvalenzen. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Fritz Ephraim.* (Vgl. EPHRAIM, Ztschr. f. physik. Ch. 81. 539; C. 1913. I. 1160.) Bei unl. Solvaten sind keine Umwandlungspunkte zu erwarten. Die von EPHRAIM gefundenen vermeintlichen Unterschiede zwischen Hydraten u. Ammoniakaten sind darauf zurückzuführen, daß unl. Ammoniakate mit l. Hydraten

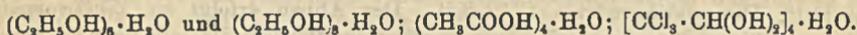
verglichen wurden, ohne Beachtung des Einflusses der Löslichkeit auf die Dissoziationskurven. An einigen Beispielen, welche später ausführlicher mitgeteilt werden sollen, zeigt Vf., daß Hydrate u. Ammoniakate sich in jeder Beziehung analog verhalten. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 242—44. 29/4. [12/3.] Ithaka N. Y. CORNELL-Univ.)  
GROSCHUFF.

N. Puschin und A. Baskow, *Das Gleichgewicht in binären Systemen einiger Fluorverbindungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 347—63. — C. 1913. I. 1325.)  
FISCHER.

Camille Matignon, *Das Gesetz der Flüchtigkeit bei chemischen Reaktionen.* Theoretische Betrachtungen zu dem BERTHOLLETSchen Satze, daß nichtflüchtige Stoffe sich miteinander dann vollständig umsetzen, wenn unter den Reaktionsprodd. sich ein flüchtiger Stoff befindet. Zur Erörterung wird auch der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante diskutiert, den NERNST auf Grund seines Theorems aufgestellt hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1536—38. [19/5.\*]) MEYER.

F. Bubanović, *Über Molekülkomplexe in Lösungen und über die Verteilung einiger Körper zwischen Benzol und Wasser.* Um die Existenz von Hydraten des Äthylalkohols, der Essigsäure und des Chloralhydrats nachzuweisen, wurden diese Stoffe mit wechselnden Wassermengen in Bzl. aufgelöst, worauf die Gefrierpunktserniedrigung des Bzl. gemessen wurde. Es ergab sich, daß bei einem fast konstanten Gehalte des Bzl. an A., Eg. und Chloralhydrat mit steigendem Wassergehalte, also mit Zunahme der Gesamtkonzentration der gel. Stoffe, die Gefrierpunktserniedrigung des Bzl. abnimmt. Diese Erscheinung kann man nicht anders erklären als durch die Annahme, daß die im Bzl. aufgelösten Moleküle des A., des Eg. und des Chloralhydrats sich mit den hinzugefügten Wassermolekülen zu Komplexen verbinden.

Um die Zus. der Komplexe zu bestimmen, wurden Molekulargewichtsbest. der drei reinen Stoffe in Bzl. angestellt, aus denen hervorgeht, daß der A. bei den angewendeten Konzentrationen komplexe Moleküle bildet, die aus 5—6 einfachen Molekülen bestehen, während in den Eisessig- und Chloralhydratsgg. hauptsächlich Doppelmoleküle vorliegen. Aus diesen Daten wird nun weiter berechnet, wieviel inaktiv gewordene Grammoleküle auf ein hinzugefügtes Grammolekül W. entfallen. Es liegen nach diesen Berechnungen wahrscheinlich folgende komplexe Molekül-gattungen vor:



Man hat es also mit eigentümlichen Hydraten zu tun, bei denen mehrere Moleküle der untersuchten Stoffe mit einem einzigen Molekül W. verbunden sind. Dies hängt mit der geringen Wasserkonzentration zusammen.

Für die Löslichkeit des W. in den drei Benzollsgg. ergab sich, daß die Zunahme des Wassergehaltes ungefähr wie das Quadrat der Alkoholmenge wächst, während sie bei der Essigsäure ungefähr linear zunimmt. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde dann die Verteilung von A., Eg. und Chloralhydrat zwischen Bzl. und W. bestimmt, wobei sich ergab, daß diese Stoffe in der Benzolphase nicht als einfache, sondern als komplexe Moleküle gelöst sind, und zwar ist die Komplexität stärker als in W. Damit hängt zusammen, daß die Benzolphase mehr von diesen Substanzen bei höheren Konzentrationen als bei schwächeren aufzunehmen vermag. (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 33. 1—30. [8/1.\*] Stockholm. Nobelinstitut für physikal. Chemie; Sep. v. Vf.)  
MEYER.

Nicolas von Kolosowski, *Thermochemische Untersuchungen über die Auflösung (zweite Abhandlung), die aus theoretischen Betrachtungen über die Beziehungen*

zwischen den chemischen Eigenschaften der Salzlösungen hervorgegangen sind. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 36—68. 11/1. 1913. [November 1912.] St. Petersburg. — C. 1913. I. 1382.) MEYER.

S. R. Milner, *Die Wirkung der Kräfte zwischen Ionen auf den osmotischen Druck von Elektrolyten*. Die Anomalie der starken Elektrolyte wird hier durch die zwischen den einzelnen Ionen wirkenden Kräfte zu erklären gesucht, deren Virial in einer früheren Abhandlung (Philos. Magazine [6] 23. 551—78; C. 1912.

I. 1954) zu  $\bar{E} = \sum \pm \frac{q^2}{r^2}$  bestimmt worden war, wo  $q$  die Ionenladung, und  $r$  der Abstand der Ionen ist. Es wird die Annahme gemacht, daß die starken Elektrolyte unabhängig von der Verdünnung vollständig dissoziiert sind, und mit Hilfe des Virials für zwei Grammion im Volumen  $V$  der Ausdruck  $\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 2 - \frac{1}{3} h \cdot f(h)$  abgeleitet, wo  $P$  der osmotische Druck in dieser Lsg. bei der absol. Temp.  $T$ ,  $R$  die Gaskonstante, und  $h$  das Verhältnis der Potentialenergie zweier Ionen zur kinetischen Translationsenergie eines Ions ist. Diese Gleichung wird auf die Gefrierpunktserniedrigung angewendet, für welche die Beziehung  $\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\tau}{1,86}$  besteht, wenn  $\tau$  die molekulare Erniedrigung ist. Es ist dann  $\tau = 1,86 [2 - \frac{1}{3} h \cdot f(h)]$ . Für  $h$  und  $\frac{1}{3} h \cdot f(h)$  werden die Werte zwischen  $C = 0,0001$  und  $0,2$  berechnet. Dann werden für Beobachtungen von LOOMIS, HAUSRATH und W. BILTZ die gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen einer Reihe von Lsgg. mit den hier berechneten verglichen und gute Übereinstimmung festgestellt. (Philos. Magazine [6] 25. 742—51. Mai. Univ. Sheffield.) MEYER.

L. Décombe, *Über die Viscosität des Atoms*. Theoretische Betrachtungen über anomale Lichtabsorptions- und dielektrische Erscheinungen, die durch eine gewisse innere Reibung der aus Spektren aufgebauten Atome zu erklären gesucht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1598—1601. [26/5.\*]) MEYER.

A. Batschinski, *Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten*. I. (Vorläufige Notiz vgl. Physikal. Ztschr. 13. 1157; C. 1913. I. 490.) Die Viscosität der Fl. muß im wesentlichen einer anderen Natur sein, als diejenige der Gase. Bei den Gasen ist die innere Reibung hauptsächlich durch die Übertragung der Bewegungsmomente bei Molekularstößen bedingt, bei Fl. aber durch die Wrkg. der Molekularkräfte. Hieraus läßt sich folgern, daß die Viscosität der Fl. einfacher als eine Funktion des spezifischen Volumens, als diejenige der Temp. auszudrücken sei. Zwischen der Viscosität der Fl.  $\eta$  und dem spezifischen Volumen  $v$  gilt die Beziehung  $\eta = \frac{c}{v - w}$ , wo  $c$  und  $w$  die für die gegebene Fl. charakteristischen Konstanten sind. Obige Formel läßt sich in die bequemere  $v = w + \frac{c}{\eta}$  umformen, dieselbe kann man leicht prüfen, indem auf den Koordinatenachsen die Werte von  $1/\eta$  und  $v$  bei verschiedenen Temp. aufgetragen werden. Vf. bringt obige graphische Darst. für 87 Stoffe, welche von THORPE und RODGER (Chem. News 69. 123; C. 94. I. 810) untersucht worden sind, außerdem für Hg (nach KOCH) und CO<sub>2</sub> (nach PHILLIPS). Fast für alle nichtassozierten Fl. bestätigt sich das Gesetz  $\eta = \frac{c}{v - w}$  in recht weiten Grenzen der Veränderung der Koordinaten (z. B. für Äthylacetat in einem Temperaturintervall von mehr als 180°). Assoziierte Fl. gehorchem diesem Gesetz überhaupt nicht. Für sehr dichte Gase

scheint das Gesetz in demselben Maße, wie für Fl. anwendbar zu sein. Die numerischen Werte der Konstanten  $c$  und  $w$  werden für 66 Fl. abgeleitet, welche dem Gesetze  $\eta = \frac{c}{v-w}$  folgen. Dann werden für die gegebenen Werte von  $v$  diejenigen von  $\eta$  nach den Formeln berechnet und mit den beobachteten Werten von  $\eta$  verglichen. Die Abweichungen sind sehr gering, u. nur in seltenen Fällen überschreiten sie 1%. Das obige Gesetz ist auch dann gültig, wenn  $\eta$  und  $v$  infolge der Veränderung des Druckes sich ändern, was an den Beispielen der  $\text{CO}_2$ , Ä. u. Bzl. geprüft wird.

Aus  $\eta = \frac{c}{v-w}$  folgt  $\frac{w}{v_1} + \frac{\beta}{\alpha} = 1$ , wo  $v_1$  das spezifische Volumen der Flüssigkeit beim Drucke = 1 Atmosphäre ist,  $\beta$  der Kompressibilitätskoeffizient,  $\alpha = 1/\eta \frac{d\eta}{dp}$  ( $p$  = Druck). Die Konstante  $w$  kann formell definiert werden als das spezifische Volumen der Fl., wenn die Viscosität derselben unendlich groß ist. Deshalb nennt der Vf.  $w$  das Grenzvolumen,  $v-w$  das freie Volumen. In Wirklichkeit ist  $w$  eine mittlere Größe zwischen dem Volumen des fl. u. festen Stoffes bei der Erstarrungstemp. Die Konstante  $c$  kann (ebenfalls formell) als der Wert des Koeffizienten der inneren Reibung bei freiem Volumen, gleich 1, definiert werden. Merkliche Abweichungen vom Gesetze  $\eta = \frac{c}{v-w}$  entsprechen den verhältnismäßig allgeringsten Werten des freien Volumens, woraus folgt, daß bei großer gegenseitiger Nähe der Moleküle das Gesetz weniger genau wird. Das Grenzvolumen  $w$  beträgt für alle dem Gesetze folgenden Fl. ungefähr 0,307 des kritischen Volumens, u. ist dem Parameter  $b$  der VAN DER WAALSschen Gleichung fast gleich. Das Prod. aus  $w$  und dem Molekulargewicht  $M$  oder das molekulare Grenzvolumen  $Mw$  besitzt einen additiven Charakter. Es werden die Werte der Inkremente  $\varepsilon$  berechnet, die den einzelnen chemischen Elementen entsprechen, u. welche die Bestandteile eines zusammengesetzten Körpers bilden. Die Differenzen zwischen den beobachteten Werten von  $Mw$  und den aus den Inkrementen berechneten, überschreiten in 53 von 66 Fällen nicht 2%.

Auf Grund der Theorie der mechanischen Ähnlichkeit molekularer Systeme wird die Abhängigkeit der Konstanten  $c$  von den kritischen Größen der Fl. oder von den Parametern der Gleichung von VAN DER WAALS abgeleitet. Es wird auch eine veränderte Abhängigkeit empirischen Ursprungs vorgeschlagen. Es stellt sich heraus, daß  $c$  jedenfalls der Quadratwurzel aus der „spezifischen Molekularattraktion“  $a$  proportional ist. Die Viscosität einer Fl. ist hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften bedingt. Ferner leitet Vf. die Abhängigkeit des Koeffizienten der inneren Reibung von der Temp. ab, sowie weist er auf einen Zusammenhang zwischen dem Gesetze  $\eta = \frac{c}{v-w}$  und den Formeln von GRAETZ und POISEUILLE hin. Der Zusammenhang zwischen der inneren Reibung eines Körpers im fl. und gasförmigen Zustande wird diskutiert und eine Bemerkung über die Gestalt der thermokinetischen Zustandsfläche angeführt. (Annales de la Société d'encouragement des sciences experimentelles et de leurs applications du nom de CHRISTOPHE LÉDENZOFF, Moskau. Suppl. 3. 1—70. 3/6. Sep. v. Vf. Moskau. Univ.)

FISCHER.

Arne Westgren, *Eine neue Methode zur Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen.* (Dritte Mitteilung.) (Forts. von SVEDBERG und INOUE, Ztschr. f. physik. Ch. 77. 145; C. 1911. II. 822.) Vf. teilt weitere *ultramikroskopische Prüfungen an Quecksilber-, Schwefel-, Selenhydrosolen,*

*Emulsionen von Ricinusöl, sowie Wolf fett* mit. Die graphische Darst. der Vers. zeigt, daß das Kurvensystem des Hg bezüglich der Form der Linien dem des Au sehr ähnlich ist; für S und die beiden Emulsionen ist das Kompressibilitätsverhältnis innerhalb des untersuchten Gebietes eine deutlich lineare Funktion der Konzentration; Se scheint eine Mittelstellung zwischen Au und Gummigutt einzunehmen. Das Kompressibilitätsverhältnis von Au, Hg, S, Se scheint von dem Quadrate der Teilchendiameter direkt abhängig zu sein; die Teilchengröße scheint die gegenseitige Lage der Kompressibilitätslinien wesentlich zu bestimmen, während die Form derselben durch andere Faktoren (z. B. Gestalt der Teilchen, D.) bestimmt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 151—95. 29/4. [4/2.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

A. Lottermoser, *Kolloidchemie im Jahre 1910*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 447—62. 1/6.) SACKUR.

James E. Ives, *Über die Absorption kurzer elektrischer Wellen durch Luft und Wasserdampf*. Es wird auf experimentellem Wege gezeigt, daß für elektrische Wellen von ungefähr 10 cm Länge, die durch Luft von Drucken zwischen 76 und 0,001 cm und durch Wasserdampf von Drucken zwischen 1,50 und 0,015 cm hindurchgehen, die Absorption der Energie dieser Wellen kleiner als 0,001 eines Prozentes pro cm sein muß, wenn sie überhaupt vorhanden ist. Dasselbe trifft auch zu, wenn die Luft durch Radiumchlorid ionisiert ist, so daß die Ionisation der Luft durch Radium einen nur unmerklichen Einfluß auf die Absorption der Wellen ausüben kann. Damit fällt auch die Erklärung für die Erscheinung, daß elektrische Wellen in der Nacht weiter reichen als am Tage. (Philos. Magazine [6] 25. 702 bis 710. Mai 1913. [Mai 1912.] Univ. Cincinnati.) MEYER.

C. Tissot, *Einfluß elektrischer Schwingungen auf die Leitfähigkeit gewisser geschmolzener metallischer Salze*. Zwischen zwei Pt-, Au- oder Ag-Elektroden von 4—5 mm Breite und 1—2 mm Abstand wurde geschmolzenes Bleichlorid, Thalliumchlorür, Cadmiumbromid, Silbernitrat, -chlorid, -bromid oder -jodid gebracht und abgekühlt. Schickt man durch diese Elektroden einen elektrischen Strom von veränderlicher Spannung, so beachtet man bei Spannungen unterhalb 1 Volt einen Widerstand von der Größe eines Megohms. Bei Spannungen darüber wird das System aber mehr und mehr leitend. Läßt man nun auf dieses leitende System elektrische Wellen von genügend starker Intensität fallen, so verschwindet die Leitfähigkeit sofort, es tritt „Dekohäration“ ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1523—25. [19/5.\*.]) MEYER.

Louis Riéty, *Erzeugung einer elektromotorischen Kraft durch das Hindurchströmen von Elektrolytlösungen durch capillare Röhren*. Es werden in der früher beschriebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1215—17; C. 1912. II. 6) die EMKK. gemessen, die beim Hindurchpressen von Salzlsgg. durch Capillarröhren an den Enden dieser Röhren auftreten. Als Elektroden dienten Silberdrähte, die mit geschmolzenem Chlorsilber bedeckt waren. Die folgenden Tabellen enthalten das Verhältnis der EMK.  $E$  zu dem angewendeten Druck  $P$  in kg pro qcm bei verschiedenen Äquivalentkonzentrationen  $C$ .

$C$	KCl			KNO <sub>3</sub>					
	0,002	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,1	0,5	1
$E/P$	0,127	0,071	0,022	0,071	0,029	0,010	0,0011	0,00011	0,000025
$s$	6,4	5,4	3,1	5,6	4,3	2,89	1,26	0,52	0,23

C	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
	0,0185	0,042	0,046	0,40	0,0025	0,005	0,01
E/P	0,0099	0,0044	0,0034	0,0011	0,083	0,033	0,0148
ε	2,33	2,3	2	0,46	5,6	4,6	3,96

C	Salzsäure		Schwefelsäure
	0,005	0,01	
E/P	0,015	0,0062	0,0066
ε	3,39	2,8	2,49

Ebenso wie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1411—14; C. 1912. II. 313) an ZnSO<sub>4</sub>- und CuSO<sub>4</sub>-Lsgg. wurde auch hier, nachdem die innere Reibung und die Leitfähigkeit dieser Lsgg. gemessen worden war, mit Hilfe einer HELMHOLTZschen Formel das Berührungspotential ε zwischen Glas und Elektrolyt berechnet. Die Lsgg. selbst besitzen stets ein höheres Potential als das Glas. Die Kontaktpotential-Konzentrationskurve ging beim CuSO<sub>4</sub> und ZnSO<sub>4</sub> durch ein Minimum hindurch. Bei den untersuchten K-Salzen konnte dies nicht beobachtet werden. Möglicherweise liegt es bei Konzentrationen, die größer als ein Mol-Gramm pro Liter sind. Die Kontaktpotentiale der verd. K-Salzlsgg. sind erheblich größer als die der gleich konz. CuSO<sub>4</sub>-Lsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1368—70. [5/5.\*].) MEYER.

C. Gutton, *Bestimmung der Dauer der Einstellung der elektrischen Doppelbrechung*. Es war früher gezeigt worden (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 387 bis 389; C. 1913. I. 1260), daß die Änderungen der elektrischen Doppelbrechung von Fl. denen des elektrischen Kraftfeldes nicht sofort folgen. Wenn das Kraftfeld nur einen Augenblick hergestellt wird, so erreicht die Doppelbrechung nicht dieselbe Größe wie in einem statischen Felde. Vf. hat jetzt in einem besonderen App. die Ladungsdauer eines Kondensators bestimmt, unterhalb deren die Fl., in welche der Kondensator eintaucht, die n. Doppelbrechung nicht vollständig erreicht. Es ergab sich, daß zur Erlangung des n. Wertes der *elektrischen Doppelbrechung beim Schwefelkohlenstoff*  $1,4 \cdot 10^{-8}$  Sekunden notwendig sind, beim *Toluol*  $1,7 \cdot 10^{-8}$  und beim *Bromnaphthalin*  $0,6 \cdot 10^{-8}$  Sekunden. Diese Werte sind von der Größenordnung der MAXWELLSchen Relaxationszeiten. Demnach dürfte die Doppelbrechung das Ergebnis einer molekularen Orientierung sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1370—73. [5/5.\*].) MEYER.

P. Walden, *Über den Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten beim Sättigungspunkt in verschiedenen Solvenzien*. Bereits früher konnte der Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 707; C. 1906. II. 483) zeigen, daß das Normalsalz  $N(C_2H_5)_4J$  im Sättigungszustande (bei 25°) in allen Lösungsmitteln (in 14 Medien von verschiedenem chemischen Typus) nahezu den gleichen Dissoziationsgrad α besitzt. Nunmehr wird weiteres experimentelles Material zu dieser Frage erbracht und die folgenden Salze: *Tetramethylammoniumjodid*,  $N(CH_3)_4J$ , *Tetrapropylammoniumjodid*,  $N(C_3H_7)_4J$ , und *KJ*, werden bezüglich der Löslichkeit und der Leitfähigkeit beim Sättigungspunkt untersucht. In der Tabelle auf S. 209 sind die erhaltenen Werte für Tetramethylammoniumjodid bei 25° zusammengestellt.

So mannigfach auch das Lösungsvermögen ν des gewählten Lösungsmittels, so verschieden ihre Ionisierungstendenz (gemessen durch die DE.), und so abweichend voneinander die Werte der molaren Leitfähigkeit λ<sub>v</sub> beim Sättigungspunkt der zehn Lösungstypen sind, so weisen doch die ermittelten Dissoziationsgrade α aller gesättigten Lsgg. eine Übereinstimmung auf, die trotz der unvermeid-

Solvenzien	DE. d. Solvenzien	Löslichkeit 1 Mol. in v Litern	Molare Leitfähigkeit			Erhaltener Dissoziations- grad bei 25° $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \text{konst.}$
			Ver- dün- nung	$\lambda_v$	$\lambda_\infty$	
1. Wasser . . . . .	80	3,82	3,82	83,89	123,4	0,689
2. 50 Vol. H <sub>2</sub> O + 50 Vol. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	44	6,47	6,47	31,82	48	0,665
3. Methylalkohol, CH <sub>3</sub> OH . . . . .	35	59,7	60	89,43	133	0,673
4. Methylrhodanid, CH <sub>3</sub> CNS . . . . .	35,9	87,8	87,8	71,6	105	0,682
5. Acetonitril, CH <sub>3</sub> CN . . . . .	35,8	109,9	112	145,1	212	0,684
6. Cyanessigsäures Äthyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N	26,7	224,3	226,3	18,72	29,5	0,633
7. Propionitril, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN . . . . .	26,5	347,9	367	123,3	185	0,666
8. Äthylalkohol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	25,8	420,7	430	42,87	66	0,650
9. Epichlorhydrin, CH <sub>2</sub> Cl·CH·CH <sub>2</sub>	22	548	548	47,08	73	0,645
10. Acetylaceton, CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>2</sub> ·CO· CH <sub>3</sub> . . . . .	21	728	728	63,24	92	0,687
				im Mittel		0,666

lichen Versuchsfehler tatsächlich eine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen. Für *Tetrapropylammoniumjodid*,  $N(C_2H_5)_4J$ , sind folgende Werte für die Löslichkeit u. Dissoziationsgrade bei 25° gefunden worden: in *Aceton*  $\alpha = 0,260$ ,  $v = 8,4$ ; *Propionitril*  $\alpha = 282$ ,  $v = 3,47$ ; *Benzonitril*  $\alpha = 0,223$ ,  $v = 4$ ; *Nitrobenzol*  $\alpha = 0,259$ ,  $v = 6$ ; *Epichlorhydrin*  $\alpha = 0,278$ ,  $v = 2,6$ . Auch hier ist die Konstanz von  $\alpha$  eine sehr gute. Aus der Zusammenstellung der Dissoziationsgrade und der Löslichkeiten für die drei untersuchten Salze läßt sich ersehen, daß, je größer die Anzahl des das Kation bildenden Atome, bezw. je größer die Summe  $\sum n$  der Atome in der Salz-molekel, um so kleiner der Dissoziationsgrad  $\alpha$ , das Prod. aus beiden Größen ist für die drei Salze  $\alpha \cdot \sum n = 12-14$ , trotz der Schwankungen von  $\sum n$  von 18-42, bezw.  $\alpha = 0,666-0,270$ . Auch für KJ ist der Wert von  $\alpha$  beim Sättigungspunkt (25°) für drei Lösungsmittel W., A. und *Methylalkohol* konstant = 0,423 im Mittel. Die Kraft, mit welcher die Solvenzien ein gegebenes Salz aus seinem Molekularverbande abzutrennen und in die Lsg. hineinzuziehen bestrebt sind, ist von Solvens zu Solvens verschieden und im allgemeinen um so größer, je größer die DE. des Solvens. Um also 1 Mol. des gegebenen Salzes zu lösen, bedarf es von jedem einzelnen Solvens einer verschieden großen Zahl von Molen, beziehungsweise eines verschieden großen Volumens. Bei diesem Zersetzungs Vorgange des Salzes und dem Sättigungsvorgang des Solvens erfährt das Salz zugleich einen Zerfall in Ionen; der Bruchteil dieser Ionenspaltung an dem einen Salz-mol ist hierbei jedoch unabhängig vom Solvens, wohl aber abhängig von der Natur des Salzes und von der Temperatur. Dieser Dissoziationsgrad  $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ , sowie das Verhältnis zwischen dem dissoziierten und undissoziierten Anteil sind also für ein gegebenes (binäres) Salz in gesättigten Lsgg. verschiedener Solvenzien nahezu konstant:  $\alpha_1 \sim \alpha_2 \sim \alpha_3 = \text{konst.}$  (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1913. 427-48. 15/5. [3/4.] Riga. Polyt. Inst. Phys.-Chem. Lab.)  
FISCHER.

O. Hackl, *Über die Anwendung der Ionentheorie in der analytischen Chemie. Eine prinzipielle Untersuchung.* In kritischer Weise u. unter Anwendung scharfer Ausfälle gegen W. OSTWALD wird an der Hand einiger Zitate aus dem Buche W. OSTWALDS: „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie,“ zu zeigen versucht, „daß die Ionentheorie in ihrer Anwendung auf die analytische

Chemie weder praktische, noch auch theoretische Vorteile gebracht hat, und daß ihr Anspruch auf Zuerkennung größerer Genauigkeit, Sicherheit, Einfachheit und Richtigkeit unberechtigt ist.“ (Jahrb. der K. K. Geolog. Reichsanstalt 62. 613—48. Wien. Sep. vom Vf.) MEYER.

**A. Righi**, *Über die magnetische Trennung der Ionen, die in einem verdünnten Gas vom Funken emittiert werden.* (Vgl. Le Radium 9. 300; C. 1912. II. 1253.) Ein neuer Beweis für die Emission elektrisierter Teilchen durch den elektrischen Funken kann erbracht werden, indem man auf diese ein magnetisches Feld einwirken läßt. Vf. zeigt experimentell, daß die vom Funken in Luft bei 0,04 bis 0,02 mm emittierten Ionen durch das Magnetfeld aus ihrer Bahn abgelenkt werden können und ihre Ladungen an geeignet angebrachte Elektroden abgeben. (Le Radium 10. 134—36. April. [10/4.]) BUGGE.

**J. J. Rey**, *Über die spontane Ionisation der Luft im geschlossenen Gefäß.* Die Ggw. von Staub und von Emanationen in der Luft eines geschlossenen Gefäßes kann das allmähliche Ansteigen der Ionisation, das man in dem Gefäß beobachtet, verdecken. Dieses allmähliche Ansteigen ist besonders deutlich, wenn man zu dem Vers. ein Bleigefäß verwendet und die zu untersuchende Luft vorher filtriert. Der Sättigungsstrom im geschlossenen Gefäß kann Intensitätsschwankungen aufweisen, die um so größer sind, je kürzer die Beobachtungszeit ist. Die vom Vf. ausgeführten Messungen des Sättigungsstroms im geschlossenen Pb-Gefäß bei verschiedenen Drucken unterhalb einer Atmosphäre machen die Existenz eines nicht sehr deutlichen Ionisationsmaximums bei einem Druck von 50 cm Hg sicher (vgl. PATTERSON, Proc. Cambridge Philos. Soc. 12. 44; C. 1903. I. 946). (Le Radium 10. 137—41. April. [22/4.] Paris. Collège de France. Lab. LANGEVIN.) BUGGE.

**P. Langevin und J. J. Rey**, *Über die außergewöhnlichen Stöße der Gasmoleküle.* Ist ein bestimmtes Vol. eines Gases gegeben, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet u. aus Molekülen einer Art gebildet wird, deren Geschwindigkeiten nach dem MAXWELLSchen Gesetz verteilt sind, so läßt sich die Zahl der Stöße berechnen, die pro Zeit- u. Vol.-Einheit zwischen Molekülen mit einer normalen Geschwindigkeitskomponente stattfinden, welche größer ist als ein willkürlich gewählter Grenzwert. Diese Zahl ( $\Gamma$ ) ist für eine normale Geschwindigkeitskomponente  $> v$  gleich  $e^{-\frac{h m v^2}{2}}$  von der Gesamtzahl der Stöße pro Zeit- u. Vol.-Einheit ( $m$  = Masse der Moleküls,  $h = \frac{3}{4} \alpha T$  [MAXWELL]). Nach Einführung von  $\eta$ , der Viscosität des Gases, u. von  $\bar{\omega}$ , dem Gasdruck, erhält man:

$$\Gamma = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\bar{\omega}^2 h}{\eta} \cdot e^{-\frac{h m v^2}{2}},$$

worin  $h = \frac{N}{2RT}$  ( $N$  = AVOGADROSCHE Zahl) ist. Nach CHAUVEAU ist (vgl. Le Radium 10. 17; C. 1913. I. 1656) die spontane Leitfähigkeit im Inneren eines geschlossenen Gefäßes auf die Erzeugung von 4 Ionen pro Sekunde u. ccm Gas zurückzuführen. Berechnet man, welchen Wert man in der Formel für  $\Gamma$  dem Ausdruck  $\frac{m v^2}{2}$  geben muß, damit  $\Gamma = 4$  wird (wenn  $T = 300$  und  $\bar{\omega} = 10^6$  ist), so gelangt man zu Folgerungen, die eine Erklärung der in geschlossenen Gefäßen beobachteten spontanen Ionisation durch molekularkinetische Annahmen, wie die „außergewöhnlicher Molekülstöße“, als nicht zulässig erscheinen lassen. (Le Radium 10. 142—45. April. [29/4.] Collège de France.) BUGGE.

Karl F. Herzfeld, *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Es kann heute keinem Zweifel unterliegen, daß die DRUDESche Elektronentheorie der Metalle bei tiefen Temp. ebenso wie die klassische Gastheorie versagt, und daß sie durch die Quantentheorie ergänzt werden muß. In der alten Theorie nahm man an, daß die Energie eines Elektrons gleich der mittleren Energie des Gasmoleküls gleicher Temp. ist, und gerade diese Annahme muß aufgegeben werden. Der Vf. verfährt nun so, daß er aus den bisher vorliegenden Messungen über das Leitvermögen für Elektrizität und Wärme ableiten will, von welchen individuellen und universellen Größen die Energie des Elektrons abhängt. Er kommt hierbei zu dem Resultat, daß analog wie in der PLANCKschen Theorie für die Energie des Elektrons die Gleichung: 
$$E = \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kz}} - 1}$$
 gilt. Die Größen  $\nu$  sind für das betreffende

Metall charakteristisch u. stehen in keinem ersichtlichen Zusammenhange mit den für die entsprechenden Atome gültigen Werten. Mittels der für die Energie erhaltenen Werte konnten dann die freien Weglängen der Elektronen berechnet werden. Schließlich wurde gezeigt, daß sich die Theorie auch mit der kürzlich von WIEN ausgeführten Berechnung (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 184; C. 1913. I. 1171) der freien Weglängen in Übereinstimmung bringen läßt. (Ann. der Physik [4] 41. 24—52. 22/5. [9/2.] Wien.) SACKUR.

P. Lenard, *Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger*. Die Erscheinungen in leitenden Gasen machen es seit längerer Zeit ungemein wahrscheinlich, daß in ihnen freie Elektronen auftreten. Dagegen herrscht noch Unklarheit über die Wechselwrg. zwischen Elektronen und Atomen, speziell über die Frage, ob beim Zusammenstoß zwischen Elektronen und Atomen Reflexion eintritt, ob also diese beiden Körperklassen sich beim Zusammenstoß verhalten, wie Atome, oder ob eine Absorption des Elektrons durch das Atom stattfindet. Der Vf. zeigt nun an der Hand der vorliegenden Tatsachen, daß die letztere Annahme die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat, daß also die Elektronen immer nur eine kurze Zeit sich frei bewegen können. Er kommt auf Grund sehr eingehender Überlegungen, die im Referat nicht wiederzugeben sind, zu folgender Anschauung: Ein in einem Gase freigelassenes Elektron (geringer Geschwindigkeit), wird am nächsten Gasmolekül, das es trifft, absorbiert. Der hierdurch gebildete negative Träger kann von sehr verschiedener Dauer sein. In der Bunsenflamme und in reinem Stickstoff und Argon besteht er nur wenige freie Weglängen lang, dann entweicht das Elektron wieder, u. zwar mit fast gastheoretischer Geschwindigkeit. In  $O_2$ ,  $CO_2$  u. ähnlichen Gasen dagegen entstehen die bekannten beständigen Ionen; ihre Beständigkeit wird anscheinend durch die Aneinanderlagerung vieler Gasmolekeln bedingt. Mit dieser Gruppenbildung scheint die Affinität zum Elektron eng verknüpft zu sein. Es konnten Gleichungen entwickelt werden, die diese Affinität quantitativ zu messen gestatten. (Ann. der Physik [4] 40. 393—437. 20/3. [4/1.]; 41. 53—98. 22/5. [23/3.] Heidelberg.) SACKUR.

Gwilym Owen und Robert Halsall, *Über die Träger des negativen thermoionischen Stromes im Vakuum*. Elektrisch geladene Körper können durch glühende Gegenstände entladen werden. Der Strom, der von einem geladenen Drahte zu der umgebenden Elektrode übergeht, wird nach O. W. RICHARDSON ein thermoionischer Strom, u. die Träger dieses Stromes werden *Thermoionen* benannt. Eine experimentelle Unters. über die Natur dieser Thermoionen im Vakuum bei Anwendung von Palladium, von reinem und käuflichem Platin u. von Iridium lehrte,

daß sie wohl ausschließlich aus freien Elektronen bestehen. Wenn ein Teil der Entladung durch größere Ionen bewirkt wird, dann ist das Verhältnis dieser größeren Ionen zu den freien Elektronen bei allen Temp. sicher kleiner als 1 : 2000, wahrscheinlich aber kleiner als 1 : 10 000. (Philos. Magazine [6] 25. 735—39. Mai. [14/3.] Physikal. Holt-Lab. d. Univ. Liverpool.) MEYER.

Jules Roux, *Die Elementarladung des Elektrons. Untersuchungen über das Gesetz von Stokes.* Die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit sind schon an anderer Stelle referiert worden (s. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1490; C. 1913. I. 587). — Vf. gibt außer den Ergebnissen eigener Unterss. einen kritischen Überblick über die verschiedenen zur Messung der Elementarladung des Elektrons angewandten Methoden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 69—123. Mai.) BUGGE.

J. Chaudier, *Über die Änderung des magnetischen Rotationsvermögen bei Zustandsänderungen.* Zur Vervollständigung seiner Unterss. über das magnetische Rotationsvermögen von aktiven Fl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1008—10; C. 1913. I. 1809) hat Vf. das Rotationsvermögen einiger aktiver Fl. im gasförmigen und im festen Zustande gemessen und mit dem Werte verglichen, der sich unter der Annahme berechnen läßt, daß das Rotationsvermögen bei Zustandsänderungen erhalten bleibt und der D. proportional ist. In folgender Tabelle ist  $\rho$  das magnetische Rotationsvermögen der Fl. bei der Temp.  $t$ ,  $\rho'$  das berechnete u.  $\rho''$  das beobachtete für den gasförmigen Zustand.

Substanz	$t$	$\rho \cdot 10^2$	$\rho' \cdot 10^6$ bei $t^0$	$\rho' \cdot 10^6$ bei $0^0$	$\rho'' \cdot 10^6$ bei $0^0$
O <sub>2</sub> . . . . .	−182,5°	0,782	31,6	10,5	6,28—5,55
N <sub>2</sub> . . . . .	−195,5°	0,415	22,9	6,5	6,92—5,49
SO <sub>2</sub> . . . . .	−10°	1,8	36,98	35,5	31,39—12,82
CO <sub>2</sub> . . . . .	+26°	0,207	11,6	12,8	13,0 — 8,61

Es ist demnach  $\rho'$  größer als  $\rho''$  für die Gase O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub>, deren magnetische Rotationsdispersion von dem Gesetz des umgekehrten Quadrates der Wellenlänge erheblich abweicht. Hingegen fallen  $\rho'$  und  $\rho''$  für N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> u. CH<sub>2</sub>Cl dicht zusammen, und hier gehorcht die magnetische Rotationsdispersion dem erwähnten Gesetze. Es scheint demnach eine Beziehung zu existieren zwischen der Änderung des magnetischen Rotationsvermögen beim Übergang fl.-gasförmig und dem Gesetze der magnetischen Rotationsdispersion.

Beim Übergang fl.-fest ändert sich das magnetische Rotationsvermögen nicht, wenn die Fl. zu einem amorphen Körper erstarrt. Es verschwindet aber gänzlich, wenn eine kristallisierte M. entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1529—32. [19/5.\*].) MEYER.

Albert Perrier, *Sätze über die Abhängigkeit der remanenten Magnetisierung und der Temperatur.* Vf. hat früher (vgl. PERRIER, KAMMERLINGH ONNES, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 522; C. 1913. I. 506) eine Methode zur Darst. thermomagnetischer Funktionen mitgeteilt, durch welche verschiedene neue Eigenschaften der Hysteresis, die später experimentell bestätigt wurden, vorhergesagt werden konnten. Diese Methode der „homologen“ (korrespondierenden) Elemente gründet sich darauf, daß die Magnetisierung  $I$  als Funktion der Temp. nicht wie vorher üblich für konstante Felder betrachtet wird, sondern für Felder, die in einem gewissen, vom Wert der Sättigungsmagnetisierung  $I_{\max}$  abhängigen Verhältnis re-

duziert werden, so daß alle Funktionen  $I = f(t)$  bis auf einen konstanten Faktor dieselben sind wie  $I_{\max} = f(t)$ . Die Anwendung der Theorie auf ein Feld Null führt zu dem Schluß: Die Magnetisierung in einem Feld Null variiert mit der Temp. nach demselben Gesetz wie die Sättigungsmagnetisierung; oder, da die Magnetisierung in einem Feld Null nichts anderes ist als die remanente Magnetisierung: die remanente Magnetisierung ist bis auf einen konstanten Faktor dieselbe Temp.-Funktion wie die spontane Magnetisierung. Vf. führt im weiteren aus, daß diese Sätze nicht zu erwarten waren, indem er die Erscheinungen bespricht, die in einem konstanten, von Null verschiedenen Feld beobachtet werden. Genauerer hierüber muß im Original nachgelesen werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 360—68. 15/4. [Febr.] Lausanne.)

BUGGE.

F. B. Pidduck, *Die anormale kinetische Energie eines Ions in einem Gas*. TOWNSEND hat gezeigt (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, 81. 464; C. 1909. II. 976), daß die Ausbreitung eines in einem elektrischen Felde sich vorwärtsbewegenden Ionenstroms in einer Weise erfolgt, die sowohl von der Trockenheit des Gases als auch von der elektrischen Kraft abhängt. Dies deutet darauf hin, daß der Diffusionsbetrag in trockener Luft abnorm groß ist im Vergleich mit der Geschwindigkeit unter der Wrkg. einer elektrischen Kraft. TOWNSEND nimmt an, daß die Ionen sich nicht im „thermischen Gleichgewicht“ mit den Gasmolekülen befinden, sondern daß ihre mittlere kinetische Energie diejenige einer gleichen Anzahl von Gasmolekülen im Verhältnis von  $k:1$  übertrifft, wobei  $k$  vom Druck u. von der elektrischen Kraft abhängt. Diese anormale kinetische Energie könnte daher rühren, daß die von einem Ion in einem Intervall zwischen Kollisionen erworbene „Extrageschwindigkeit“ nicht ganz durch Kollision mit einem Gasmolekül verloren geht, so daß die Energie sich eine Zeitlang anhäuft. Vf. führt eine theoretische Unters. der Frage auf der Grundlage der kinetischen Gastheorie aus und zeigt, daß die Annahme einer anormalen kinetischen Energie sich theoretisch wohl stützen läßt. Die theoretischen Werte von  $k$  sind beträchtlich höher als die von TOWNSEND und TIZARD (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 87. 357; C. 1912. II. 1762) beobachteten. Genauerer muß im Original eingesehen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 88. 296—302. 8/5. [13/3.\*] Oxford.)

BUGGE.

W. Kaufmann, *Demonstration fluoreszierender Röntgenstrahlung*. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, mittels welcher die Emission fluoreszierender Röntgenstrahlen durch Körper, welche von inhomogenen Primärstrahlen getroffen werden, demonstriert werden kann. Die Primärstrahlen werden von einer zylindrischen Röntgenröhre geliefert, die an der der Antikathode gegenüberliegenden Stelle möglichst dünn aufgeblasen ist. Die Röhre steht durch einen Hahn in Verb. mit einer Luftpumpe und wird durch ein mittelgroßes Induktorium mit rasch wirkendem Unterbrecher so betrieben, daß die Antikathode rotglühend wird. Die Strahlen fallen durch ein mit schwarzem Papier überklebtes Loch in der Bleiwand eines im übrigen aus Holz bestehenden Kastens auf den im Innern des Kastens befindlichen Sekundärstrahler. Die von diesem emittierten Sekundärstrahlen fallen auf einen Leuchtschirm, der auf die Innenseite der Bleiwand geklebt ist u. einen so großen Ausschnitt besitzt, daß er nirgends von direkten Strahlen getroffen wird. Man beobachtet durch ein gegenüber dem Sekundärstrahler durch die Kastenwand gehendes Papprohr. Pumpt man, während der Induktor in Gang ist, die Röhre langsam aus, so bemerkt man eine Aufhellung des Schirmes bei Anwendung von Fe, Cu, Zn als Sekundärstrahler bei ca. 12000 Volt (3—4 mm Parallelfunkenstrecke). Al ist bei dieser Spannung unwirksam, die schwereren Metalle ebenfalls. Bei weiterem Pumpen nimmt die Lichtintensität rapid zu. Ein auf den Leuchtschirm geklebter

Glimmerstreifen (0,05 mm Dicke) erscheint in der Strahlung des Fe fast schwarz, in der des Cu etwas heller, in der des Zn grau; die Absorption der Fluoreszenzstrahlung nimmt also mit wachsendem At.-Gew. rasch ab. Ein dickeres Glimmerblatt im Gang der Primärstrahlen gibt kaum merkbliche Verdunklung; die Fluoreszenzstrahlung ist also weicher als die Primärstrahlung (Analogon zur STOKESschen Regel). Die Kontrastwrkg. des Glimmerstreifens erscheint unabhängig von der Härte der Röhre; die Qualität der Fluoreszenzstrahlung hängt also nur von der Natur des strahlenden Körpers ab. Für Ag u. Sn beginnt die Strahlung bei etwa 6 mm Funkenstrecke eben merklich zu werden; bei 1 cm ist sie kräftig. Der Glimmerstreifen ist in der Ag-Strahlung fast unsichtbar. Bei Pt u. Pb beobachtet man zwischen 5 und 6 mm Funkenstrecke eine ziemlich kräftige Fluoreszenzstrahlung, deren Eigenschaften zwischen denen der Ag- u. der Zn-Strahlung liegen. Es handelt sich hierbei um die zweite, weichere oder L-Strahlung des Pt und Pb, deren härtere oder K-Strahlung wegen zu großer Erregungshärte — über 100000 Volt — noch nicht nachgewiesen ist. (Physikal. Ztschr. 14. 387—88. 1/5. [21/3.] Königsberg.)

BUGGE.

M. de Broglie u. F.-A. Lindemann, *Über die optischen Erscheinungen beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf kristalline Medien.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1011; C. 1913. I. 2082.) Fällt ein X-Strahlenbündel unter einem Winkel von 70—85° auf einen Krystall, so erhält man Reflexionsbilder, die häufig Streifen aufweisen. Vf. erörtern den Ursprung dieser Streifen, die zwei verschiedene Typen erkennen lassen. Der eine Typ (zahlreiche feine Linien) ist auf Interferenzerscheinungen zurückzuführen, der andere (weniger zahlreiche, breite Linien) auf Reflexionen an Spaltungsflächen des Krystalls. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1461—63. [13/5.\*].)

BUGGE.

Ernst v. Angerer, *Über den Druck von Kathodenstrahlen.* CROOKES hat bereits gezeigt, daß die Kathodenstrahlen einen Druck ausüben und leichten Körpern eine Bewegung erteilen. Dieser Versuch ist bereits mehrfach quantitativ wiederholt worden, es ergaben sich jedoch immer größere Druckkräfte, als sie nach der Theorie zu erwarten waren. Deshalb nimmt der Vf. das Problem von neuem in Angriff, unter Benutzung der neuesten Hilfsmittel zur Messung und Erzeugung hoher Vakua, sowie unter Benutzung intensiver Kathodenstrahlen, die von der WEHNELT-Kathode erzeugt werden. Die Vers. konnten aus äußeren Gründen nicht zum Abschluß gebracht werden. Es wurde jedoch wahrscheinlich gemacht, daß der beobachtete Druck bei Ausschluß aller Radiometerwrkgg. dem theoretisch zu berechnenden gleich kommen würde. (Ann. der Physik [4] 41. 1—26. 22/5. [28/1.] München. Physik. Inst. der Univ.)

SACKUR.

P. P. Ewald, *Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Krystallen.* (Vgl. W. FRIEDRICH, Ztschr. f. Krystallogr. 52. 58; C. 1913. I. 1387.) Die von LAUE gegebene Auffassung des Krystalls als dreidimensionales Beugungsgitter und die Annahme von BRAGG, wonach reguläre Reflexion vorliegt, sind bei näherer Betrachtung nicht wesentlich verschieden. Der Zusammenhang der Erscheinungen bei Durchgang von Röntgenstrahlen oder von gewöhnlichem Licht durch einen Krystall läßt sich formulieren. Es folgen Schlüsse über die Natur der Interferenzstrahlen und über die Fleckenform auf dem Photogramm. (Physikal. Ztschr. 14. 465—72. 1/6. [5/5].)

BYK.

W. H. Bragg, *Die Reflexion von Röntgenstrahlen an Krystallen.* (Vgl. W. FRIEDRICH, Ztschr. f. Krystallogr. 52. 58; C. 1913. I. 1387.) Ein sehr feines

Röntgenstrahlenbündel wird in einer Oberflächenebene eines Krystalls reflektiert, die entweder eine Spaltfläche oder so geschnitten ist, daß sie eine der übrigen wichtigen Ebenen bildet. Das reflektierte Strahlenbündel wird nach einem Ionisierungsverf. untersucht, und die ganze Apparatur ähnelt einem Spektrometer, in dem das Fernrohr durch eine Ionisierungskammer ersetzt ist. Es ergaben sich drei homogene Strahlenbündel, von denen jedes nur von einer bestimmten Krystallfläche unter einem scharf definierten Winkel reflektiert werden konnte. Die Winkel hängen vom Material der Antikathode ab; man hat hierin ein Mittel, die Strahlung der Antikathode zu analysieren. (Physikal. Ztschr. 14. 472—73. 1/6. [26/4.] Univ. Leeds.) BYK.

J. J. Thomson, *Weitere Anwendungen der positiven Strahlen auf das Studium chemischer Probleme.* Vf. untersuchte nach der früher beschriebenen Methode (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 209; C. 1912. II. 1256) zwei von DEWAR aus den Rückständen von fl. Luft erhaltene Gasproben. Die erste, schwerere Fraktion enthielt Xenon, Krypton und Argon, die zweite, leichtere Fraktion Helium, Neon und ein bisher nicht bekanntes Gas mit dem At.-Gew. 22, das, nach der Intensität seiner Linien zu schließen, in viel kleinerer Menge anwesend war als Neon. — Vers., bei denen Metalle (Eisen, Nickel, Zink, Kupfer, Blei und Platin, auch Calciumcarbid) mit Kathodenstrahlen bestrahlt wurden, ergaben die Anwesenheit eines Gases mit dem At.-Gew. 3 in den Gasen, die von den bestrahlten Metallen abgegeben wurden. Gewöhnlich fand sich unter diesen Gasen zu Beginn der Bestrahlung auch Helium in Spuren. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 201. 23/4. [27/1.\*]) BUGGE.

F. Henrich, *Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität in den Jahren 1911 und 1912.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1011; C. 1911. II. 341.) Vf. berücksichtigt: die Atomzerfallshypothese, Messung der Radioaktivität ( $\gamma$ -Strahlen- und Emanationsmethode, Radiumstandards, Definition von 1 Curie, Einheiten für die Aktivität von Wässern und Gasen),  $\alpha$ -Strahlen (Neubestst. der Reichweiten, Zerfall des Urans, der Thorium- und Aktiniumemanation),  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Strahlen, physikalische und chemische Wrkkg. der Strahlen (Zerlegung des Wassers durch Ra-Emanation), Verhältnis von Uran: Radium in Mineralien, die radioaktiven Zerfallsreihen (Uran-Radiumreihe, Aktinium- und Thoriumreihe), ihre Analogien, die Stellung der Radioelemente im periodischen System, die Radioaktivität der Erde, der Quellwässer und der Atmosphäre. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 289—303. 23/5. [24/4.] Erlangen.) BUGGE.

F. Schwers, *Nochmals zur Formel für den Refraktionsindex binärer Gemische. Antwort auf eine Kritik des Herrn A. Mazzucchelli.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 701; C. 1913. I. 991.) Fortsetzung der Polemik. Vf. wiederholt schon früher vorgebrachte Argumente in etwas anderer Form. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 513—17. 20/4.) BYK.

A. Cotton und H. Mouton, *Magnetische Doppelbrechung flüssiger Gemische.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 209; C. 1913. I. 1568.) Man könnte erwarten, daß bei der Unters. der magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen ein additiver Effekt zu beobachten wäre; d. h. es müßte die gleiche Wrkkg. erzielt werden, wenn die untersuchten Fll. einzeln nacheinander vom Lichtstrahl in Röhren durchlaufen würden, deren Querschnitte gleich und deren Längen derart wären, daß die respektiven Massen der darin enthaltenen Fll. dieselben wären wie im Gemisch. Die diesbezügliche Prüfung von Gemischen von Nitrobenzol mit Tetra-

chlorkohlenstoff, Alkohol, Aceton u. Dibromäthylen ergab aber, daß keine additiven Verhältnisse vorliegen, sondern daß die spezifische magnetische Doppelbrechung des Nitrobenzols durch Zufügung eines „inaktiven“ Verdünnungsmittels verringert wird. Mit Gemischen von  $\alpha$ -Bromnaphthalin mit Kohlenstofftetrachlorid erhält man geringere Abweichungen von der Additivitätsregel. Zugabe von Cyclohexan zum Bromnaphthalin gibt für die Doppelbrechung des Gemisches einen Wert, der deutlich oberhalb des additiv berechneten Wertes liegt. Gemische von Nitrobenzol und  $\alpha$ -Bromnaphthalin (gleiche Volumina) ergaben für  $\beta$  den Wert 262,8', während der berechnete Wert 270,7' beträgt. Die Erörterungen über die Bedeutung dieser Resultate im Zusammenhang mit der Theorie der Molekularorientierung entziehen sich auszugsweiser Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1456—59. [13/5.\*].) BUGGE.

Percy Faraday Frankland, *Die Waldensche Umkehrung*. Zusammenfassender Vortrag über die WALDENSche Umkehrung mit einer systematischen Zusammenstellung und kritischen Betrachtung der bisher beobachteten Fälle u. einer Darlegung der zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellten Theorie. (Journ. Chem. Soc. London 103. 713—42. April. [14/3.\*] Presidential Address vor der Generalversammlung der Chem. Soc.) FRANZ.

Joseph Scharbach, *Über die Goldsteinsche Methode zur Darstellung der „Grundspektren“ und über die Spektren der Luft, des Stickstoffs und des Sauerstoffs in Geißleröhren*. (Vgl. E. GOLDSTEIN, Ber. Dtsch. Phys. Ges. 12. 426; C. 1910. II. 137.) Vf. untersucht das Spektrum des Luftfunken, dasjenige der Luft in einem Geißlerrohre und das Spektrum des  $O_2$  u. des  $N_2$  für sich in Geißleröhren, sowie bei überspringenden Funken. Das Funkenspektrum und das Geißlerrohrspektrum sind einander sehr ähnlich; doch sind die Linien in der Röhre im allgemeinen intensiver. Nach GOLDSTEIN soll für die Alkalien und Haloide ein besonderes, dem Serienspektrum gegenüberstehendes Grundspektrum existieren. Trotz engen Anschlusses an die Versuchsbedingungen von GOLDSTEIN konnte Vf. ein solches nicht finden. Die meisten Linien des GOLDSTEINschen Grundspektrums sind vielmehr bekannte Linien des Funkenspektrums. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 145—88. Mai. 189—206. Juni. Münster. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

B. Fortrat, *Vereinfachung der Spektrallinien durch das Magnetfeld*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 155. 1237; C. 1913. I. 505.) Während man erkannt hat, daß im allgemeinen die Einw. eines Magnetfeldes auf die Lichtemission zu einer komplizierten Aufspaltung der Spektrallinien führt, werden neuerdings Fälle bekannt, in denen bei Anwendung sehr starker Magnetfelder eine Vereinfachung des Spektrums durch Zusammenfallen mehrerer Linien erzielt wird. Vf. arbeitete mit einem Feld von 40000 Gauß, das er auf Bandenspektren einwirken ließ. Die Dupletts der grünen Kohlenstoffbande sowie die engen Tripletts legen sich unter diesen Bedingungen zu Einzellinien zusammen. Die Tripletts mit größerem Abstand verändern sich in der Weise, daß die mittlere Komponente stärker wird, während die seitlichen Komponenten schwächer werden und sich der Hauptkomponente nähern. Auch die verschwommenen Linien der blauen Bande des SWANSchen Spektrums ( $\lambda$  4737) werden unter dem Einfluß eines starken Magnetfeldes vereinfacht. Das Spektrum des Stickstoffs am negativen Pol erfährt ebenfalls unter der Wrkg. des Magnetfeldes Vereinfachungen; z. B. fallen die Komponenten der Doppellinie  $\lambda$  3141,7 zusammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1459—61. [13/5\*].) BUGGE.

**E. W. Wood und P. Zeeman**, *Eine Methode, feine Absorptionslinien für Untersuchungen in starken Magnetfeldern zu erhalten.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 191; C. 1913. I. 1660.) Die Absorptionslinien des Natriums erhält man sehr fein, wenn man Glasröhrchen mit etwas metallischem Natrium verwendet, die an die Luftpumpe angeblasen und dann ausgepumpt werden. Ein Röhrchen von einigen cm Länge wird vertikal zwischen die Magnetpole des horizontalen Feldes gebracht; der äußere Durchmesser der Röhrchen kann einige mm betragen. Wenn auch viel von dem Licht einer Bogenlampe von der Röhre zurückgeworfen und zerstreut wird, so bleibt doch genügend übrig, um den inversen Magneteffekt mit einem großen ROWLANDSchen Gitter zu beobachten. Die Erhitzung der Röhre erfolgt am besten mittels des elektrischen Stromes. (Physikal. Ztschr. 14. 405. 1/5. [25/1.\*]) BUGGE.

**Walther Gerlach**, *Zur Kritik der Strahlungsmessungen.* III. (Vgl. Ann. der Physik [4] 40. 701; C. 1913. I. 1857.) In Forts. der früheren Diskussion bringt der Vf. noch einige experimentelle Belege dafür, daß die von KURLBAUM zur Best. der Strahlungskonstanten benutzte Methode nicht fehlerfrei ist. Er hält daher an dem von ihm angegebenen höheren Werte fest, besonders da dieser auch durch neuere Messungen anderer Forscher bestätigt wird. Mit diesem Werte erhält man aus der PLANCKSchen Strahlungstheorie einen Wert für die Elementarladung des Elektrons, der um einige Prozent von dem besten direkt beobachteten Werte abweicht. Ob diese Abweichung auf der Ungenauigkeit der Strahlungstheorie oder der Elementarladungsbestimmung beruht, muß dahin gestellt bleiben. (Ann. der Physik [4] 41. 99—114. 22/5. [17/3.] Tübingen. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

**Erich Marx und Karl Lichtenecker**, *Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Unterteilung der Belichtungszeit auf die Elektronenabgabe in Elster und Geitel'schen Kaliumhydrürzellen bei sehr schwacher Lichtenergie.* Das Prinzip der angewendeten Methode war das folgende: Ein möglichst schmales Spaltbild wird durch einen rotierenden Spiegel über eine mit beschleunigender Hochspannung versehene Kaliumhydrürzelle (nach ELSTER u. GEITEL) geführt. Die Lichtenergie, die hierbei die Zelle trifft, ist von einer bestimmten Tourenzahl ab unabhängig von der Tourenzahl. Bei weiterer Steigerung derselben ändert man also nur die Zeit, während welcher der einzelne Lichtblitz die Zelle trifft. Gleichzeitig wurde die in der Sekunde frei werdende Elektronenzahl gemessen und somit deren Abhängigkeit von der Belichtungszeit bei konstanter Lichtenergie ermittelt. Es ergab sich, daß bei der sehr geringen auffallenden Lichtmenge von  $\frac{1}{2}$  Erg pro qcm und sec die Elektronenabgabe von der Belichtungszeit völlig unabhängig ist, selbst wenn diese bis hinab zu  $1,46 \cdot 10^{-7}$  sec variiert wurde. (Ann. der Physik [4] 41. 124—60. 22/5. [24/3.] Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**Erich Marx**, *Die Theorie der Akkumulation der Energie bei intermittierender Belichtung und die Grundlagen des Gesetzes der schwarzen Strahlung.* (Im Anschluß an Versuche von Erich Marx und Karl Laubenheimer (vgl. vorstehendes Ref.).) Die soeben referierten Ergebnisse haben theoretische Bedeutung für die Grundlagen der Strahlungsgesetze. Denn die während eines Lichtblitzes aufgenommene Energiemenge ist viel kleiner als das Energiequantum der PLANCKSchen Theorie. Der Vf. diskutiert daher eine Reihe von Möglichkeiten, mit deren Hilfe man die Theorie in Einklang mit der Erfahrung bringen kann, z. B. die Annahme von Konzentrationsstellen in der Wellenfläche u. die Aufgabe der Strahlungsdämpfung der schwingenden Elektronen. Die Einzelheiten der Diskussion können im Referat nicht wiedergegeben werden. (Ann. der Physik [4] 41. 161—90. 22/5. [24/4.]\*) Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Max Born, *Die Theorie der Wärmestrahlung und die Quantenhypothese*. Vf. berichtet unter Bezugnahme auf die „Hypothese der Energiequanten“ von M. PLANCK (Leipzig 1913, BARTH) über den heutigen Stand der Erforschung und Theorie der Wärmestrahlung. (Die Naturwissensch. 1. 499–500. 23/5. Göttingen.) BUGGE.

Taffanel und Le Floch, *Über die Verbrennung gasförmiger Gemische und die Verzögerungen bei der Entflammung*. Um den Verlauf der Verbrennung von Grubengasluftmischungen verfolgen zu können, wurden durch einen sich mechanisch öffnenden und schließenden Hahn kleine Mengen des Gasgemisches in weniger als 0,03 Sekunden in ein Quarzglaskölbchen von 300 ccm, das elektrisch geheizt war, eingeführt. Die Druckänderung im Inneren des Quarzgefäßes überträgt sich auf ein Spiegelchen und wird so photographisch registriert. Verss. mit Luft zeigten, daß die eingeführte Gasmasse in außerordentlich kurzer Zeit die Temp. der Kolbenwände annimmt. Die Grubengas-Luftgemische brauchen bis zur Entflammung, die an dem Aufleuchten und der zugleich stattfindenden plötzlichen Drucksteigerung erkannt wird, eine gewisse Zeit, die von der Temp. des Gefäßes und der Zus. des Gemisches abhängt, wie eine Tabelle zeigt. Die bisherige Erklärung dieser Verzögerung, nach der erst eine gewisse Menge W. gebildet werden muß, ehe die explosionsartige Verbrennung stattfindet, ist unrichtig, da feuchte Gasgemische diese Verzögerungen ebenfalls aufweisen. Diese Erscheinung ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Gasgemische mit der Temp. weniger rasch wächst, als bei Gasgemischen, die keine derartige Verzögerung aufweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1544–46. [19/5.\*].) MEYER.

H. Heinrich Franck, *Reduktions- und Oxydationskatalyse*. Nach einer Einleitung über die Definition des Begriffes „Katalyse“ und den historischen Entwicklungsgang katalytischer Reaktionen referiert Vf. im Zusammenhang über die Durchführung katalytischer H-, resp. O-Übertragungen nach HABER, WILLSTÄTTER, FOKIN, SKITA, PAAL, SABATIER, IPATJEW, ZELINSKY, HOFMANN und HAUSER und deren wissenschaftliche und technische Bedeutung. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 313–16. 30/5. [23/4.])  
FRANCK.

## Anorganische Chemie.

J. C. McLennan, *Über ein Fluoreszenzspektrum des Joddampfes*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 256; C. 1912. II. 1614.) WOOD hat gezeigt (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 673; C. 1912. II. 1862), daß Joddampf bei gewöhnlicher Temp. durch das Licht eines Quecksilberbogens veranlaßt werden kann, ein Fluoreszenzspektrum mit Linien von 7005,5–5337,63 A.-E. zu liefern. Die von WOOD zur Unters. herangezogenen Linien  $\lambda$  5460,74,  $\lambda$  5769,60 und  $\lambda$  5790,66 gehören zu den stärksten Hg-Linien; das Fehlen von Resonanzlinien mit Wellenlängen  $< 5337,63$  ließ es nicht unmöglich erscheinen, daß weitere Serien von Resonanz- oder Fluoreszenzlinien durch das Licht anderer Hg-Linien (vor allem von stärkeren Linien im Ultraviolett) erregt werden könnten. Es erwies sich als vorteilhaft, den Joddampf durch das Licht mehrerer (4–6) COOPER-HEWITTScher Lampen gleichzeitig zu beleuchten, die parallel nebeneinander angeordnet waren. Mittels einer geeigneten Versuchsanordnung konnte der in einer Quarzröhre befindliche Joddampf der Bestrahlung mit einem Licht ausgesetzt werden, dessen Wellenlängen sich von ca. 7000 bis hinab zu 1850 A.-E. erstreckten. Bei der Unters. des von dem Joddampf emittierten Lichtes mit einem Quarzspektrographen ergab sich, daß das Spektrum neben den gewöhnlichen, vom Hg herrührenden Linien eine große Anzahl (ca. 80) von schmalen Banden zeigt, deren Bereich zwischen 4600 und ca. 2100 A.-E.

liegt. Dies neue Bandenspektrum, das nicht etwa ein „Temperaturspektrum“ darstellt, wird vom Joddampf emittiert und verdankt seine Entstehung offenbar einem Resonanzeffekt, der durch das Licht von Linien im Hg-Spektrum erregt wird, für welches Röhren aus Glas nicht durchlässig sind. Wahrscheinlich kommt hier die Linie  $\lambda$  2536,7 A.-E. in Betracht. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 289—96. 8/5. [17/4.\*])

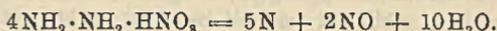
BUGGE.

A. Skrabal, *Die Hydrolyse des Jods*. Vortrag über die *Jodhydrolyse* unter besonderer Berücksichtigung der Darst. und der Rkk. der *unterjodigen Säure*. Im Anschluß hieran wird noch die B. von Jod aus Jodion und Jodsäure besprochen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 146—49. 1/6. [29/3.\*])

JUNG.

W. R. E. Hodgkinson, *Einige Reaktionen von Hydrazinnitrat*. Es wurde festgestellt, daß  $NH_4 \cdot NO_3$  in wss. Lsg. oder geschmolzen eine stark lösende Wrkg. auf gewisse Metalle ausübt. So werden Zn, Cd, Mg in einer nahezu gesättigten wss. Lsg. von  $NH_4 \cdot NO_3$  bei 10—16° mit mäßiger Geschwindigkeit nahezu ohne Gasentw. gel.; Fe, Al, Pb, Sn, Bi, Ag, Hg zeigten noch nach Tagen keine oder nur sehr geringe Einw., Cu, Ni, Co und einige ihrer Legierungen wurden langsam während derselben Zeit angegriffen. Im geschmolzenen Zustand reagiert  $NH_4 \cdot NO_3$  bei etwa 160—165° mit Zn, Cd, Cu, Co und Ni, u. die Rk. wird heftig, wenn das Metall in fein zerteiltem Zustande zugesetzt wird oder die Temp. 10—20° über den F. steigt. Im Anfang der Rk. wird wenig  $NH_3$  frei, dann wird wahrscheinlich H in Freiheit gesetzt, der sofort weiter zur B. von Nitrit beiträgt. Als Endprod. bildet sich vielleicht ein Doppelsalz wie  $HNO_3 \cdot NH_3 \cdot Zn \cdot NH_3 \cdot HNO_2$ . Nitrate von Basen, wie *Anilin* und *Toluidin*, verhalten sich mit den genannten Metallen, insbesondere mit Zn wie  $NH_4 \cdot NO_3$ .

*Hydrazinnitrat* schmilzt ohne Zers. bei 70° und hält sich bei 100° lange Zeit unzersetzt; bei 200° zerfällt es fast genau nach der Formel:



In Lsg. ist es ohne Wrkg. auf die genannten Metalle, geschmolzen dagegen wirksamer als  $NH_4 \cdot NO_3$ , aber kaum in gleicher Weise. Zn, Cu und die meisten andern verursachen eine Zers. unter Oxydation u. Feuererscheinung bei Temp. wenig über dem F. des Salzes. Oxyde, Sulfide, Nitride und Carbide wirken in ähnlicher Weise. Co und Ni, die zu Draht oder Blech verarbeitet waren, wirkten auf geschmolzenes Hydrazinnitrat wie die anderen Metalle, d. h. sie wurden etwas oxydiert, und das Hydrazinsalz brannte ab. Co in der üblichen Würfelform verursachte dagegen eine äußerst heftige Rk., die fast unmittelbar von einer heftigen Explosion gefolgt war. Es beruht dies vielleicht auf der Ggw. eines geringen Betrages an Nitriden im Inneren der porösen Würfel. Co u. Ni, die aus ihren Oxyden durch Reduktion mit H hergestellt worden waren, verursachten keine Explosion. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 519—20. 31/5. [5/5.\*])

RÜHLE.

J. Stark, *Einfaches Verfahren zur Darstellung von Argon; chemische Aktivierung zweiatomiger Gase im Glimmstrom*. Beim Einleiten von an Ar reichem Bombensauerstoff in eine elektrisch durchströmte Kanalstrahlröhre, in der Hg zugegen war, verschwand der  $O_2$  und auch der  $N_2$  durch Bindung an Hg. Es ist dies ein Verf. zur Darst. von Ar. Die schnelle Rk. von  $O_2$  u.  $N_2$  mit Hg erklärt Vf. durch eine Aufspaltung in die Atome, bewirkt durch Stoß geladener, schneller Teilchen. Ebenso erklärt Vf. die starke Erhitzung einer Al-Anode im Glimmstrom in  $O_2$  durch Aktivierung und Aufspaltung des letzteren. Auch bei  $H_2$  u.  $J_2$  werden der-

artige Erscheinungen beobachtet. (Physikal. Ztschr. 14. 497—98. 1/6. [10/3.] Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

**Georges Claude**, *Über die Absorption des Neons durch die Elektroden der Leuchtröhren*. Durch Anwendung einer sehr schwachen Stromdichte an den Elektroden (4—5 qdm/Ampère) läßt sich die Lebensdauer der vom Vf. früher beschriebenen *Neonröhren* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 968; C. 1913. I. 210) beträchtlich verlängern. Vf. erwähnt eine Neonröhre, die ohne Ermüdung seit 2000 Stunden in Betrieb ist. Eine weitere günstige Eigenschaft der Neonröhren beruht auf der Tatsache, daß das Neon der Absorption durch die Elektroden einen bemerkenswerten Widerstand entgegensetzt. Befindet sich in einer mit Neon gefüllten und formierten Leuchtröhre etwas Helium (1:100), so verschwindet das Helium, dessen Linien an den Elektroden sichtbar sind, während die Röhre funktioniert, ziemlich rasch; man findet es, und zwar in größerer Menge als das Neon, in den Gasen wieder, die aus dem verflüchtigten Metall entwickelt werden. Enthält umgekehrt eine mit Helium gefüllte Leuchtröhre etwas Neon (1:100), so gelingt es nicht, auch bei längerem Betrieb der Röhre, das Neon zu eliminieren. Ähnlich günstig erweist sich Neon im Vergleich zum Stickstoff, der viel leichter absorbiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1317—20. [28/4.\*]) BUGGE.

**Paul Neubert**, *Verschiedene Schichtsysteme in der Wasserstoffglimmentladung*. In der positiven geschichteten Säule der Wasserstoffglimmentladung treten verschiedene Arten von Schichten auf. Bei Verss. mit Röhren vom Radius 14 mm und bei einer Entladungslänge von 50 cm (mittlerer Druck ca. 1,6—0,4 mm Hg) wurden drei gesonderte Schichtsysteme beobachtet, von denen Längen- und Potentialmessungen aufgenommen wurden. Wurde die Entladungsröhre gekühlt, so fehlte selbst bei den höchsten Stromstärken der Typus der „Schichtpaare“ und derjenige der „engen blauen Schichten“, während das Rohr gleichmäßig von „weiten roten Schichten“ (die einen blauen Saum zeigten) ausgefüllt wurde. Offenbar liegt eine Temperaturwrkg. vor; vielleicht handelt es sich um eine etwaige Dissoziation des  $H_2$ -Mol. infolge der Erwärmung oder des elektrischen Stroms in Atome, die sich in ihrer Ionisationsspannung anders wie die Moleküle verhalten. Jedenfalls ist die Ursache der Schichtungen im Wasserstoff selbst zu suchen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 65. 75—81. [24/2.\*] Leipzig. Physik. Inst.) BUGGE.

**G.-A. Dima**, *Einfluß der Wertigkeit des Metalls auf den photoelektrischen Effekt der Metallverbindungen*. Vf. untersuchte die Emission negativer Ladungen durch negativ geladene Substanzen unter dem Einfluß ultravioletter Lichts. Folgende Körper kamen zur Unters. (als Pulver, komprimiert in Kapseln aus Silber): *Mercurio- und Mercurijodid, Mercurio- und Mercurichlorid, Mercurio- und Mercurioxyd, Mercurio- und Mercuribenzoat, Stanno- und Stannioxyd, Stanno- und Stannisulfid, Ferro- und Ferrioxyd, Ferro- und Ferrichlorid, Cupro- und Cuprioxyd, Cupro- und Cuprichlorid, Bleioxyd, Bleidioxyd, Chromioxyd, Chromtrioxyd, Wismutoxyd, Wismutperoxyd, Manganoxyd, Mangandioxyd, Manganheptoxyd*. In allen Fällen, in denen das Metall die kleinere Valenz hat, besitzt die Verb. das größere photoelektrische Vermögen. Dies Ergebnis läßt sich leicht erklären, indem die Verb., in der das Metallatom eine größere Valenz und infolgedessen auch eine größere positive Ladung hat, eine schwächere Emission negativer Korpuskeln aufweisen muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1366—68. [5/5.\*]) BUGGE.

**Lynde P. Wheeler**, *Die Dispersion der Metalle*. Eine eingehende Diskussion der bisher in der Literatur angegebenen *Dispersionswerte des Silbers, Kupfers,*

*Golds, Nickels und Kobalts* zeigt, daß die vorhandenen Unterschiede größer sind als die Fehler der benutzten Methoden. Es wäre wünschenswert, daß die Dispersion des Quecksilbers genau bestimmt würde, da hier die Ursachen der Ungenauigkeiten eliminiert werden könnten. Es scheint ferner, als wenn die Zahl der freien Elektronen in einem Metall nicht konstant ist, sondern mit der Frequenz der Ströme wächst, welche durch die auffallende Strahlung hervorgerufen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 491—508. Mai; Philos. Magazine [6] 25. 661—79. Mai. Sheffield Scientific School d. YALE Univ.) MEYER.

**W. Moldenhauer** und **J. Andersen**, *Über die elektrolytische Darstellung von Calciumlegierungen und Calcium*. Nach älteren Verss. von MATTHIESSEN soll sich bei der Elektrolyse eines Gemisches von geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$  mit K- u. Na-Salzen nur K, bezw. Na-Metall abscheiden. Da dieser Befund im Widerspruch mit Verss. von DANNEEL und STOCKEM steht (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 209; C. 1905. I. 1302), nach welchen nur Na, aber nicht K bei hohen Temp. edler als Ca ist, so wurde das Problem von neuem, und zwar erfolgreich in Angriff genommen. Zunächst wurde durch Aufnahme des *Schmelzpunktsdiagramms* von  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{KCl}$ -Gemischen festgestellt, daß eine Schmelze von der Zus.  $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$  einen maximalen F. von  $740^\circ$  besitzt. Elektrolysiert man niedriger schmelzende Gemische mit Kathoden aus Zn und Pb, so erhält man K-freie Ca-Legierungen, die jedoch nur einen relativ geringen Ca-Gehalt haben. Bei längerem Stromdurchgang steigen nämlich Metallkugeln aus der am Boden des Tiegels befindlichen Kathode empor und verhindern durch Rk. mit den Anodenprodd. die weitere Ausscheidung des Metalls. Dies liegt wohl daran, daß der F. des Kathodenmetalls durch den Zutritt des Ca sehr rasch ansteigt u. dann das Zusammenfließen der Legierung verhindert wird. Tatsächlich gelang es durch Verwendung der Schmelze mit maximalem F. die Ausbeute an Ca-Legierung etwas zu steigern. Bei Bleilegierungen ist die Stromausbeute stets etwas kleiner als bei Zn-Legierungen.

Auch die Darst. reinen Ca-Metalls gelang, und zwar nach dem RATHENAU- sehen Verf. durch dauerndes Herausziehen der Kathode, am besten wieder mit der Schmelze des maximalen F. u. bei nicht zu kleiner Stromdichte. Das entstehende Metall ist fast völlig frei von metallischem K, enthält jedoch geringe Einschlüsse an Salzen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 444—47. 1/6. [22/4.] Chem. Techn. u. Elektrochem. Inst. Techn. Hochschule. Darmstadt.) SACKUR.

**E. Wedekind**, *Über Calciumborid*. Bei der Darst. des Calciumborids geht man von *Calciummetaborat*,  $\text{CaB}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , aus, das durch Füllen von mäßig konz. Boraxlsg. mit  $\text{CaCl}_2$  bereitet wird. Das Prod. wird durch Glühen in der Platinschale entwässert. So vorbereitetes Borat wird, mit feinen Calciumspänen innig gemengt, in die eiserne Bombe gebracht und diese mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Die Rk. macht sich beim Erhitzen des Rohrbodens durch gelindes Erglühen bemerkbar; bei Verwendung von absolut trockenen Materialien war sie niemals heftig. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprod. (poröser Kuchen) von der äußeren Kruste befreit, fein zerrieben und mit verd. Essigsäure und w. verd.  $\text{HCl}$  behandelt. Ausbeute ungefähr theoretisch. — Zur Analyse löst man die bei  $200^\circ$  getrocknete Substanz in  $\text{HNO}_3$  und bestimmt Kieselsäure, Fe und Ca; zur Borbest. wird die Substanz mit schmelzender Soda aufgeschlossen. Meistens enthält das Ca-Borid außer etwas Fe geringe Mengen eines in  $\text{HNO}_3$  unl. Rückstandes (Si, bezw. Kieselsäure).

Das Calciumborid bildet ein feines, hellbraunes Pulver; u. Mk. kristallinisch. Die  $D.^{19}$  des gepreßten Pulvers ist 2,11. Ist Leiter des elektrischen Stromes; sintert im Lichtbogen zu einer kompakten M. zusammen, die Glas schneidet; gegen

W. ebenso beständig wie das pulverförmige Material. — Den von MOISSAN untersuchten chemischen Eigenschaften ist hinzuzufügen, daß beim Erhitzen an der Luft unter Glimmerscheinungen oberflächliche Oxydation eintritt. Durch 1—2-stdg. Glühen wird alles Borid in farbloses Borat verwandelt. Gegen SS., mit Ausnahme von  $\text{HNO}_3$ , ist  $\text{CaB}_2$  beständig, desgleichen gegen fl. Alkalien. — Durch Einw. von Ca auf Bariumborat (aus Barythydrat und Borsäure) entsteht ein ebenfalls hellbraunes Bariumborid mit ca. 10% Ca. Es liegt demnach ein Gemisch von Ba- und Ca-Borid vor; reines Ba-Borid ist auf diesem Wege nicht herzustellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1885—89. 7/6. [28/4.] Straßburg. Anorgan. Abt. des Chem. Inst.) JOST.

**B. Bleyer und Br. Müller**, *Verbindungen der arsenigen Säure mit Beryllium*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Chem. 79. 263; C. 1913. I. 504.) Die von den Vff. ausgeführte Unters. über die Verteilung von arseniger S. zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und W. hatte folgendes Ergebnis. — 1. Bestimmte Berylliumarsenite konnten nicht erhalten werden. — 2. Berylliumhydroxydgel nimmt arsenige S. aus wss. Lsg. auf. Die Aufnahmefähigkeit ist am größten, wenn das Berylliumhydroxyd in statu nascendi auf die arsenige S. einwirkt. Gesondert hergestelltes Berylliumhydroxydgel nimmt nur wenig arsenige S. auf. — 3. Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in statu nascendi adsorbiert arsenige S. bei Zimmertemp. nach Maßgabe der Adsorptionsgesetze (FREUNDLICH, VAN BEMMELN, BILTZ u. a.). — 4. Frisch gefälltes Berylliumhydroxyd in statu nascendi nimmt bei Siedetemp. arsenige S. nach Maßgabe des HENRYschen Gesetzes auf. (Arch. der Pharm. 251. 304—19. 11/6. München. Pharm. Inst. und Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**Em. Vigouroux**, *Über die Umwandlungen der Eisen-Silicium-Legierungen*. CHARPY und CORNU (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1240; C. 1913. I. 1951) hatten bei der Unters. der Eisen-Silicium-Legierungen gefunden, daß der Umwandlungspunkt  $A_2$  keiner Besonderheit der Ausdehnungskurve entspricht. Sie schlossen daraus, daß hier keine Umwandlung stattfindet, und daß es sich nur um Überbleibsel von Umwandlungen handelt, die den Umwandlungspunkten  $A_1$  und  $A_3$  entsprechen. Die Abkühlungs- u. Erhitzungskurven der Fe-Si-Legierungen zeigen aber deutliche Haltepunkte auf, und zwar beginnt die Umwandlung  $A_2$  des reinen Eisens bei  $726^\circ$  u. ist bei  $746^\circ$  beendet. Mit steigenden Si-Gehalten steigen diese Temp. an, um zwischen 3 und 4% Si bei  $825^\circ$  fast konstant zu bleiben u. dann weiter anzusteigen. Es dürfte sich demnach wohl um die B. fester Fe-Si-Lsgg. handeln, wie schon TAMMANN gefunden hat. Der Umwandlungspunkt  $A_1$  der Stähle tritt bei den Fe-Si-Legierungen nicht auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1374—76. [5/5.\*]) MEYER.

**B. Cabrera und E. Moles**, *Die Magnetochemie einiger Ferrisalze und die Theorie des Magnetons*. Die von den Vff. ausgeführten Messungen der spezifischen Suszeptibilität der Lsgg. von Ferrichlorid, Ferrinitrat und Natriumferripyrophosphat ergeben für die Atomsuszeptibilität des Eisens einen Wert, der sich mit der Konzentration ändert. Diese Veränderungen von  $\chi_{\text{Fe}}^a$  bilden einen weiteren Beweis für die chemischen Änderungen, die in Lsgg. vor sich gehen. Sie können durch die Annahme erklärt werden, daß die Anzahl der veränderten Moleküle des gel. Körpers mit steigender Verdünnung zunimmt, in dem Sinne, daß das Verhältnis dieser Zahl zur Gesamtzahl der Moleküle für große Konzentrationen gleich 0 und für unendliche Verdünnungen gleich 1 ist. Die Anwendung des WIEDEMANNschen Ge-

setzes auf die Berechnung von  $\chi_{\text{Fe}}^n$  ist auf diese beiden Grenzfälle beschränkt. Ebenso ist die Berechnung der Zahl der *Magnetonen* nur für diese beiden Konzentrationen zulässig. Die Messungen der Vff. in dieser Hinsicht liefern einen ausgezeichneten Beweis für die Richtigkeit des von WEISS gefundenen Gesetzes der ganzen Zahlen. Für die drei oben angeführten Ferrisalze ergab sich in verd. Lsg. die Zahl der Magnetonen zu 25 oder 27. Für konz. Lsgg. von  $\text{FeCl}_3$  nähert sich die Zahl der Magnetonen 29; den gleichen Wert erhielt FEYTIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 703; C. 1911. I. 1275) für sublimiertes  $\text{FeCl}_3$ . Für  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  deuten der Verlauf der Kurve u. die mit angesäuerten Lsgg. erhaltenen Resultate ebenfalls auf  $n = 29$  hin. Beim  $\text{Fe}_2\text{N}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  verhindert die Instabilität und Viscosität der Lsgg. die Unters. hoher Konzentrationen, doch scheint für dieses Salz  $n = 27$  zu sein. Die Unters. des Einflusses, den Zusätze von SS. und Salzen mit gleichem Anion zu den Lsgg. auf ihre magnetischen Eigenschaften ausüben, ergab einige, wenn auch noch nicht eindeutige, interessante Resultate. Anscheinend wirken Anion und H der SS. in verschiedener, getrennter Weise: das Anion scheint beispielsweise die Suszeptibilität zu erhöhen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 35. 425—57. 15/5. Zürich.)

BUGGE.

Georges Charpy und André Cornu, *Über die Abscheidung des Graphits aus den Eisen-Silicium-Legierungen*. Aus den Eisen-Kohlenstoff-Legierungen wird der Kohlenstoff in Form von Graphit ausgeschieden, wenn die Legierung auf passende Temp. gebracht wird. Silicium scheint diese Umwandlung des gebundenen Kohlenstoffs in Graphit zu beschleunigen. Auch bei kohlenstoffarmem Eisen trifft dies zu, wenn der Siliciumgehalt groß genug ist und über 3,5% Si liegt. Die zur Umwandlung erforderliche Temp. darf dann nicht unterhalb 750° liegen und nicht oberhalb einer anderen, deren Höhe von dem C-Gehalte abhängt. Der Graphitgehalt wurde auf chemischem Wege durch Auflösen der Legierung in Salpetersäure bestimmt. Diese Erscheinungen stimmen mit den Beobachtungen an den Silicium-Eisenschmelzen gut überein (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1240—43; C. 1913. I. 1951). (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1616—18. [26/5.\*])

MEYER.

Kevin Burns, *Das Bogenspektrum des Eisens*. Zweck der Arbeit war, alle Linien des Fe-Bogenspektrums, die sich leicht photographieren lassen, mit möglicher Genauigkeit zu messen. Die Veröffentlichung der Messungen für Wellenlängen, die größer sind als 5434 Ångström, wird mangels zuverlässiger Normalen verschoben. Unterhalb 2373 wurden keine Messungen ausgeführt, da hier überhaupt noch keine Normalen vorliegen. Vf. beschreibt im einzelnen das Messungsverf., die Normalen, die Art der Reduktion, die Intensitätsgleichung, d. h. die Veränderungen in den Differenzen zweier Messungssätze, die als Funktion der Linienintensität ausgedrückt werden können, die Veränderlichkeit der Wellenlänge bei Anwendung von Instrumenten verschiedener auflösender Kraft, die Verunreinigungen (Sn, Co, Mg, Cu, Ca, Cr, Ni, Mn). Die Wellenlängentabelle umfaßt nicht weniger als 14 1/2 Seiten. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 207—35. Juni. [Februar.] Marseille.)

BYK.

Julius Meyer, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans I*. Nach einer kritischen Besprechung der bisher angegebenen *Darstellungsverfahren für Kaliummanganicyanid* wird ein einfacher und billiger Weg zur Gewinnung dieses Salzes gezeigt, das als Ausgangsmaterial für die Darst. anderer Salze des dreiwertigen Mangans gut geeignet ist. Es werden 400 g reines krystallinisches Kaliumcyanid in möglichst wenig W. von Zimmertemp. aufgelöst, in eine Saugflasche von

1–1,5 l Inhalt gegeben und mit 100 g fein verriebenem Manganocarbonat versetzt. Nach kurzer Zeit nimmt der Brei unter Erwärmung dunkelblaue Farbe an, indem sich das *Trihydrat des Kaliummanganocyanids*,  $K_3Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , bildet. Leitet man durch die breiige M. unter gelindem Erwärmen Luft hindurch, so erhält man allmählich eine orangerote M., da das Kaliummanganocyanid Autoxydation erleidet und sich Kaliummanganicyanid bildet, das aus heißer 10%ig. Kaliumcyanidlsg. umkristallisiert werden kann, bei langsamem Auskristallisieren in zentimeterlangen, rotbraunen Nadeln, bei raschem Abkühlen aber als feines Krystallpulver auftritt, und dessen Zus. der Formel  $K_3Mn(CN)_6$  entspricht. Bestst. des bei der Autoxydation verbrauchten Sauerstoffvolumens zeigten, daß der Vorgang nach der Gleichung verläuft:  $2K_3Mn(CN)_6 + O + H_2O = 2K_3Mn(CN)_6 + 2KOH$ . Um das Mangan in dieser Verb. zu bestimmen, wurde eine bestimmte Menge des Salzes mit viel W. gekocht, wodurch vollständige *Hydrolyse unter Abscheidung von Manganihydroxyd* eintritt, das abfiltriert, durch Kochen mit Salzsäure in Manganochlorid verwandelt und dann als Manganammoniumphosphat gefällt wurde. Ferner wurde das hydrolytisch gewonnene Manganihydroxyd titrimetrisch bestimmt, indem das beim Kochen mit Salzsäure freiwerdende Chlor in Kaliumjodidlsg. geleitet wurde. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlsg. titriert. Die Ausbeute an Kaliummanganicyanid beträgt 96–97%.

Die *Hydrolyse des Kaliummanganicyanids* verläuft nur in Ggw. von viel W. quantitativ nach der Gleichung:  $K_3Mn(CN)_6 + 3H_2O = 3KCN + 3HCN + Mn(OH)_3$ , führt aber in konzentrierteren Lsgg. zu Gleichgewichtszuständen, deren Konstante

$$K = \frac{[KCN]^3 \cdot [HCN]^3}{[K_3Mn(CN)_6]}$$
 bei 18° zu rund  $2 \cdot 10^{-10}$  bestimmt wurde, indem bestimmte

Mengen des Mangansalzes mit bestimmten Wassermengen geschüttelt und die ausgeschiedenen Manganihydroxydmengen abfiltriert und wie oben titriert wurden, woraus sich dann die Konzentrationen des unzersetzten Salzes, des Kaliumcyanids und der Blausäure berechnen lassen. Löst man das Kaliummanganicyanid in Kaliumcyanidlsgg. auf, so wird die Hydrolyse stark zurückgedrängt, so daß sich nur wenig Manganihydroxyd abscheidet. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten bleibt fast ungedändert.

Die konzentrierteren wss. Lsgg. des Kaliummanganicyanids besitzen eine rote, die verdünnteren eine gelbe Farbe, die um so intensiver hervortritt, je mehr Kaliumcyanid noch vorhanden ist. Um die Änderungen der Farbe der Lsgg. mit der Konzentration des Salzes und des KCN erklären zu können, wird die Annahme gemacht, daß das  $K_3Mn(CN)_6$ , welches im festen Zustande rötlich gefärbt ist, als solches mit gelber Farbe in Lsg. geht, ein Verhalten, welches auch das Ferricyankalium zeigt. Andererseits muß man annehmen, daß das Manganicyanid  $Mn(CN)_3$  wie alle Manganisalze intensiv rot bis violettrot gefärbt ist, und daß in den konzentrierteren Lsgg. dieses Salz vorhanden ist, das in geringer Menge nach der Gleichung  $K_3Mn(CN)_6 = 3KCN + Mn(CN)_3$  entsteht.

Beim Versetzen der Kaliummanganicyanidlsgg. mit verd. SS. entsteht in der Kälte die freie, unbeständige, intensiv gelb gefärbte *Manganicyanwasserstoffsäure*, die bisher nicht isoliert werden konnte. Zur Darstellung von Salzen des dreiwertigen Mangans führt man das Kaliummanganicyanid am besten zuerst durch Hydrolyse in der Hitze in das Manganihydroxyd über, das in schwarzbraunen Flocken erhalten wird und sich leicht in konz. SS. löst. Im Gegensatz zum Manganhydroxyd, das beim Schütteln mit Luft, wie mehrere Versuche zeigten, quantitativ in Mangandioxyd verwandelt wird, vermag das Manganihydroxyd keinen Sauerstoff mehr zu absorbieren, so daß man es nicht als Doppelverb. von Mangan- und Mangansuperoxydhydrat betrachten darf.

In konzentrierter kalter Salzsäure löst sich Manganihydroxyd, das beim Erhitzen

allmählich Wasser verliert und sich einem Oxyd von der Zusammensetzung  $Mn_2O_3$  nähert, spielend auf. Die dunkelgrüne Lösung besitzt in dünnen Schichten eine dunkelrote Farbe, wird in der Hitze rasch unter Chlorentwicklung entfärbt und hydrolysiert beim Verdünnen sehr rasch. Die verdünnte Trichloridlösung besitzt eine rötliche Färbung, die durch die Hydrolyse verschwindet, wobei sich schwarzbraunes Oxydhydrat abscheidet, das nicht autoxydationsfähig ist. Von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter, frisch bereiteter Phosphorsäure wird das Manganihydroxyd ebenfalls leicht und in großen Mengen gelöst. Diese intensiv rot und violettrot gefärbten Lsgg. können ohne Entfärbung gekocht werden, beim Verdünnen tritt aber Hydrolyse ein. Flußsäure liefert ein recht stabiles Fluorid, das gut isolierbare Doppelfluoride bildet. Beim Erhitzen des scharf getrockneten roten Kaliumsalzes  $K_2MnF_6$  scheint Fluor abgespalten zu werden. Durch Oxalsäure wird das Manganihydroxyd quantitativ reduziert. In Eisessig löst es sich aber nicht auf.

Das durch Trocknen aus dem Hydroxyd entstehende Manganioxyd,  $Mn_2O_3$ , ein kakaofarbenes bis gelbes Pulver, löst sich in konz. SS. auf, wobei aber auch Sauerstoff entwickelt wird. Zur Darst. von Manganisalzen ist das Oxyd demnach nicht so gut geeignet wie das Hydroxyd. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 385—405. 10/6. [17/4.]. Breslau. Chem. Institut der Universität.) MEYER.

de Forcrand, *Über den maskierten Zustand in den Hydraten.* (Vgl. S. 24.) Vf. hält es für ungerechtfertigt, gewisse Hydrate von Salzen wegen ihrer größeren Beständigkeit auf Grund der Ergebnisse physikalischer Messungen als komplexe Verbb. zu bezeichnen. So erklärten sich z. B. die Eigenschaften des Dihydrats des Uranyl-nitrats ganz zwanglos aus seiner Beständigkeit. Ähnlich verhalte es sich mit den wasserhaltigen Sulfaten des Fe, Mn, Cu, Zn und Mg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1506—9. [19/5.\*]; 1642. [26/5.\*]) DÜSTERBEHN.

E. Ebler und W. Bender, *Über die Reinigung und Anreicherung von rohen Radium-Bariumchloriden durch fraktionierte Fällung mit Chlorwasserstoffgas.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. lösten genau abgewogene Mengen von Radium-Bariumchlorid von bekanntem Ra- und Ba-Gehalt in W. und fällten fraktionsweise durch Einleiten von HCl-Gas. In den abfiltrierten, mit konz. HCl ausgewaschenen und bei  $140^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Fällungen wurden Ra und Ba bestimmt; die Best. des Ra geschah durch Ermittlung der im Gleichgewicht befindliche Emanationsmenge durch Messung ihrer Gesamtstrahlung incl. der Strahlung der mit der Emanation im Gleichgewicht befindlichen aktiven Ndd. und durch Vergleich mit der Strahlung einer Gleichgewichtsmenge Emanation, die unter gleichen Bedingungen einer geeichten Standardradiumsalzlg. entnommen wurde. Hierbei entsprach die Radiumkonzentration des Ausgangsmaterials ( $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$  Ra) den Verhältnissen in der Praxis, bei denen aus Uranerzen mittleren U-Gehalts zunächst Rohsulfate mit ca. 100-mal größerer Ra-Konzentration als im Erz abgeschieden werden, die dann auf Rohchloride verarbeitet werden. Aus den im Original tabellarisch mitgeteilten Resultaten ist zu ersehen, daß bei der ununterbrochenen Fällung der Erdalkalien mit HCl mit der ersten Fällungsfraction stets ein größerer %-Satz des vorhandenen Ra als des Ba ausfällt, und daß es zur vollständigen Ausfällung des Ra nicht nötig ist, das gesamte Ba auszufällen; es ist vielmehr das gesamte Ra praktisch vollständig abgeschieden, wenn ca.  $\frac{3}{4}$  des Ba ausgefällt ist. Hieraus ergibt sich von selbst die Anwendung der Methode auf die systematische, fraktionierte Fällung, bezw. Anreicherung des Radiums. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1571—73. 17/5. [24/5.] Heidelberg. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

B. Marc, *Über den Einfluß von Kolloidzusätzen auf die kathodischen und anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen (Blei und Zink).* Nach

der Theorie von FREUNDLICH u. FISCHER (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 886; C. 1912. II. 1835) soll der günstige Einfluß, den gewisse Kolloidzusätze auf die Beschaffenheit kathodischer Metallniederschläge ausüben, auf die Adsorption des Kolloids seitens der gebildeten Krystalle zurückgeführt werden können. Zur Prüfung dieser Frage hat der Vf. systematische Verss. mit Pb und Zn in verschiedenen Lsgg. mit und ohne Ggw. von Kolloiden u. auch anderen organischen nichtkolloiden hochmolekularen Stoffen ausgeführt. Die Ndd. wurden mikroskopisch untersucht. Es ergab sich, daß alle Kolloide kornverkleinernd, also günstig, wirken, daß aber die verschiedenen Kolloide eine die Festigkeit stark beeinträchtigende Wrkg. ausüben, die also als ungünstig zu betrachten ist. Schwach adsorbierende, nichtkolloide Stoffe verbessern daher unter Umständen den Nd. stärker als stark adsorbierende Kolloide.

Einige der kathodisch erzeugten kleinen Kryställchen zeigen u. Mk. deutlich BROWNSche Bewegung, und zwar noch bei einer Größe der Krystalle von 2—3  $\mu$ . Krystallinische Salze zeigen, mit W. befeuchtet, bei gleicher Krystallgröße diese Bewegung nicht, doch kann auch bei ihnen die Bewegung durch Zusatz von Tragant etc. erleichtert werden. Offenbar verhütet die Adsorption dieser Stoffe seitens der Krystalle, daß diese an dem Glase des Objektträgers, auf welchem sie mikroskopisch beobachtet werden, haften.

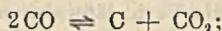
Die Adsorption von Kolloiden durch kathodische Ndd. erhöht allgemein deren Polarisierbarkeit; an solchem Nd. tritt daher Wasserstoffentw. während der Elektrolyse ein, und die Menge des abgeschiedenen Metalles bleibt hinter dem FARADAYschen Gesetz zurück. Auch die Polarisierbarkeit der Anode wird beeinflußt, doch konnten hierfür noch keine deutlichen Regelmäßigkeiten festgestellt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 431—44. 1/6. [10/4.] Jena.) SACKUR.

G. Arrivaut, *Untersuchung des Systems Mangan-Silber*. Die thermische, mkr. und chemische Unters. der Mn-Ag-Legierungen, sowie die Best. der EMK. ergaben übereinstimmend die Existenz einer Verb.  $MnAg_2$ , glänzendes Pulver, D.° 8,81, ber. 10,39. Diese Verb., welche vom Vf. bereits 1904 aufgefunden worden ist, bildet mit Ag eine fortlaufende Reihe von Mischkrystallen; die Grenze ihrer Mischbarkeit mit Mn in fl. Zustände liegt bei etwa 30% Mn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1539—41. [19/5.\*]) DÜSTERBEHN.

Kshitibhushan Bhaduri, *Neue Methode zur Darstellung von ammoniakalischen Kupfersalzen*. Ebenso wie man aus einem Gemisch einer ammoniakalischen Kupferoxydls. und einer Natriumthiosulfatls. das ammoniakalische Kupfernatriumtrithionat gewinnen kann (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 327; C. 1913. I. 226), kann man unter Benutzung der Ammoniumsalze anderer Säuren auch die ammoniakalischen Cuprisalze dieser Säuren darstellen. Das gepulverte CuO wird in einer Reibschale mit starkem Ammoniak verrieben, mit dem Ammoniumsalz der S., deren ammoniakalisches Kupfersalz dargestellt werden soll, verrieben, bis sich das feste Salz ausscheidet, das abfiltriert, mit wenig W. gewaschen u. im Exsiccator getrocknet wird.

*Ammoniakalisches Cuprirhodanid*,  $Cu(CNS)_2 \cdot 4NH_3$ , erhält man als schöne, blaue, trikline Krystalle, aus verd. Lsg. in rhombischen Krystallen. Es ist sehr instabil und verliert leicht  $NH_3$ . Das ammoniakalische *Cupriferricyanid*,  $Cu_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5NH_3$ , bildet sehr stabile, glänzend schwarze Krystalle. Das ammoniakalische *Kupfernitrat*,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$ , schmilzt beim Erwärmen, gibt dann  $NH_3$  ab und zersetzt sich heftig. Das ammoniakalische *Cuprijodid*,  $CuJ_2 \cdot 6NH_3$ , ist eine instabile, blaugefärbte Substanz, die allmählich  $NH_3$  und dann J abspaltet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 81. 406—8. 10/6. [8/2.] Calcutta, Chemisches Lab. des Presidency College.) MEYER.

Siegfried Hilpert und M. Ornstein, *Über eine einfache Darstellung von Molybdän- und Wolframcarbiden*. Die Darst. gelang durch Behandeln der pulverförmigen Metalle mit Methan oder CO bei höheren Temp. Methan hat schon oberhalb 600° eine starke Tendenz zur Zers., die jedoch für gewöhnlich nicht genügt, um den C zur Ausscheidung zu bringen. Von ungebundenem C freie Carbide können dann entstehen, wenn die Abscheidung des C direkt in die Verb. mit dem Metall leichter vor sich geht, als die B. elementaren Kohlenstoffs. Dies ist bei einer Reihe von Metallen der Fall. Die Abscheidung von freier Kohle ist um so leichter zu vermeiden, je niedriger die Rk.-Temp. ist. Da aber hier häufig die Reaktionsgeschwindigkeiten zu klein sind, so wurde die Dissoziation des Methans durch Beimischung eines gleichen Volumens H<sub>2</sub> zurückgedrängt, so daß bei höherer Temp. gearbeitet werden konnte. Das CO zers. sich nach der Gleichung:



hier nimmt jedoch die Tendenz zur C-Abscheidung mit steigender Temp. ab. CO bietet günstigere Arbeitsbedingungen als Methan; zwischen 700 und 1000° wurde niemals Abscheidung von C beobachtet, während die B. von Carbid rasch vor sich ging. In diesem Fall wirkt also das Metall als Zersetzungskatalysator nur bis zur Grenze der Carbidbildung, nicht aber darüber hinaus.

Als Ausgangsmaterialien dienten zumeist die pulverförmigen Metalle, wie sie bei der langsamen Reduktion der O-Verbb. durch H<sub>2</sub> erhalten werden; kleine Verunreinigungen durch fremde Metalle üben keinen merkbaren Einfluß aus. Erhitzt wurde im Nickeldrahtwiderstandsofen; die Substanz befand sich im Porzellanschiffchen, während die Carburierungsgase mit gleichmäßiger Geschwindigkeit darübergelieft wurden; Operationsdauer ca. 1/2 Stde. — Molybdän und Kohlenoxyd. Das Maximum der Kohlenstoffaufnahme liegt bei mittlerer Temp., etwa bei 800°. Am klarsten definiert sind die Resultate, welche bei 1000° erzielt wurden. Der Endzustand wird schnell erreicht, und der C-Gehalt entspricht dann genau dem des Carbids Mo<sub>2</sub>C; Aussehen hellgrau, krystallisiert. W. zers. nach einiger Zeit oberflächlich unter B. von blauem Oxyd. Nicht oxydierende SS. sind ohne Wrkg.; Königswasser, HNO<sub>3</sub> etc. lösen unter Abscheidung von C. Bei 800° entstanden Prodd. mit verschiedenem C-Gehalt. In Zusammenfassung der Versuchsergebnisse kann man sagen, daß bis zur Zus. MoC ziemlich rasch carburiert wird; die weitere C-Aufnahme ist unregelmäßig und führt nicht ganz bis zur Zus. Mo<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Jedenfalls existieren Carbide mit mehr C als MoC; oberste Grenze dürfte Mo<sub>2</sub>C<sub>4</sub> sein. Eigentümliche Hemmungen der C-Abscheidung wurden besonders bei Mangancarbiden beobachtet. Bei 600° entsteht, wie bei 1000° Mo<sub>2</sub>C; oberhalb 700° steigt der C-Gehalt. Die gleichen Prodd. wie aus dem Metall erhält man auch aus dem Trioxyd durch Reduktion mit CO.

Wolfram und CO. Die Carburierung verläuft anders als beim Mo; augenscheinlich wird bei tieferen Temp. die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein. Erst bei 1000° wird das Maximum der C-Aufnahme erreicht (W<sub>3</sub>C<sub>2</sub>). Das Carbid WC<sub>1</sub> ist demnach nicht das an C reichste. Auch W ist im CO-Strom etwas flüchtig. Das Carbid W<sub>3</sub>C<sub>4</sub> war wie das angewandte Metallpulver grau bis schwarz und unterschied sich in den chemischen Rkk. nicht vom Metall. — Wolframtrioxyd lieferte mit CO fast reines Metall; Reduktion und Carburierung sind also zwei getrennte Phasen. — Verss. mit Methan-Wasserstoffgemischen. Während beim Behandeln von Wolfram mit CO niemals freier C abgeschieden wurde, geschah dies durch H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> bereits bei 1000° sehr rasch; bei 800 und 900° überwog dagegen die Geschwindigkeit der Carbidbildung bei weitem. Bis zur Zus. WC wurde sehr schnell carburiert; die weitere C-Aufnahme verlief dann recht langsam und wurde erst oberhalb 900° bemerkbar. Bei 1000° erfolgte die Zunahme des

C-Gehalts annähernd proportional der Reaktionsdauer. Die Prodd. enthalten dann oft viel freien C, der sich jedoch so fest vereinigt, daß eine Trennung auf mechanischem Wege unmöglich ist. Einmal wurde bei 1000° aus Wolframsäure durch  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  das reine Carbid WC (hellgrau) erhalten. — Mo liefert schon zwischen 700 und 800° bequem reine Carbide mit 7—8% C. — Sehr wahrscheinlich liegen nicht feste Lsgg., sondern wirkliche chemische Verb. vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1669—75. 7/6. [30/4.] Berlin. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Melvin E. Diemer, *Goldchlorid*. Wird wasserfreies *Goldchlorid* auf Temp. von 190—200° erhitzt, so tritt Abspaltung von Cl ein unter B. von AuCl. In 60 Min. ist die quantitative Umwandlung des Chlorids in Chlorür erreicht. AuCl löst sich in  $\text{NH}_3$  auf, und es fällt nach dem Ansäuern eine weiße, krystalline Substanz der Zus.  $\text{AuNH}_3\text{Cl}$  aus, die Verb. läßt sich nicht trocknen. Behandelt man die ammoniakalische Lsg. von AuCl mit konz. KOH oder NaOH, so fällt ein flockiger, weißer Nd. aus, der sehr unstabil ist. Wird die teilweise zers. Substanz erhitzt, so tritt heftige Explosion ein. Wird  $\text{AuCl}_3$  in einer NO- oder CO-Atmosphäre erhitzt, so tritt Reduktion zu Au ein. Mit CO wird Phosgen gebildet. Wird  $\text{AuCl}_3$  in Ggw. von  $\text{NaCl}_2$ , KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{MgCl}_2$  mit  $\text{SO}_2$  behandelt, so tritt Reduktion zum *Goldchlorür* ein. Die genaue Menge des Chlorids, welches zur Verhinderung der Ausfällung von Au aus  $\text{AuCl}_3$  mit  $\text{SO}_2$  notwendig ist, ist schwer zu ermitteln, da die Stabilität dieser Lsgg. zum großen Teile von der Konzentration des vorhandenen Chlorids abhängig ist. Es hat sich ergeben, daß die mit NaCl gesättigte AuCl-Lsg. stabiler ist, als eine mit NaCl nicht genügend gesättigte. Mit Ausnahme von  $\text{CaCl}_2$  dürften in den Lsgg. Salze der Zus.  $\text{AuCl}\cdot\text{NaCl}$ ,  $\text{AuCl}\cdot\text{KCl}$ ,  $\text{AuCl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  vorkommen. Diese Doppelsalze sind an und für sich sehr unstabil, doch werden dieselben bei einem genügenden Überschuß an Alkalichlorid etwas stabiler. Tritt Zers. der Doppelsalze ein, so färbt sich die Lsg. gelb, es ist  $\text{AuCl}_3$  gebildet unter gleichzeitiger Ausfällung von Au. Wird eine der Goldchlorürdoppelsalzlsgg. mit Ammoniak versetzt und dann angesäuert, so fällt ein weißer, krystalliner Nd. der Zus.  $\text{AuNH}_3\text{Cl}$  aus (siehe oben). Wird die ammoniakalische Lsg. mit KOH versetzt, so fällt ein weißer, metastabiler Nd. aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 552—59. Mai. [27/3.] Madison, Wis. Univ. of Wisconsin.) STEINHORST.

Viktor Lenher, *Beitrag zur Chemie des Goldes*. Fügt man wss. Lsgg. von photographischen Entwicklern zu Lsgg. von *Goldchlorid*, so wird sowohl in salzsaurer, als auch in alkal. Lsg. das Chlorid sofort zu Gold reduziert, wahrscheinlich ohne die Zwischenstufe des Chlorürs. — Säuren. Ameisensäure reduziert  $\text{AuCl}_3$  weder zu AuCl, noch tritt Ausfällung von Au ein, selbst nicht nach langem Stehen. Nach dem Alkalischemachen scheidet sich langsam Au ab; Milch-, Acryl-, Pyrocacem- und Phenylessigsäure verhalten sich ähnlich. — Aldehyde. Formaldehyd reduziert  $\text{AuCl}_3$  auch nur in alkal. Lsg. Valeraldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd extrahieren das  $\text{AuCl}_3$  aus der wss. Lsg. — Ketone reduzieren das  $\text{AuCl}_3$  in alkal. Lsg. ebenfalls nicht in saurer Lsg. Mit in W. unl. Ketonen wird wiederum  $\text{AuCl}_3$  extrahiert. — Ester. Die in W. unl. Ester sind ausgezeichnete Lösungsmittel für  $\text{AuCl}_3$  (wie Essigsäureäthylester, -isopropylester, Malonsäureäthylester, Bernsteinsäureäthylester, Äpfelsäureäthylester etc.). Gemischte aliphatisch-aromatische Ester sind zum Extrahieren von  $\text{AuCl}_3$  ungeeignet. — Alkohole. Die in W. unl. Alkohole extrahieren  $\text{AuCl}_3$  aus der angesäuerten wss. Lsg. Sind die verwendeten Alkohole in W. l., so enthält nach dem Zusatz von genügend NaCl der Alkohol das  $\text{AuCl}_3$ . Phenol und p-Kresol fallen sowohl in saurer, wie auch alkal. Lsg. das Au aus. — Halogensubstituierte Produkte. Es tritt durch Verb., wie Bromoform, Jodoform, Benzoylchlorid etc., weder Ex-

traktion, noch Reduktion ein. — Sulfide.  $\text{CS}_2$  löst  $\text{AuCl}_3$  nicht, Thiophen löst  $\text{AuCl}_3$  teilweise, erst nach längerer Zeit tritt Reduktion zu Au ein. — Cyanide extrahieren  $\text{AuCl}_3$  ebenfalls, es tritt in keinem Falle Reduktion ein. — Amine. Die aliphatischen Amine reduzieren Goldlsgg. nicht, wohl aber die aromatischen Amine in saurer, wie auch alkal. Lsg. Pyridin, Piperidin und Picolin extrahieren  $\text{AuCl}_3$  aus einer mit  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NaOH}$  versetzten Lsg. — Kohlenwasserstoffe. Es konnte in keinem Falle eine Reduktion von  $\text{AuCl}_3$  erzielt werden. — Gemischte organische Flüssigkeiten. Einige substituierte Ester extrahieren  $\text{AuCl}_3$ , andere nicht. Pyrrol, Anisidin, Phenetidin,  $\beta$ -Benzaldoxim u. Phloroglucin reduzieren  $\text{AuCl}_3$  zu Au. Vanillin, Cumarin, Methylvanillin reduzieren in alkal. Lsg. zu Au, nicht so leicht in saurer Lsg. Mit Vanillin erhält man einen in W. und verd. SS. unl., rotbraunen Nd.

Einwirkung von anorganischen Reduktionsmitteln auf  $\text{AuCl}_3$ . Von den anorganischen Reduktionsmitteln reduzieren  $\text{AuCl}_3$  zu  $\text{AuCl}$  nur schweflige u. arsenige S. Alle anderen Reduktionsmittel reduzieren zu Au.  $\text{SO}_2$  reduziert  $\text{AuCl}_3$  nur in Form eines Doppelsalzes ( $\text{AuCl}_3 \cdot x\text{M}'\text{Cl}_2$ ) zum Chlorür ( $\text{AuCl} \cdot x\text{M}'\text{Cl}_2$ ). Diese Rk. kann zur volumetrischen Best. von Gold benutzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 546—52. Mai. [27/3.] Madison, Wis. Univ. of Wisconsin.) STEINHORST.

Karl Fredenhagen, *Über die Elektronenemission des Platins und über die Ursache der Wirksamkeit der Oxydelektroden.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 13. 539; C. 1912. II. 669.) Vf. stellte fest, daß *Platin*, welches mit oxydierenden Mitteln (rauchender  $\text{HNO}_3$ ) behandelt ist, beim Erhitzen im Vakuum bei hohen Temp. von selbst wieder eine um das mehr als 100-fach größere Wirksamkeit erlangt. Der Sauerstoff bewirkt eine Veränderung des Pt, welche ein erheblich geringeres Elektronenemissionsvermögen bedingt und im äußersten Vakuum bei hohen Temp. von selbst wieder verschwindet. Die Dauer, während welcher diese Veränderung bestehen bleibt, nimmt zu mit der Dauer und der Stärke der oxydierenden Wrkg. Der Eintritt des höheren Elektronenemissionsvermögens erfolgt ziemlich sprunghaft. Diese Resultate lassen verschiedene Deutungen zu. Man kann annehmen, daß sich durch den O ein instabiles, aber sich nur langsam zersetzendes Oxyd bildet, das an sich nur einen geringen Effekt gibt u. sich nach mehr oder minder langer Zeit völlig zersetzt. Es wäre aber auch möglich, daß durch die Einw. des O der Wasserstoff im Pt nur bis zu einer bestimmten Tiefe wegoxydiert wird, und daß der in den tieferen Schichten noch vorhandene H allmählich an die Oberfläche wandert und dem Pt wieder die größere Wirksamkeit verleiht. Jedenfalls hängt das Verhalten des Pt bei der Elektronenemission von sehr vielen Faktoren ab und ist keineswegs als bloßer Temperatureffekt des reinen Metalles aufzufassen.

Verss. über das Verhalten von *Glühlektroden* mit Erdalkalimetalloxyden ergaben, daß mit Oxydelektroden, im Gegensatz zu dem Verhalten von glühenden Metallen, im hohen Vakuum niemals Sättigung erreicht wird. Die Art der Erhitzung (elektrische oder thermische Heizung) hat auf die Elektronenemission einer  $\text{CaO}$ -Elektrode keinen Einfluß. Wahrscheinlich ist die Wirksamkeit der Oxydelektroden so zu erklären, daß die Oxyde durch den Stromdurchgang zersetzt werden, und die Elektronenemission bei der Wiedervereinigung der Komponenten erzeugt wird. Es wurde nachgewiesen, daß metallisches *Calcium* ein sehr großes Elektronenemissionsvermögen besitzt, wenn Spuren von Sauerstoff anwesend sind. Je mehr man die Ggw. von O ausschließt, um so geringer wird die Menge der emittierten Elektronen. Die Oxydelektroden werden allmählich während ihrer Wirksamkeit erschöpft; dies kann darauf zurückgeführt werden, daß ein Teil der sich bei der Zers. der Oxyde vorübergehend im neutralen Zustand befindlichen Komponenten in das Vakuum diffundiert. Bei Oxydelektroden, die lange in Betrieb sind, verschwindet allmäh-

lich das Oxyd. Die metallische Unterlage zeigt sich nach dem Verschwinden des Oxyds merklich verändert. Es wurden verschiedene Verss. ausgeführt, welche zeigen, daß Calciumoxyd, wenn es von dem von der Anode zur Kathode gehenden Strom nicht durchsetzt wird, kein erhebliches Elektronenemissionsvermögen besitzt. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 65. 42—74. [24/2.\*] Leipzig. Theoret.-physik. Inst.) BUGGE.

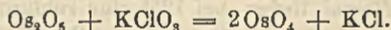
Lothar Wöhler und S. Streicher, *Über Messung relativer Oberflächenenergie am Iridiumtrichlorid*. Iridium wird bei 600° schnell und quantitativ chloriert (S. 129). Erhitzt man das dunkelolivgrüne Prod. viele Stdn. auf diese oder eine wenig höhere Temp., so ist seine Chlortension = 1 Atm. bei 763°; es gibt im Chlorstrom bei 760° noch kein Chlor ab. Bei nichtgesintertem Trichlorid ist dies dagegen schon bei 670° der Fall. Zum kleinen Teil geht die Dissoziation über  $\text{IrCl}_2$  und  $\text{IrCl}$  hinaus bis zu glänzenden Metallfällchen. Jedenfalls hat das primäre, dunkelolivgrüne Trichlorid eine höhere Chlortension als das gesinterte. — Durch Chlorierung von Metall verschiedener Oberfläche bei 600° wurden drei verschiedene Modifikationen des Trichlorids erhalten. Ein zuvor auf 900° erhitztes, stark gesintertes Metallpulver erzeugt bei 600° braunes Chlorid. Das aus diesem durch Reduktion mit  $\text{H}_2$  bei niedriger Temp. erhaltene Metall, oder auch Metall, wie es durch mehrfache Reduktion nach jeweiliger Chlorierung bei 700° entsteht, liefert bei 600° gelbes Chlorid. Das nach der Reduktion aus diesem gelben Chlorid bei 600° gewonnene Chlorierungsprod. ist dunkelgrün; es ist am feinsten verteilt. Man kann auf diesem Wege allgemein leicht zu oberflächenreichem Metall, Chlorid und auch Oxyd gelangen. So entsteht aus dem dunkelgrünen Trichlorid bei 600° in  $\text{O}_2$  schnell und vollkommen rein in besonders voluminöser Form das blauschwarze *Iridiumdioxyd*. Von silberweißem Metall gelangt man allmählich über grauen Schwamm zu tiefschwarzem Metallmohr.

Metall aus dunkelgrünem Trichlorid wird viel schneller wieder chloriert als gesintertes Metall. — Der relative Unterschied der Modifikationen in der Verteilung, d. h. in der Oberfläche, wurde verglichen durch Zeitbest. der Sedimentation in Ä. (Kurventafel im Original), sowie durch Adsorptionsmessungen von Methylenblau. In beiden Fällen ergibt sich dieselbe Reihenfolge: Das dunkelgrüne Chlorid hat die feinste Verteilung, dann folgt das gelbe, das braune, ein aus Metall bei 730° gewonnenes, gesintertes Prod., und schließlich ein grobkristallines, fast schwarzes Chlorid, das durch sehr rasches, partiell zersetzendes Erhitzen von olivgrünem Chlorid besonders stark gesintert war. Die D. schwankte zwischen 5,380 und 5,292. — Durch Best. der Chlortensionen wurde die Oberflächenenergie im Vergleich zu gesintertem Trichlorid gemessen; über Einzelheiten vgl. das Original. Die verschiedenfarbigen Oberflächenmodifikationen haben höhere Chlortension als das gesinterte Trichlorid, in das sie sämtlich bei genügend intensivem und langem Erhitzen übergehen. Die gemessenen Tensionen zeigen auch deutlich gleiche Reihenfolge mit den relativen Oberflächenmessungen durch Best. der Farbstoffadsorptions- und Korngröße. Hieraus folgt, daß die Tensionsdifferenzen dem Oberflächenenergiezuwachs entsprechen und ihn daraus zu berechnen gestatten. Die aus den gefundenen Tensionskurven für 1 Atm. Druck nach NERNST'S Theorem berechnete Wärmetönung zeigt, daß der Unterschied der Oberflächenenergie in Vergleich zum gesinterten Trichlorid 3 Cal. für 2 Molekeln beträgt, doppelt soviel als der Unterschied der in der Zus. doch sehr verschiedenen Valenzstufen des Trichlorids und Monochlorids. — Bei den Chloriden des Platins wurden Oberflächenmodifikationen nicht beobachtet. Die Eigenschaft des Metalls, besonders stark zu sintern, kommt hier vielleicht auch den Chloriden schon bei der Darstellungstemp.

zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1720—25. 7/6. [9/5.] Darmstadt. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

K. A. Hofmann, O. Ehrhart und Otto Schneider, *Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium. II. Mitteilung.* (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3329; C. 1913. I. 227.) Der hier auftretende Oxydationsvorgang spielt sich ab innerhalb einer Additionsverb.: Chlorat  $\rightarrow$  Osmiumtetroxyd  $\rightarrow$  Objekt, in welcher der Sauerstoff im Sinne der Pfeile sich verschiebt.  $\text{OsO}_4$  nimmt aus den Chloratlsgg. keinen O mehr auf; die niederen Osmiumoxyde entziehen dem Chlorat genau so viel O, als sie zur B. von  $\text{OsO}_4$  brauchen. Für die Annahme einer Addition von Chlorat an  $\text{OsO}_4$  sprechen folgende Gründe: 1. Die Löslichkeitserhöhung von  $\text{KClO}_3$  in der neutralen  $\text{OsO}_4$ -Lsg.; 2. die Entfaltung eines ganz bestimmten elektromotorischen Potentials, das höher liegt als das der einzelnen Komponenten; 3. läßt die Geschwindigkeit, mit der Jod aus KJ abgeschieden wird, berechnen, daß die Konzentration der wirksamen Substanz proportional ist dem Prod. aus der Osmium- und aus der Chloratkonzentration. Damit die Verb. Chlorat- $\text{OsO}_4$  oxydierend wirkt, muß sie sich mit dem oxydierbaren Objekt erst verbinden, sei es durch Restaffinitäten, sei es durch Adsorptionskräfte.

Die untere Grenze der noch wahrnehmbaren Aktivierung von  $\text{KClO}_3$  durch Os wurde an einer Lsg. von 20 ccm Anilin und 20 g  $\text{KClO}_3$  in 1 l 1,8%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 20° bestimmt. Für 50 ccm dieser Lsg. genügen 0,008 mg  $\text{OsO}_4$ , um binnen 4 Stdn. deutliche grüne Flöckchen zu liefern. Sehr nahe kommt dem  $\text{OsO}_4$  sowohl hinsichtlich der Anilingrün- als auch der Chinhydronbildung u. der Entfärbung von Indigo-lsg. das olivschwarze, tintenartig suspendierte *Ruthenhydroxyd* (aus Ruthenchlorid und Dicarbonat), indem sich noch 0,005 mg bemerklich machen. Gegen eine Mischung von 15 g Arsenik und 10 g  $\text{KClO}_3$  in 25 ccm W. versagen 3 mg Ruthenhydroxyd, während 0,006 mg  $\text{OsO}_4$  noch Temperatursteigerung infolge der Oxydation bewirken u. 1 mg  $\text{OsO}_4$  binnen 15 Sekunden zum schäumenden Überkochen führen. Gegen KJ- $\text{KClO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. ist  $\text{OsO}_4$  100-mal wirksamer als Ruthenhydroxyd. Das erklärt sich daraus, daß letzteres von der neutralen Chloratls. nicht gelöst wird, sondern mit begrenzter Oberflächenentw. nur suspendiert bleibt, während Os,  $\text{OsO}_2$  u. intermediäres Osmiumoxyd,  $\text{OsO}_2 \cdot \text{OsO}_3$ , rasch als Tetroxyd gelöst werden, mithin eine sehr viel größere Oberfläche erlangen. Der Nachweis, daß durch die  $\text{KClO}_3$ -Lsg. das Os nur zu  $\text{OsO}_4$  oxydiert wird, wurde nach einem neuen Verf. geführt, das Vf. zur *Analyse Os-haltiger Verbb.* empfohlen (vgl. das Original). Als höchstes Oxyd tritt nur  $\text{OsO}_4$  auf; die zunächst entstehenden Fällungen sind  $\text{OsO}_2 \cdot \text{OsO}_3$ .  $\text{OsO}_4$  wird nach der Gleichung regeneriert:



Der Zerfall des  $\text{KClO}_3$  ist schon in sehr schwach saurer Lsg. bei 180° viel beträchtlicher, als in schwach alkal. Lsg.; ein erheblicher Zusatz  $\text{OsO}_4$  beschleunigt den Vorgang nicht bemerkenswert. Auch der trockene Zerfall von  $\text{KClO}_3$  wird in  $\text{OsO}_4$ -Atmosphäre kaum beschleunigt, während K-Osmiat, Ruthenhydroxyd, Braunstein, Vanadinpentoxyd die Zerfallstemp. um ca. 130° herabdrücken. Die Aktivierung von Chloratls. durch Os beruht also nicht auf einer Beschleunigung des Chloratzerfalls in Chlorid und freien O. — Daß die angenommene Additionsverb. wirklich die oxydierend wirkende Substanz ist, folgt aus den Messungen des Oxydationspotentials (PFLEIDERER). *Osmiumtetroxyd* ist chemisch neutral und keine S. Die Verb. Chlorat- $\text{OsO}_4$  zeigt ein Potential von 0,32—0,34 Volt; sie macht daher Jod (Potential 0,29 Volt) aus KJ frei, nicht aber Brom aus KBr (Potential 0,76 Volt). Diese Vorgänge sind im Original graphisch dargestellt. Die Geschwindigkeit der Jodausscheidung nimmt allmählich ab, und nach 1000 Stdn.

erfolgt Stillstand; es ist anzunehmen, daß der Katalysator unwirksam wird, und zwar durch das Jod. Durch steigende Jodkonzentration wird die auf das KJ wirkende Verb.  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{OsO}_4$  vermindert u. schließlich fast aufgehoben. Rechnerisch ergibt sich, daß man folgende Wechselwrkg. zwischen freiem Jod, Chlorat u.  $\text{OsO}_4$  annehmen kann:  $\text{OsO}_4 \cdot \text{NaClO}_3 + 2\text{J}_2 \rightleftharpoons \text{OsO}_4 \cdot \text{J}_4 + \text{NaClO}_3$ .

Das aus Mercuronitrat mit KOH gefällte Gemisch von Quecksilberoxyd u. Hg wird durch aktivierte, konz. K-Chloratlsg. allmählich in reines Quecksilberoxyd verwandelt; die Sulfide von Pb, Cu, Bi, Sn, Sb, As werden langsam oxydiert. Aus Mn-Acetatlg. und aus Tl-Nitratlg. wird das höhere Oxyd gefällt. Im  $\text{H}_2$ -Strom ausgeglühtes Elektrolyteisen wird allmählich fast ganz in Hydroxyd verwandelt. Eine blank reduzierte Cu-Spirale zeigt in gesättigter  $\text{KClO}_3$ -Lsg. auch nach 2 Mon. keinen Angriff, während nach Zusatz von 0,02%  $\text{OsO}_4$  schon nach 1 Tag grünliche Flöckchen auftreten. Bleidraht wird zu Bleioxyd, desgl. Zink u. Al unter Beseitigung der Passivität oxydiert; Sn liefert Zinnsäure, Mangan  $\text{MnO}_2$ . Besonders interessant ist das Verhalten der verschiedenen Kohlesorten (Vers. von Schumpelt). Taucht man einen mit Zuckerlg. getränkten, dann in Rußhülle geglühten Kohlefingertiegel als Elektrode in 10%ige Na-Chloratlg., die sich in Pt-Schale befindet, so zeigt sich eine Spannung von 0,02 Volt, die sehr schnell auf 0,008 Volt, dann langsamer bis 0,0024 Volt zurückgeht. Nach einer Unterbrechung von mehreren Minuten ist der Ausschlag wieder 0,02 Volt. Wiederholt man den Vers. unter Zusatz von 0,01 g  $\text{OsO}_4$  auf 100 ccm Lsg., so ergibt sich eine Spannung von 0,05 Volt, die bis gegen 0,01 Volt abfällt. — Lampenruß entwickelt in Ggw. von  $\text{OsO}_4$  beim Erwärmen reichlich  $\text{CO}_2$ ; in Lsg. ist dann Mellitsäure vorhanden. Der schwarze Rückstand löst sich in  $\text{NH}_3$ -W. mit tiefbrauner Farbe. Ganz ähnliche Resultate ergaben sich mit stärkst geblühter Rohrzuckerkohle. Gasretortenkohle und selbst Brodiegraphit werden gleichfalls oxydiert.

Vers. mit  $\text{H}_2$ , CO u.  $\text{C}_2\text{H}_4$  wurden in Hempelpipetten angestellt. Als Katalysator verwendete man 1.  $\text{OsO}_4$ , 2.  $\text{PdCl}_2$ , 3.  $\text{OsO}_4 + \text{PdCl}_2$ . In gleichen Zeiten wurden absorbiert von Wasserstoff bei 1. 0 ccm, 2. 17 ccm, 3. 10 ccm; von Kohlenoxyd 1. 3,2 ccm, 2. 5 ccm, 3. 76 ccm; von Äthylen (zu Äthylenglykol oxydiert) 1. 26 ccm, 2. 21,8 ccm, 3. 83,5 ccm. Ähnlich werden auch die Äthylenabkömmlinge an der Doppelbindung hydrolysiert. — Äthylalkohol liefert bei 50° Glycerin; Fumarsäure wird glatt zu Traubensäure, Maleinsäure zu Mesoweinsäure oxydiert. — Zimtsäure, halb neutralisiert, gibt in der Kälte Dioxzimtsäure, in der Wärme Benzaldehyd. — Acetylen, unter Druck in das Reagens geleitet, bildet neben Essigsäure Glyoxalsäure(?). Gegen Bzl., Toluol oder Naphthalin ist das Reagens selbst bei 125° fast wirkungslos, desgl. gegen Cyclohexan und Cyclohexanol. Phenole werden gut oxydiert; Phenol liefert bei 125° eine rubinrote Lsg. und ein braungelbes Pulver.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol geben dunkle Prodd., die sich in Lauge mit grün-, bezw. braunschwarzer Farbe lösen. Annähernd neutralisierte Milchsäure gibt Aldehyd,  $\text{CO}_2$  und wenig Oxalsäure, Alanin Aldehyd und Ammoniumcarbonat, Glykokoll neben humusartiger Substanz  $\text{NH}_3$  und Oxalsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1657—68. 7/6. [23/4.] Berlin. Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

## Organische Chemie.

K. v. Auwers und F. Eisenlohr, *Zur Frage nach der Konstanz der Refraktionsäquivalente*. Infolge einiger bei der von EISENLOHR veröffentlichten Neubest. der Atomrefractionen (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 585; C. 1911. I. 624) untergelaufener Rechenfehler haben die Vff. die damaligen Angaben nachgeprüft. Dies geschah aber außerdem deshalb, weil in jüngster Zeit der Wert der Refraktionsäquivalente

im allgemeinen und im besonderen ihre Konstanz mehrfach bestritten worden ist. Es wurden die Werte für  $\text{CH}_2$  zunächst an Estern und KW-stoffen nochmals experimentell bestimmt. Für *Polymethylderivate* wurden die Werte meist aus der Literatur entnommen. Nur für Cyclohexan, Methylcyclohexan u. 1,1-Dimethylcyclohexan wurden die Werte neu bestimmt. Stets wurde die möglichste Reinheit der geprüften Körper angestrebt.

*n*-Pentan,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Kp}_{-75,9}$  36–37°,  $D_{13,4}^{13,1}$  0,6315,  $n_D^{13,1} = 1,36057$ ,  $M_\beta - M_\gamma = 0,391$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,619$ . — *2*-Methylbutan,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Kp}_{-75,7}$  31°,  $D_{6,55}^{6,55}$  0,6323,  $n_D^{6,05} = 1,36127$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,397$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,628$ . — *n*-Hexan,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{Kp}_{-76,1}$  68,0–68,5°,  $D_{16,2}^{16,2}$  0,6634,  $n_D^{18,2} = 1,37686$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,460$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,728$ . — *n*-Octan,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{Kp}_{-76,5}$  125,0–125,6°,  $D_{17,6}^{17,6}$  0,7046,  $n_D^{17,6} = 1,39883$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,603$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,957$ . — *Diisobutyl*,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{Kp}_{-75,7}$  108,5–109,5°,  $D_{17,3}^{17,3}$  0,6978,  $n_D^{17,3} = 1,39398$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,610$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,967$ . — *Diisoamyl*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ,  $\text{Kp}_{-76,6}$  158,0 bis 159,5°,  $D_{18,4}^{18,4}$  0,7278,  $n_D^{18,1} = 1,40924$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,749$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 1,182$ . — *Essigsäureäthylester*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-75,5}$  77,5–77,7°,  $D_{10,2}^{10,2}$  0,9012,  $n_D^{19,2} = 1,37275$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,335$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,541$ . — *Propionsäuremethylester*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-76,0}$  79 bis 80°,  $D_{18,9}^{18,9}$  0,9038,  $n_D^{18,9} = 1,37697$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,338$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,535$ . — *Essigsäurepropylester*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-75,5}$  102–103°,  $D_{10,05}^{10,05}$  0,8864,  $n_D^{16,05} = 1,38470$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,410$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,656$ . — *Propionsäureäthylester*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-76,5}$  99 bis 100°,  $D_{18,4}^{18,4}$  0,8891,  $n_D^{18,4} = 1,38484$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,407$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,648$ . — *Essigsäure-i-butylester*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-75,5}$  117,0–117,2°,  $D_{18,75}^{18,75}$  0,8724,  $n_D^{18,75} = 1,39066$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,486$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,771$ . — *n*-Buttersäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-75,7}$  121,2–121,4°,  $D_{17,95}^{17,95}$  0,8797,  $n_D^{17,95} = 1,39302$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,483$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,756$ . — *Essigsäure-i-amylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-74,8}$  140,5–141,0°,  $D_{18,1}^{18,1}$  0,8739,  $n_D^{18,1} = 1,40143$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,553$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,892$ . — *i*-Valeriansäureäthylester,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-74,8}$  133,5–133,8°,  $D_{18,35}^{18,35}$  0,8675,  $n_D^{18,35} = 1,39738$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,557$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,881$ . — *n*-Buttersäure-i-butylester,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-76,6}$  156,5–157,5°,  $D_{18,4}^{18,4}$  0,8634,  $n_D^{18,4} = 0,40295$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,627$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,986$ . — *i*-Valeriansäurepropylester,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-74,8}$  155,5–156,0°,  $D_{17,8}^{17,8}$  0,8643,  $n_D^{17,8} = 1,40413$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,623$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,995$ . — *i*-Valeriansäure-i-butylester,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-75,5}$  170,0–170,2°,  $D_{10,15}^{10,15}$  0,8545,  $n_D^{10,15} = 1,40639$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,699$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 1,109$ . — *i*-Valeriansäure-i-amylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp}_{-76,1}$  190,3–190,6°,  $D_{18,7}^{18,7}$  0,8583,  $n_D^{18,7} = 1,41300$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,764$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 1,212$ .

Cyclohexan,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{Kp}$  80,6–80,8°,  $D_{16,1}^{16,1}$  0,7808,  $n_D^{16,1} = 1,42806$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,427$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,668$ . — Methylcyclohexan,  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ,  $\text{Kp}_{-75,4}$  100,5°,  $D_{15,5}^{15,5}$  0,7773,  $n_D^{15,5} = 1,42531$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,500$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,796$ . — 1,1-Dimethylcyclohexan,  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ,  $\text{Kp}_{-76,1}$  125°,  $D_{18,85}^{18,85}$  0,7851,  $n_D^{18,85} = 1,43096$ ,  $M_\beta - M_\alpha = 0,580$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0,928$ .

Eine Zusammenstellung der neuen Zahlen mit den früher für andere Körperklassen gefundenen zeigt, daß die refraktometrischen Konstanten der Gruppe  $\text{CH}_2$  für die untersuchten Körperklassen — auch für die Paraffine u. Ester — praktisch gleich sind. Eine sorgfältige Betrachtung der vorliegenden Daten führt zwar zu dem Schluß, daß auch bei homologen Verbb. — im gewöhnlichen Sinne des Wortes — eine absolute Konstanz der Refraktionsäquivalente für  $\text{CH}_2$  nicht vorhanden ist, sondern daß vermutlich jede Strukturverschiedenheit ihren in vielen Fällen praktisch kaum noch nachweisbaren Einfluß geltend machen wird. Die weitere Entw. hat die Richtigkeit dieser schon von LANDOLT und BRÜHL vertretenen Ansicht bestätigt, indem die fortschreitende Forschung immer neue Beziehungen zwischen Konstitution und spektrochemischem Verhalten enthüllt hat, von denen einige sich bereits als praktisch wichtig erwiesen haben. Werden hierdurch auch die Verhältnisse verwickelter werden, so zeigt sich doch klar, daß von einem regellosen Schwanken der spektrochemischen Konstanten nicht die Rede

sein kann, sondern daß überall gesetzmäßige Zusammenhänge herrschen, die allerdings noch nicht in jedem Falle erkannt worden sind. Ob durch die Erforschung der feinsten Beziehungen zwischen Struktur u. spektrochemischem Verhalten auch die praktische Verwertbarkeit der Spektrochemie für die Zwecke der Konstitutionsbest. wesentlich gesteigert werden würde, ist fraglich. Gerade der Umstand, daß die jetzt geltenden Refraktionsäquivalente nach der Natur des Materials Mittelwerte darstellen, in denen eine Reihe untergeordneter struktureller Einflüsse ausgeglichen erscheint, macht sie bis auf weiteres besonders brauchbar zur Feststellung stärkerer Konstitutionsunterschiede.

Die Vf. haben in einer großen Zahl von Rechnungen die Atomrefraktionen für  $O''$ ,  $O'$ ,  $O^<$ , H u. C mit Hilfe des neuen Materials neu berechnet. Es ergab sich, daß an einzelnen der EISENLOHRschen Werte kleine Verbesserungen angebracht werden könnten; indessen würden diese Änderungen nur in seltenen Fällen eine praktische Bedeutung haben. Bei den in Betracht kommenden organischen Verbb. beliebiger Art, sofern sie keinerlei Konjugationen im Molekül enthalten, stimmen die  $\Sigma$ -Werte der gefundenen und der nach EISENLOHR berechneten Refraktionen und Dispersionen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dagegen halten die Vf. die für Brom, Jod und die dreifache Bindung aufgestellten Werte noch nicht für genügend sicher.

Schließlich wenden sich die Vf. in einer Nachschrift gegen eine kürzlich (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 504; C. 1913. I. 1389) von FALK ausgesprochene Ansicht, daß die EISENLOHRschen Zahlen für die Moldispersionen  $M_\beta - M_\alpha$  nicht brauchbar seien, und zeigen an einer Reihe von Berechnungen die Irrtümlichkeit der FALKschen Behauptung. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 429—41. 6/6. [2/4.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)  
POSNER.

Wl. Ipatjew, *Synthese des Methans durch Katalyse*. Vf. hat Verss. über die Synthese und Zers. des *Methans* bei hohem Druck und Temp. bis  $520^\circ$  angestellt. Außerdem hat er zur Aufklärung des katalytischen Prozesses der Methansynthese die katalytische Reduktion des *Kohlendioxyds* untersucht.

Bei gewöhnlichem Druck findet bei Ggw. von Nickel oder Nickeloxyd bei  $600-625^\circ$  noch keine Vereinigung von Kohlenstoff u. Wasserstoff zu Methan statt, dagegen zers. sich Methan schon bei  $500-600^\circ$  bei Ggw. von Nickel. Bei hohen Drucken findet dagegen die Synthese des Methans bei  $510-520^\circ$  statt. Eine Reihe von Verss. mit reduziertem Nickel weist dann nach, daß bei Temp. über  $500^\circ$  eine wirkliche Synthese von Methan stattfindet, und daß nicht nur das Metalloxyd die Kohle zu Kohlendioxyd oxydiert, welches letzteres dann durch Reduktion in  $CH_4$  übergeführt wird. Bei Ggw. von reduzierten Metallen und W. kann sich Methan wieder unter Ausscheidung von Wasserstoff zersetzen. Andererseits wurde die Umkehrbarkeit der Rk.:  $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$  untersucht u. die Reduzierbarkeit der Kohlensäure zu Methan bei gewöhnlichem Druck und unter höherem Druck verfolgt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 479—87. 26/4. Petersburg. Chem. Lab. d. Artillerie-Akademie.)  
POSNER.

W. Ipatjew und O. Rontala, *Polymerisation des Äthylens bei hoher Temperatur und Druck in Gegenwart von Katalysatoren*. Als Katalysatoren wurden geprüft  $ZnCl_2$  und  $AlCl_3$ . — Polymerisation in Ggw. von *Zinkchlorid*. In den App. für hohen Druck brachte man 5—6 g trocknes Zinkchlorid, preßte sodann 40 l Äthylen hinein (70 Atm.) und erhitze im elektrischen Ofen. Schon bei  $275^\circ$  geht die Polymerisation unter Druckverminderung von statten; mittlere Dauer 50 bis 60 Stdn. Der einzelne Vers. ergab 22 g fl. Kondensationsprodd.; nach Abkühlung des App. war der Druck noch ca. 30—35 Atm.; das hinterbliebene Gas

bestand aus 36%  $C_nH_{2n}$ , 3,0%  $H_2$  u. 61%  $C_nH_{2n+2}$ . Das fl. Prod. ist eine bräunliche, naphthaartige Fl.; D.<sup>15</sup> 0,7512; sd. von 20—300°; der Rückstand (39%) bildet eine dunkle, dicke Fl. Die bis 300° sd. Fl. wurde in 10 Fraktionen zerlegt (Tabelle im Original). Alle Fraktionen besaßen einen petroleumartigen Geruch, entfärbten  $KMnO_4$  und addierten Brom. Mit Nitriergemisch zeigten die ersten 3 Fraktionen kaum merkbare Rk. (Paraffin-KW-stoffe); die übrigen Fraktionen reagierten energisch. Fraktion 1 enthält hauptsächlich Pentan, 2 und 3 Hexan; bei den höheren Fraktionen deutet die Analyse auf C-reichere KW-stoffe, zu deren Best. die Fraktionen mit konz.  $H_2SO_4$  behandelt wurden. Der Äthylen-KW-stoffgehalt steigt mit dem Kp. der einzelnen Fraktionen von 15—62%.

Die nicht über 145° sd. Fraktionen enthalten außer gesättigten nur Äthylenkohlenwasserstoffe, nämlich Hexylen, Heptylen, Octylen und Nonylen. — Zur Abscheidung der gesättigten KW-stoffe wurden die unter 50° sd. Fraktionen mit Brom unter starker Kühlung behandelt; die nicht mit Brom in Rk. getretene Fl. wurde fraktioniert, wobei man eine hauptsächlich aus *Isopentan* bestehende Fraktion erhielt. Methyltetramethylen war nicht nachzuweisen. — Um die ungesättigten KW-stoffe mit Doppelbindung zu bestimmen, behandelte man die über 50° sd. Fraktionen mit rauchender  $H_2SO_4$  u. fraktionierte. Keines der erhaltenen Destillate reagierte mit Nitriergemisch, auch  $KMnO_4$  wurde nicht entfärbt. Während die ersten Fraktionen hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffe enthalten, finden sich in den höheren Fraktionen Polymethylenkohlenwasserstoffe, deren Menge mit der Temp. steigt; die 12. Fraktion besteht fast ausschließlich aus Naphthenen. Vff. veranschaulichen die erzielten Resultate in einem Diagramm. Die Kurven stellen die Zus. der drei Hauptnaphthtypen dar: 1. der amerikanischen (arm an Naphthenen); 2. das aus Baku (reich an Naphthenen); 3. der aus Galizien (zwischen 1. und 2.). Somit kann man durch Wahl passender Bedingungen, nämlich der Temp., des Druckes und des Katalysators, künstlich alle Typen erzeugen.

Zur Unters. des Rückstandes (39%), der über 280° siedet, benutzte man die Vakuumdest.; bei 7—10 mm erhält man Kpp. von 160—263°. Alle Fraktionen besaßen aromatischen Geruch und reagierten energisch mit Br. Fraktion I. (Kp. 160 bis 175°) und IV. (Kp. 230—263°) sind Gemische von ungesättigte Äthylenverbb. enthaltenden KW-stoffen und Naphthenen; bei Behandlung mit rauchender  $H_2SO_4$  geht über die Hälfte in Lsg. — Polymerisation des Äthylens in Ggw. von  $AlCl_3$ . Benutzt man im App. für hohe Drucke käufliches  $AlCl_3$ , so entstehen bei 240° nur wenig fl. KW-stoffe; bei 280° erhält man einen kohligen Rest, das Gas hat die Zus.: 4%  $C_nH_{2n}$ , 10%  $H_2$  und 86%  $C_nH_{2n+2}$ . Verwendet man dagegen frisch hergestelltes  $AlCl_3$ , so verläuft die Äthylenpolymerisation bei gewöhnlicher Temp. unter B. von fl. Prodd.; bei 200° ergibt sich nur ein kohligter Rückstand. Die fl. Kondensationsprodd. sind grünlichrot, fluorescieren und besitzen unangenehmen Geruch; D.<sup>15</sup> 0,7842; Kp. 21—300°. Nach dem Behandeln mit rauchender  $H_2SO_4$  siedete die Fl. von 31—250°. Keine der Fraktionen reagierte mit Br,  $KMnO_4$  oder Nitriergemisch. Die ersten Fraktionen enthalten hauptsächlich Paraffinkohlenwasserstoffe; nur in den über 200° sd. Fraktionen finden sich Naphthene.  $AlCl_3$  gibt also weit weniger an letzteren als  $ZnCl_2$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1748—55. 7/6. [5/5.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Artillerieakad.) JOST.

Richard William Merriman, *Die Dampfdrucke der niedrigeren Alkohole und ihrer azeotropischen Gemische mit Wasser*. Teil I. *Äthylalkohol* (vgl. WADE, MERRIMAN, Journ. Chem. Soc. London 99. 997; C. 1911. II. 267). Dreimal mit gebranntem Kalk aus Marmor gekochter und fraktionierter *Äthylalkohol* hat D.<sup>4</sup> 0,80628; mit diesem wurden folgende *Dampfdrucke* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 2438; C. 1913. I. 1405) bestimmt:

<i>p</i> mm	12,0	17,0	23,5	32,2	43,8	59,0	78,6	103,6	134,9	174,0	222,2
<i>t</i> °	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
<i>p</i> mm	281,2	352,7	438,9	542,5	666,0	812,7	985,2	1187,0	1422,0	1694,0	2007,0
<i>t</i> °	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105

Kpp. bei *t*° und *p* mm:

<i>t</i>	22,20	34,35	42,96	47,83	52,47	56,41	59,84	62,87	65,59	68,06
<i>p</i>	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
<i>t</i>	70,33	72,43	74,39	76,24	78,30	79,61	82,65	85,42	87,96	
<i>p</i>	550	600	650	700	760	800	900	1000	1100	
<i>t</i>	90,32	92,52	94,58	96,53	98,37	100,12	101,78	103,37	104,89	
<i>p</i>	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	

Folgende azeotropische Gemische mit W. wurden erhalten:

<i>p</i> mm	1451,3	1075,4	760,0	404,6	198,4	129,7	94,9	70,0
% W.	4,75	4,65	4,4	3,75	2,7	1,3	0,5	0,0
Kp.	95,35	87,12	78,15	63,04	47,63	39,20	33,35	—

Für eine aufzustellende Theorie der azeotropischen Gemische ist die Tatsache von einiger Bedeutung, daß bei 1450 mm, bei welchem Druck eine Differenz von 23,56° zwischen den Kpp. von W. und A. besteht, das Destillat 4,75% W. enthält, während bei 70° und der kleineren Differenz von 16,87° wasserfreier A. destilliert. Die Dampfdruckkurven des Essigsäureäthylesters (l. c.) und A. schneiden sich bei 948,1 mm (84,01°) (vgl. WADE, Journ. Chem. Soc. London 87. 1656; C. 1906. I. 182). (Journ. Chem. Soc. London 103. 628—36. April. East London College. GUYS Hospital.)

FRANZ.

Jacques Carvallo, *Elektrische Leitfähigkeit des reinen Äthers*. Vf. bestimmt die Leitfähigkeit seines absolut reinen Äthers (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1144—45; C. 1912. I. 404) in einem besonders konstruierten Apparate. Bei einer Spannung von 1144 Volt nimmt die Stärke des durchgehenden Stromes allmählich ab und wird nach 8 Tagen bei  $3,1 \cdot 10^{-11}$  Amp. fast konstant. Ändert man nun die Spannung, so ändert sich auch die Stromstärke, um wiederum einem Grenzstrom zuzustreben. Diese Grenzströme sind den Spannungen sehr genau proportional. Legt man die Spannung von 1144 Volt in umgekehrtem Sinne an, so beträgt die Stromstärke  $2,16 \cdot 10^{-11}$  Amp. Demnach ist das OHMSche Gesetz bei dieser Ätherprobe nicht erfüllt. Immerhin sind die Erscheinungen hier einfacher als die von SCHRÖDER (Ann. der Physik 29. 125; C. 1909. I. 1924) an weniger reinem Ä. beobachteten. Das „scheinbare elektrische Leitvermögen“ des Ä. in dem ersten Sinne ist  $\gamma_1 = 10,5 \cdot 10^{-16}$ , im zweiten Sinne  $\gamma_2 = 7,6 \cdot 10^{-16}$ . Diese geringe Leitfähigkeit ist wahrscheinlich noch auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1609—11. [26/5.\*]) MEYER.

Paul Pascal, *Magnetochemische Untersuchungen*. (3. Mitteilung.) (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 289; C. 1912. I. 1438.) (Kurzes Ref. nach Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1912. II. 907.) Nachzutragen, bezw. zu berichtigen ist folgendes. Bei den Acetylen glykolen bewirkt die Nachbarschaft der beiden OH-Gruppen eine Wiedererhöhung des Diamagnetismus um  $-23 \cdot 10^{-7}$ , während die Ggw. einer CO- oder COOH-Gruppe den Diamagnetismus weiter um  $+8,5 \cdot 10^{-7}$  erniedrigt. — Eine geringe, anormale Erhöhung des Diamagnetismus zeigen einige

Acetylenverb., in denen eine Anhäufung von negativen Gruppen in der Nachbarschaft der Acetylengruppe stattgefunden hat, z. B. beim *Propiolsäureäthylester* (gefunden 599, ber. 574), *Amylpropiolsäurenitril* (gefunden 900, ber. 877,5) und bei der *Hexylpropiolsäure* (gefunden 1066, ber. 1056).

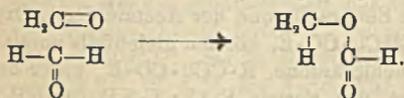
Allylverb. Die Ggw. einer Allylbindung bewirkt, wenn man vom Allylalkohol und Diacroleinacetylen,  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , absieht, eine Erniedrigung des Diamagnetismus um  $+47\cdot 10^{-7}$ , während die gewöhnliche Äthylenbindung bekanntlich einen Wert von  $+57\cdot 10^{-7}$  besitzt. Gefunden wurde eine mol. magnetische Empfindlichkeit:

<i>Styrol</i> . . . . .	710	<i>Allylchlorid</i> . . . . .	498
<i>Diphenyläthylen</i> . . . . .	1228	<i>Allylamin</i> . . . . .	418
<i>α-Methylstyrol</i> . . . . .	834	<i>Diacroleinacetylen</i> . . . . .	893
<i>Allyljodid</i> . . . . .	758	<i>Allylalkohol</i> . . . . .	420
<i>Allylbromid</i> . . . . .	611		

(Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 218—43. Juni.)

DÜSTERBEHN.

J. G. M. Dunlop, *Notiz über die Einwirkung einer Spur Schwefelsäure auf Paraformaldehyd beim Erhitzen*. Der Vf. versuchte, nach PRATESI (vgl. Gazz. chimica italiana 14. 139) *α-Trioxymethylen* durch Erhitzen von Paraformaldehyd (Trioxymethylen) mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure im eingeschmolzenen Rohr herzustellen. Das in dem mit W. gekühlten Teil des Rohres kondensierte Destillat bestand aus zwei Fraktionen, von denen die tiefersiedende sich als *Ameisensäuremethylester* (Kp. 33°) erwies. Die Ausbeute an Methylformiat richtet sich nach der Temp. und nach der Menge der angewandten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; mit 6 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 10 g Trioxymethylen werden 1—2 g Ester erhalten. Die Rk. scheint unter intramolekularer Umlagerung vor sich zu gehen:



Möglich wäre auch der Eintritt einer Hydrolyse zweier Moleküle Formaldehyd unter B. von Methylalkohol u. Ameisensäure und nachfolgende Veresterung in

Ggw. der Schwefelsäure. — Die höher siedende Fraktion bestand zur Hauptsache aus einer bei 95—96° siedenden Fl., die ein Polymeres des Formaldehyds zu sein scheint. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 180—81. 22/4. [24/4.\*] GONVILLE and CAIUS Coll.)

BUGGE.

L. Vanino und P. Sachs, *Über Verbindungen des Hexamethylentetramins mit verschiedenen Silbersalzen*. *Hexamethylentetramin-Silbernitrat* von der Zus.  $\text{AgNO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  entsteht auf Zusatz einer wss. Hexamethylentetraminlg. zu überschüssiger  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (GRÜTZNER), ferner aus konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und salpetersaurem Hexamethylentetramin unter Köhlen, sowie aus ammoniakalischer  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. u. salpetersaurem Hexamethylentetramin. — *Hexamethylentetramin-Fluorsilber*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot\text{AgF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge AgF in konz. Lsg. zu einer konz. wss. Hexamethylentetraminlg., Nadeln, zers. sich leicht in Glasgefäßen. — *Hexamethylentetramin-Chlorsilber*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot 4\text{AgCl}$ , aus ammoniakalischer  $\text{AgCl}$ -Lsg. und konz., wss. Hexamethylentetraminlg., harte, prismatische Krystalle. — *Hexamethylentetramin-Bromsilber*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot 3\text{AgBr}$ , durch tropfenweisen Zusatz einer w., konz., ammoniakalischen  $\text{AgBr}$ -Lsg. zu einer alkoh. Hexamethylentetraminlg., feines Krystallpulver. — *Hexamethylentetramin-Jodsilber*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot 3\text{AgJ}$ , aus  $\text{AgJ}$ , gel. in KJ-Lsg. und konz., wss. Hexamethylentetraminlg., feinpulveriger Nd. — *Hexamethylentetramin-Silberchlorat*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot \text{AgClO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus den Komponenten in alkoh. Lsg., weißer, in W. zll., beim Erhitzen verpuffender Nd. — *Hexamethylen-*

*tetramin-Silberoxalat*,  $C_6H_{12}N_4 \cdot Ag_2C_2O_4$ , durch Mischen einer konz. Hexamethylen-tetraminlsg. mit einer Lsg. von Silberoxalat in konz.  $NH_3$  und Eindunsten der Fl. im Exsiccator, aus Krystallnadeln bestehende Sphärite. — Die oben genannten Halogensilberverb. sind, mit Ausnahme der  $AgF$ -Verb., lichtbeständig. (Arch. der Pharm. 251. 290—93. 11/6. [3/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) DÜSTERB.

**B. Richter**, *Über die Haltbarkeit von Paraldehyd*. Auf Grund seiner durch mehrere Tabellen erläuterten Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Reiner, säure- und acetaldehydfreier Paraldehyd ist sehr lange haltbar, aber bereits geringe Mengen genannter Verb. bedingen eine stetig fortschreitende Zers. Mit reinem Himbeersaft ohne Wasserzusatz ist Paraldehyd sehr lange haltbar (Beobachtungszeit 2 Monate). In Mixturen mit W. und Zusatz säurehaltigen Saftes tritt sehr bald eine fortschreitende Rückbildung in Acetaldehyd ein. In wss. Lsg. ist die Rückbildung langsamer, aber doch bald bemerkbar (nach 24 Tagen 1,2%). (Pharmaz. Ztg. 58. 482—83. Großschweidnitz.) GRIMME.

**E. E. Blaise**, *Über die Charakterisierung der Chlorketone*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1252; C. 1913. I. 510.) Die chlorierten Ketone bilden bei der Einw. von 1—1,5 Mol. Semicarbazidchlorhydrat in wss. Lsg. ein normales Semicarbazon. Nur das Trichlormethylmethylketon muß zu diesem Zweck mit 1 Mol. freiem Semicarbazid in alkoh. Lsg. in der Kälte zur Rk. gebracht werden. Die Best. des F. erfolgt auf dem Hg-Bad. Zur Reinigung werden die noch feuchten Semicarbazone bei einer  $50^\circ$  nicht übersteigenden Temp. in viel Chlf. oder Bzl. gel., die h. Lsg. durch entwässertes  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und zur Krystallisation gebracht. Die Semicarbazone der  $\alpha$ -Monochlorketone kann man durch stundenlange Einw. einer wss.  $K_2CO_3$ -Lsg. in die Semicarbazone der entsprechenden Oxyketone, durch Erhitzen mit einer alkoh. Lsg. von Natriumacetat auf dem Wasserbade während einiger Minuten in die Semicarbazone der Acetate der  $\alpha$ -Oxyketone verwandeln. — Die Dichlorketone,  $CHCl_2 \cdot CO \cdot R$ , können gleichfalls normale Semicarbazone liefern, dagegen bilden die Dichlorketone,  $R \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot R'$ , unter den gleichen Bedingungen Disemicarbazone von der Formel  $R \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot R'$ . Diese Disemicarbazone bilden sich ebenfalls aus den Dichlorketonen,  $CHCl_2 \cdot CO \cdot R$ , wenn man einen Überschuß von freiem Semicarbazid anwendet; sie unterscheiden sich von den Monosemicarbazonen durch ihre nahezu völlige Unlöslichkeit in den organ. Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eg. und Ameisensäure.

$CCl_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ , Nadeln, F.  $140^\circ$ . —  $CHCl_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5$ , Krystalle, F.  $142^\circ$ . — Äthylglyoxaldisemicarbazon,  $CH(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5$ , F. oberhalb  $230^\circ$ . — Disemicarbazon des Diacetyls,  $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ , weißes Krystallpulver, F. oberhalb  $230^\circ$ . —  $CH_2Cl \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CHCl \cdot CH_3$ , Blättchen, F.  $140^\circ$ . —  $CH_3 \cdot CHCl \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ , Blättchen, F.  $148^\circ$ , geht bei der Behandlung mit  $K_2CO_3$  in das Semicarbazon des Oxyketons, F.  $202^\circ$ , bei der Behandlung mit Na-Acetat in das Acetat,  $CH_3 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ , F.  $161^\circ$ , über. —  $CH_2Cl \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , Nadeln, F.  $157^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1549—51. [19/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**Jean Bielecki** und **Victor Henri**, *Quantitative Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch Ketone, Diketone und Ketonsäuren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1617; C. 1913. I. 587.) Folgende Substanzen wurden untersucht: *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Methylbutylketon*, *Methylisobutylketon*, *Pinacolin*, *Methylhexylketon*, *Diäthylketon*, *Äthylpropylketon*, *Dipropylketon*, *Diacetyl*,

*Acetylaceton*, *Acetonylaceton*, *Brenztraubensäure* (in alkoh. Lsg.), *Äthyl-* und *Methyl-*ester der *Acetessigsäure* (in alkoh. Lsgg., Äthylester auch in wss. Lsgg.). Aus den experimentellen Ergebnissen der Unters. lassen sich im wesentlichen folgende Schlüsse ziehen: Jeder Körper von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot C_pH_{2p+1}$  besitzt eine Absorptionsbande zwischen 2700 und 2800; Lage und Höhe dieser Bande variieren etwas mit den Werten von  $n$  u.  $p$ . Bei den höheren Homologen des Methyläthylketons beobachtet man häufig ein Absorptionsminimum bei ca. 2400. Die Stellung der Ketogruppe in der Kette beeinflußt die Absorption merkbar. Bei den Diketonen beobachtet man eine Erhöhung der Absorptionsbande des Acetons; die Lage des Maximums erscheint fast unverändert. Bei gleichzeitiger Ggw. einer Keto- und einer Carboxylgruppe im Molekül wird die für das Carboxyl charakteristische Absorption erhöht, die Absorption des Carbonyls dagegen vermindert. Bei Körpern, die in tautomeren Formen vorkommen, ist die Absorption sehr verschieden je nach Vorherrschen der Enol- oder Ketoform. So zeigt beispielsweise die Absorption für Acetessigsäureäthylester in wss. Lsg. (mit und ohne HCl) ein leichtes Maximum bei 2550 ( $\epsilon = 82$ ). In alkal. Lsg. (NaOH im Überschuß) ähnelt die Absorptionskurve bezüglich der Lage und Form der des Acetons; nur ist sie etwa 700-mal höher (Maximum bei 2725,  $\epsilon = 10000$ ). Dieselbe Erhöhung der Absorption ist beim Acetylaceton in alkoh. Lsg. (zur Hauptsache Enolform) zu beobachten: Maximum bei 2724,  $\epsilon = 10800$ . Methyl- und Äthylacetessigester haben in alkoh. Lsg. eine Absorptionsbande bei 2400. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1322—24. [28/4.\*])

BUGGE.

J. Aloy und Ch. Rabaut, *Über die benzylierten Cyanhydrine der Ketone und die sich von diesen ableitenden Amide und Oxysäuren.* (Vgl. S. 133.) Die benzylierten Cyanhydrine der Ketone lassen sich in ziemlich guter Ausbeute erhalten, wenn man das Gemisch von Keton u. KCN während des Eintropfens des Benzoylchlorids ständig schüttelt und das Schütteln bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid fortsetzt. So erhält man aus *Aceton* das *Cyanhydrin*,  $(CH_3)_2C(CN) \cdot OCOC_6H_5$ , weiße Krystalle, F. 36—37°, aus diesem durch Einw. von h., verd.  $H_2SO_4$  (2 + 1) das *Amid*,  $(CH_3)_2C(CONH_2) \cdot OCOC_6H_5$ , weiße Krystalle, F. 142 bis 143°, u. aus letzterem durch Verseifen mittels verd. Natronlauge die *Dimethyl-oxalsäure*,  $(CH_3)_2C(OH) \cdot COOH$ , F. 79°, neben Benzoesäure. — In analoger Weise liefert *Methylpropylketon* das *Cyanhydrin*,  $(CH_3)(C_2H_5)C(CN) \cdot OCOC_6H_5$ , sirupöse Fl., das *Amid*,  $(CH_3)(C_2H_5)C(CONH_2) \cdot OCOC_6H_5$ , F. 126°, u. die *Methylpropyl-oxalsäure*,  $(CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot COOH$ , F. 46—47°. Aus *Propion* erhält man das entsprechende *Cyanhydrin*,  $(C_2H_5)_2C(CN) \cdot OCOC_6H_5$ , Fl., in nur geringer Ausbeute. — Gute Resultate gibt die Methode dagegen bei den Cyclohexanon. Aus *Cyclohexanon* erhält man das *Cyanhydrin*,  $C_6H_{10}(CN) \cdot OCOC_6H_5$ , F. 71°, das *Amid*,  $C_6H_{10}(CONH_2) \cdot OCOC_6H_5$ , F. 118°, und die *Cyclohexanol-1-methylsäure-1*,  $C_6H_{10}(OH) \cdot COOH$ , F. 108°, aus *m-Methylcyclohexanon* das *Cyanhydrin*,  $C_7H_{12}(CN) \cdot OCOC_6H_5$ , F. 125—126°, zwl. in Ä., das *Amid*,  $C_7H_{12}(CONH_2) \cdot OCOC_6H_5$ , F. 135—136°, und die *m-Methylcyclohexanol-1-methylsäure-1*,  $C_7H_{12}(OH) \cdot COOH$ . In analoger Weise erhält man aus *p-Methylcyclohexanon* das entsprechende *Cyanhydrin*, F. 86°, das *Amid*, F. 122°, und die *p-Methylcyclohexanol-1-methylsäure-1*, F. 80—81°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1547—49. [19/5.\*])

DÜSTERBEHN.

B. W. van Eldik Thieme, *Bemerkungen zur Arbeit von Ad. Grün über seine Synthese der Glyceride der Laurinsäure.* (Vgl. GRÜN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3691; C. 1913. I. 386.) Die Erklärung für den Übergang aus der Reihe der  $\alpha, \alpha'$ - in die  $\alpha, \beta$ -Substitutionsprodd. des Glycerins wurde vom Vf. gegeben. — Nach der Rk. von GUTH erhält man keine einwandfreien Resultate. — GRÜN hat seine Ver-

seifungszahlen meist mit zu kleinen Substanzmengen bestimmt. Die Elementaranalyse läßt bei dem hohen Mol.-Gew. der in Betracht kommenden Verb. geringe Verunreinigungen schwer erkennen. — Vf. hat GRÜNS Synthese von  $\alpha$ -Dilaurin aus Glycerinschwefelsäure und Laurinsäure nachgearbeitet und gefunden, daß das Rk.-Prod. nicht ein leichtflüssiges Öl (GRÜN), sondern eine weiße, feste Substanz ist. Aus dieser ließen sich isolieren: *Trilaurin*, krystallinisches und fl. *Dilaurin* und *Monolaurin*, während GRÜN nur fl. Dilaurin erhielt. GRÜN hat hier nicht eine einheitliche Verb., sondern ein Gemenge von Glyceriden in Händen gehabt. Einwandfrei wäre  $\alpha$ -Dilaurin darzustellen aus  $\beta$ -Monochlorhydrin, doch konnte letzteres nicht erhalten werden. GRÜN hat nicht erwiesen, daß sein festes Dilaurin eine  $\alpha$ -Verb. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1653—57. 7/6. [1/4.]) JOST.

**Fred Bedford** und **E. Erdmann**, *Nickeloxjde als Reduktionskatalysatoren bei der Übertragung von molekularem Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren*. Die Vf. haben gefunden, daß Metalloxyde direkt Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren zu übertragen vermögen. Insbesondere besitzen Nickeloxjde schon unter gewöhnlichem Druck eine vorzügliche reduktionskatalytische Wrkg. zur Hydrogenisation der genannten Verb. Sie wirken schneller als metallisches Nickel und sind weniger empfindlich gegen Vergiftungen. Scheinbar können sämtliche Oxydationsstufen des Nickels als Katalysatoren dienen. Nickeloxjd oder Nickeloxdydul wirken bei ca. 250°, Nickelsuboxyd schon bei 180—200°. Die höheren Oxyde werden teilweise zu Suboxyd reduziert. Nickelmetall entsteht nicht. Ein schon einmal zur Hydrogenisation gebrauchter Nickeloxjdkatalysator wirkte infolge seines Suboxydgehaltes aktiver. Die Hydrogenisationsgeschwindigkeit läßt sich dadurch beschleunigen, daß man ein sehr voluminöses Nickeloxdydul verwendet. Auch geringe Zusätze von anderen Metalloxyden verstärken die Aktivität der Nickeloxjde. Nickelseifen entstehen nur in ganz untergeordneter Menge, wahrscheinlich erst nachträglich während der Abkühlung. Organische Nickelsalze wirken an sich nicht als Reduktionskatalysatoren. Sie werden aber bei bestimmter Temperatur unter B. von Nickeloxynen oder auch von metallischem Nickel zers., und die Nickeloxjde wirken als Wasserstoffüberträger. Aus Nickelformiat entsteht mit Wasserstoff z. B. bei 210° Nickelsuboxyd, bei 250° daneben auch metallisches Nickel.

Die Vf. haben Leinöl, Baumwollsamensöl, Sojabohnensöl, Rüböl, Sesamöl, Erdnußöl, Fischtran und Ölsäure bei Ggw. von Nickeloxjd hydrogenisiert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 425—55. 26/4. [Januar] Halle a/S. und Sleaford.) POSNER.

**Bror Holmberg**, *Stereochemie der halogensubstituierten Bernsteinsäuren*. (I. Mitteilung.) Bei alkal. Zers. halogensubstituierter SS. ist die Zersetzungsgeschwindigkeit, wenn die Rk. bimolekular ist, ganz allgemein von der Natur und Konzentration des anwesenden Metallions abhängig. Dies beruht nach Ansicht des Vf. darauf, daß die Rkk. von dissoziiertem Salz und Hydroxylion und zwischen Salz-anion und undissoziierter Base verhältnismäßig schneller vor sich gehen, als die Umsetzung zwischen den beiden Anionen. Die Langsamkeit der Rk. zwischen den Anionen erklärt sich vielleicht so, daß die im gleichen Sinn elektrisch geladenen Atomkomplexe einander abstoßen, so daß nur Ionen mit hinreichend großen Eigengeschwindigkeiten einander so nahe kommen können, daß Rk. stattfindet. Vf. wollte versuchen, folgende Frage zu lösen: Entstehen stereochemisch übereinstimmende Prodd., wenn zwei gleich geladene Ionen, oder wenn ein Ion und ein dem anderen Ion entsprechendes elektrisch neutrales Molekül miteinander reagieren? Zuerst sollte diese Frage bei der alkal. Hydrolyse von halogensubstituierten SS. beantwortet werden. Die alkalischen Hydrolysen halogensubstituierter SS. verlaufen indessen nur sehr selten rein bimolekular, und besonders ist dies nicht bei

den Monohalogenbernsteinsäuren der Fall. Vf. ist zu der Annahme gekommen, daß die B. von Äpfelsäure aus Halogenbernsteinsäure nicht durch direkten Austausch von Halogen gegen Hydroxyl vor sich geht, sondern daß eine unbeständige Propiolacton- $\beta$ -carbonsäure (sogen. Äpfellactonsäure) hierbei eine wichtige Rolle spielt. Veranlaßt durch eine Mitteilung von SENTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2321; C. 1912. II. 1726) veröffentlicht Vf. schon jetzt seine bisherigen Resultate.

Zunächst wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der Natriumsalze von *Chlorbernsteinsäure*, *Brombernsteinsäure*, *Jodbernsteinsäure*, *Bromsuccinamidsäure* bei 25° bestimmt, um die vermutlichen Mengen der entstehenden hypothetischen „Äpfellactonsäure“ festzustellen. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben.

Ferner sollte entschieden werden, ob die Art der Verseifung der „Äpfellactonsäure“ irgendeinen Einfluß auf die Aktivität der entstehenden Äpfelsäure ausüben kann. Die Verss. zeigen zunächst, daß die aus dem Natriumsalz der l-Brombernsteinsäure sich bildende Äpfellactonsäure bei alkal. Verseifung hauptsächlich d-Äpfelsäure gibt. Außerdem hat Vf. die Umsetzung von l-Brombernsteinsäure mit Silberoxyd untersucht und gefunden, daß bei der Umsetzung von l-Brombernsteinsäure mit Natronlauge einerseits und mit Silberoxyd andererseits kein prinzipieller Unterschied mit Bezug auf die Aktivität der entstehenden Äpfelsäure besteht. Es ist also sowohl bei Silberoxyd als bei Natron möglich, durch Variierung der relativen Mengen der Basen aus derselben l-Brombernsteinsäure eine rechts- oder eine linksdrehende Äpfelsäure darzustellen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 456—79. 26/4. [Januar]. Lund. Universität.)

POSNER.

Otto Diels und Hajime Otsuki, *Über die Nitrile der Diaminodimethyl- und Diaminomethyläthylbernsteinsäure und ihr Verhalten bei der Verseifung.* (Vgl. DIELS, STRAUMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2945; C. 1912. II. 1864.) Die Cyanhydrine des Diacetyls u. des Acetylpropionyls geben mit  $\text{NH}_3$  die Nitrile der entsprechenden Aminosäuren,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{CH}_3$  u.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Diese spalten bei der Einw. von HCl Ammoniak ab und gehen in die basischen *Verbb.*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}$  und  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}$  über, in denen das Halogen ungemein fest gebunden ist. Letztere Körper geben mit salpetriger S. die entsprechenden, nicht mehr basischen *Oxyverbb.*  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$  u.  $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$ . Die Oxykörper lassen sich sehr leicht methylieren, und zwar entstehen bei der Methylierung mit Diazomethan und Dimethylsulfat zwei isomere Monomethyläther.

*Dicyanhydrin des Acetylpropionyls*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *Niedrig schmelzende Form.* Aus Acetylpropionyl und wasserfreier Blausäure in Ä. in Ggw. von wss.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. Hygroskopische Tafeln aus Ä., F. 76°; sl. in W., A., Ä., fast unl. in Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , PAe. und Bzl. — *Hochschmelzende Form.* Beim Erhitzen der niedrigschmelzenden Form mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) auf 120°. Krystalle aus Ä., beginnt bei 100° zu sintern u. schm. bei 103°; gleicht sonst der bei 76° schm. Modifikation. — *Methyläthyldiaminbernsteinsäurenitril*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Aus den beiden Acetylpropionyldicyanhydrinen mittels konz., wss.  $\text{NH}_3$  bei 0°. Hexagonale Tafeln oder Nadeln aus W., F. 68°; fast unl. in PAe., Bzl., ll. in W., A., Chlf., weniger l. in Ä. — *Dimethyldiaminbernsteinsäurenitril*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{CN}) \cdot \text{CH}_3$ . Aus Diacetylcyanhydrin (F. 110°) mittels konz., wss.  $\text{NH}_3$  bei 0° neben einer *Verb.*  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Tafeln oder Blättchen aus W., F. 166,5°, im allgemeinen etwas weniger l. als obiges Aminonitril. — *Verb.*  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$ . Tafelförmige Krystalle aus verd. HCl mittels  $\text{NH}_3$ , F. 234° (Zers.); fast unl. in W., KOH,  $\text{NH}_3$ , und den gebräuchlichen Lösungsmitteln; sl. in verd. HCl, weniger l. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eg. — *Verb.*  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}$ . Aus dem Methyläthyldiaminbernsteinsäurenitril mittels rauchender HCl bei 37°. Nadeln aus W., F. 71,5°, l. in sd. W., A., Ä., ll. in Methylalkohol und Chlf., unl. in Alkalien,  $\text{NH}_3$ , sl. in verd. SS. Das

Chlorhydrat u. Sulfat sind krystallinisch. — Verb.  $C_6H_8N_2Cl$ . Aus dem Dimethyldiaminobornsteinsäurenitril mittels rauchender HCl. Nadeln, F. 140,5°. — Verb.  $C_7H_9ON_2Cl$ . Aus der Verb.  $C_7H_9N_2Cl$  in verd. HCl mittels  $KNO_3$ . Krystalle aus A., F. 147°, fast unl. in W. und HCl, wl. in Ä., l. in A., Chlf. u. in Alkalien. — Verb.  $C_6H_7ON_2Cl$ . Aus der Verb.  $C_6H_8N_2Cl$  mittels salpetriger S. Nadeln, F. 227°; swl. in W., wl. in Ä., l. in A., Chlf., Bzl. — *Hochschmelzender Methyläther der Verb.  $C_6H_7ON_2Cl$ ,  $C_7H_9ON_2Cl$* . Aus der Verb.  $C_6H_7ON_2Cl$  in KOH mittels Dimethylsulfat. Nadeln, aus Methylalkohol, F. 96°, wl. in W., sonst ll. — *Niedrigschmelzender Methyläther,  $C_7H_9ON_2Cl$* . Aus der Verb.  $C_6H_7ON_2Cl$  mittels äth. Diazomethans. Krystalle aus Methylalkohol, F. 54—55°; ist ziemlich flüchtig; im allgemeinen etwas leichter l. als der hochschmelzende Äther. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1877—83. 7/6. [19/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Quartaroli, *Über die Komplexsalze der Citrophosphorsäure*. (Vgl. U. PRATOLONGO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 387; C. 1913. I. 1758.) Polemik gegen PRATOLONGO. Vf. hält die Existenz von Komplexsalzen der Citrophosphorsäure aufrecht. Sie gehe deutlich aus der Fällungsbehinderung für Ca und Ba in alkal. Lsg. hervor. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 511—12. 20/4.)

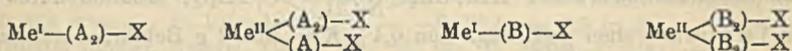
BYK.

Treat B. Johnson, *Die Bildung von  $\beta$ -Ketonsäureestern durch Verwendung der Reformatskischen Reaktion*. REFORMATSKI hat (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 280; C. 98. II. 472) vergebens versucht, aus Äthylformiat und Äthylchloracetat  $\beta$ -Hydroxyglutarat,  $HOCH(CH_2COOC_2H_5)_2$ , herzustellen. Es wurde bei dieser Einw. Äthyltrimesinat,  $C_6H_8(COOC_2H_5)_3$ , gewonnen. Vf. hat durch Kondensation von Äthyläthoxyacetat und Äthyl- $\alpha$ -brompropionat bei Ggw. von Zinkamalgam Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -äthoxyacetoacetat,  $C_9H_{16}O_4 = C_2H_5OCH_2COCH(CH_3)COOC_2H_5$ , vom Kp.<sub>24</sub> 116° u. Kp.<sub>19-20</sub> 113—116° erhalten. — Vf. hat mit L. H. Chernoff einige weitere  $\beta$ -Ketonsäureester synthetisiert, über deren Synthese später berichtet wird. Es sind in dieser Arbeit nur die Kpp. angegeben, und zwar: Äthyl- $\gamma$ -äthoxyacetoacetat,  $C_9H_{14}O_4 = C_2H_5OCH_2COCH_2COOC_2H_5$ ; Kp.<sub>45</sub> 130—136°; Kp.<sub>30</sub> 120—125°; Kp.<sub>26-27</sub> 116—120°; Kp.<sub>30-31</sub> 110°. — Äthyl- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -äthoxyacetoacetat,  $C_9H_{16}O_4 = C_2H_5OCH(CH_3)COCH_2COOC_2H_5$ ; Kp.<sub>19</sub> 110—115°. — Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -äthoxyacetoacetat,  $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_5OCH(CH_3)COCH(CH_3)COOC_2H_5$ ; Kp.<sub>18</sub> 108—115°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 582—85. Mai. [26/3.] New-Haven, Conn. Sheffield. Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

P. Pfeiffer und J. v. Modolski, *Verhalten der  $\alpha$ -Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze*. II. Mitteilung. Zu den früher (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 329; C. 1913. I. 511) angeführten Verbb. von  $\alpha$ -Aminosäuren und Polypeptiden mit Neutralsalzen ist eine weitere Anzahl hinzugekommen. Lithiumchlorid u. Lithiumbromid liefern mit Glykokoll 2 Arten von Verbb., die durch Zusammentritt von je 1 Mol. LiCl, resp. LiBr mit 1 oder 2 Mol. Glykokoll u. 1 Mol.  $H_2O$  bestimmt sind. Die Darst. einer Verb. aus Chlorkalium und Kaliumnitrat mit Glykokoll, die von BOUSSINGAULT (LIEBIGS Ann. 39. 310) und HORSFORD (LIEBIGS Ann. 60. 1) beschrieben ist, gelang weder bei genauer Befolgung der Vorschriften von HORSFORD, noch bei Nachahmung der Darstellungsweisen der Lithiumsalzverbb. Von Calciumchlorid leiten sich folgende Glykokolladditionsprodd. ab: 1.  $CaCl_2 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ,  $3H_2O$ , 2.  $CaCl_2 \cdot 2NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ,  $4H_2O$ , 3.  $CaCl_2 \cdot 3NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , von denen der Triglykokollkörper bisher nur durch Alkohol-fällung erhalten wurde. Hierbei wurde festgestellt, daß aus wss. Lsg. von Glykokoll und Chlorcalcium auf Zusatz von A., je nach den Mengenverhältnissen, freies Glykokoll, der Triglykokollkörper oder die Diglykokollverbb. auskrystallisieren; Additionsprodd. des Glykokolls ent-

stehen nur dann, wenn ein erheblicher Überschuß an  $\text{CaCl}_2$  vorhanden ist. Den  $\text{CaCl}_2$ -Verbb. des Glykokolls schließen sich die nachbenannten Verbb. des *Glycylglycins* und *Diglycylglycins* an:  $\text{CaCl}_2, 2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  und  $\text{CaCl}_2, 1\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Darst. von Verbb., die auf 1 Mol.  $\text{CaCl}_2$ , 1 Mol. Dipeptid, resp. 2 Mol. Tripeptid enthalten, gelang nicht. Von Salzen dreiwertiger Metalle liefert  $\text{LaCl}_3$  eine Verb. der normalen Zus.  $\text{LaCl}_3, 3\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3\text{H}_2\text{O}$ .

Die zur *Konstitutionserklärung der Additionsprodukte* gemachte Annahme der B. von Amphisalzen erhält eine weitere Stütze durch die Tatsache, daß die Betaine die gleiche Fähigkeit wie die Aminosäuren zeigen, sich mit Neutralsalzen zu vereinigen. Jedenfalls können die Additionsverbb. nicht zur Klasse der Metallammoniumsalze gehören, da sich von den Betainen, bei denen die vier Koordinationsstufen des Stickstoffs schon besetzt sind, keine Metallake ableiten lassen. Die Konstitutionsformel der Betainverbb. von 2-wertigen Metallsalzen ist entsprechend den Glykokollverbb.:  $\text{Me}^{\text{II}}[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \text{X}]_2$ . Die Darstellung der bereits bekannten Neutralsalzverbb. des gewöhnlichen Betains mit Jodkalium, in denen auf 1 Mol. KJ und 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  1, resp. 2 Mol. Betain kommen (vgl. KÖRNER und MENOZZI, Gazz. chim. ital. 13. 351; und WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 597; C. 1902. I. 570), konnte auf direktem Wege, durch Vereinigung der Komponenten, bewirkt werden. Mit *Bromkalium* bildet Betain ein Additionsprod. durch Zusammentritt von 1 Mol. Betain, 1 Mol. KBr und 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit *Chlorbarium* entsteht eine Verb. durch Zusammentritt von 1 Mol. Betain, 1 Mol.  $\text{BaCl}_2$  und 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; dagegen leiten sich vom Brombarium mindestens 2 verschiedene Amphisalze ab, in denen auf 1 Mol.  $\text{BaCl}_2$  und 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  1, resp. 2 Mol. Betain vorhanden sind. — Aus einer Gegenüberstellung sämtlicher Additionsprodd. ersieht man, daß nach den bisherigen Ergebnissen ein Metallsalz im Maximum doppelt so viele Aminosäure-, resp. Betainmoleküle anlagern kann, als der Wertigkeit des Metallatoms, resp. der Zahl der Halogenatome entspricht. Die normal zusammengesetzten Salze, bei denen die Zahl der Aminosäuremoleküle dem Betrag der Wertigkeit entspricht, müssen nach der Koordinationslehre als typische Einlagerungsverbb. aufgefaßt werden. Bei der Annahme, daß sich Aminosäure und Betainmoleküle nicht nur in monomolekularer, sondern auch in bimolekularer Form zwischen Metallatom und negativen Rest einlagern können, ergeben sich für die anomalen folgende Konstitutionsformeln (A = Aminosäure, B = Betain):



Die Annahme einer Einlagerung von bimolekularen Systemen stützt sich auf das Vorhandensein von Molekülverbb. der verschiedensten Art, in denen bimolekulare Komponenten auftreten (vgl. PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3828; C. 1907. II. 1589; MIOLATI, Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 417; C. 1908. II. 26; und ROSENHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 539; C. 1913. I. 1339). Für die Verb. von 1 Mol. KJ mit 2 Mol. Betain wird die Formel  $\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{J}$  diskutiert, in der die beiden Betainmoleküle salzartig miteinander verbunden sind. Den anomalen Additionsverbb. der Aminosäuren und Betaine mit Salzen entsprechen die zahlreichen schon bekannten anomalen Säureadditionsverbb. der Aminosäuren und Betaine, die in einer Tabelle mit ausführlicher Literaturangabe zusammengestellt sind. Diesen Verbb. entsprechen alsdann die Formeln  $\text{H}-(\text{A}_2)-\text{X}$  und  $\text{H}-(\text{B}_2)-\text{X}$ .

**Experimenteller Teil.** *Monoglykokollithiumchlorid*,  $\text{LiCl}, \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Abdampfen einer wss. Lsg. von 2 Mol.  $\text{LiCl}$  u. 1 Mol. Glykokoll bis zu eben beginnender Krystallisation; flache, glänzende, farblose Nadeln

vom F. 136° (Erweichungspunkt 126°); sl. in W. mit neutraler Rk.; unl. in Ä.; swl. in sd. A. — *Diglykokollithiumchlorid*,  $\text{LiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch derartiges Eindampfen einer wss. Lsg. von 2 Mol.  $\text{LiCl}$  u. 1 Mol. Glykokoll, daß die Krystallisation erst nach dem Erkalten der Fl. einsetzt; schiefwinklige, farblose, durchsichtige Täfelchen; erweichen von ca. 100° an u. schm. bei 186 bis 190° völlig; sl. in W. mit neutraler Rk.; verwittern beim Schütteln mit absol. A.; swl. in sd. A.; unl. in sd. Ä. — *Monoglykokollithiumbromid*,  $\text{LiBr} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; prismatische, durchsichtige, luftbeständige Nadeln vom F. 175—176°; sl. in W. mit neutraler Rk.; verwittern beim Erwärmen mit absol. A.; swl. in sd. A. — *Diglykokollithiumbromid*,  $\text{LiBr} \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus der wss. Lsg. von 1 Mol.  $\text{LiBr}$  und 1 Mol. Glykokoll, durchsichtige, tafelförmige Krystalle; schm. bei ca. 223° zu einer trüben Fl., färben sich bei ca. 235° unter Bläschenentw. braun; sl. in W. mit neutraler Rk.; swl. in sd. A.; verwittern beim Erwärmen mit absol. A.

*Monoglykokollcalciumchlorid*,  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , aus einer wss. Lsg. von 1,5 g Glykokoll und 10 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durch Eindampfen; besitzt keinen F.; sl. in W. mit neutraler Rk.; swl. in absol. A. — *Diglykokollcalciumchlorid*,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (vgl. I. Mitteilung), wurde auch durch Fällen einer wss. Lsg. von 0,5 g Glykokoll und 10 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. — *Triglykokollcalciumchlorid*,  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , durchsichtige, glänzende Blättchen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen nicht verwittern; ohne F.; sl. in W. mit neutraler Rk.; swl. in sd. A.; unl. in sd. Ä. — *Triglykokollanthanchlorid*,  $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch langsames Verdunsten einer wss. Lsg. von 1 Mol.  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 3 Mol. Glykokoll bei gewöhnlicher Temp.; ohne F.; sl. in W. mit neutraler Rk.; unl. in sd. A. und Ä. — *Monoalaninlithiumchlorid*,  $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , farblose, glänzende, luftbeständige Blättchen vom F. 127 bis 128°; sl. in W. mit neutraler Rk.; fast unl. in sd. A. — *Dialanincalciumchlorid*,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , farblose, durchsichtige, luftbeständige Nadeln vom F. 77—78°; sl. in W. mit neutraler Rk.; wl. in sd. A.; unl. in sd. Ä. — *Monodiglycylglycincalciumchlorid*,  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch langsames Verdunsten einer wss. Lsg. von 0,7 g Tripeptid und 1 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher Temp.; durchsichtige, farblose, luftbeständige Täfelchen ohne F.; ll. in W. mit schwach saurer Rk.; unl. in Ä.; verwandeln sich beim Erwärmen mit absol. A. in ein weißes Pulver.

*Monobetainkaliumbromid*,  $\text{KBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle \text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch langsames Verdunsten einer wss. Lsg. von 0,4 g  $\text{KBr}$  und 1 g Betain, durchsichtige, tafelförmige Krystalle, die schon bei schwachem Erhitzen verwittern u. bei 90—93° eine zähe, trübe Schmelze geben; sl. in W. mit neutraler Rk.; unl. in sd. Ä.; gibt beim Erwärmen mit wenig absol. A. krystallinischen Nd. von  $\text{KBr}$ ; lösl. in viel k., absol. A. — *Monobetainkaliumjodid*,  $\text{KJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle \text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Verdunsten einer wss. Lsg. von 2 g  $\text{KJ}$  und 1,3 g Betain bei gewöhnlicher Temp. im Dunkeln; lange, farblose Tafeln; sintern unter 100°, geben bei ca. 115° eine trübe, bei ca. 160° eine fast klare Schmelze; sl. in W. mit neutraler Rk.; l. in absol. A.; unl. in sd. Ä. — *Dibetainkaliumjodid*,  $\text{KJ} \cdot 2\text{CH}_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle \text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Verdunsten einer wss. Lsg. von 0,6 g  $\text{KJ}$  u. 1 g Betain im Dunkeln; farblose, durchsichtige, schief begrenzte Tafeln; sintert bei 138°, schm. bei 148°; sl. in W. mit neutraler Rk.; l. in absol. A.; fast unl. in sd. Ä. — *Monobetainbariumchlorid*,  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle \text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , farblose, prismatische, luftbeständige Nadeln; zers. sich beim Erhitzen unter Trimethylaminentw., ohne vorher zu schm.

sl. in W. mit neutraler Rk.; svl. in k., absol. A.; gibt beim Kochen mit absol. A. ein weißes Pulver. — *Monobetaïnbariumbromid*,  $\text{BaBr}_2, \text{CH}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\rangle \text{O}, 4\text{H}_2\text{O}$ , durchsichtige, farblose Nadeln; besitzt keinen F.; bildet beim Erhitzen eine weiße, undurchsichtige M., zers. sich dann unter Entw. von Trimethylamin u. brennbaren Gasen; sl. in W. mit neutraler Rk.; unl. in Ä.; verwandelt sich beim Erwärmen mit absol. A. in ein weißes Pulver. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 1–34. 15/5. [3/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) FÖRSTER.

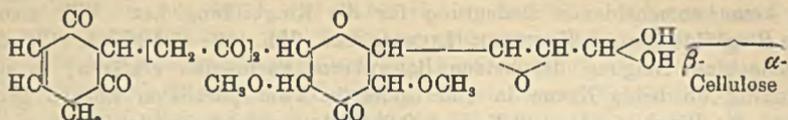
James Colquhoun Irvine und James Patterson Scott, *Partiell methylierte Glucosen*. Teil I.  $\zeta$ -*Monomethylglucose* und  $\gamma, \epsilon, \zeta$ -*Trimethylglucose*. Analog dem Fructosediaceton (Journ. Chem. Soc. London 95. 1220; C. 1909. II. 799) wird *Glucosediaceton* durch  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{Ag}_2\text{O}$  in *Monomethylglucosediaceton*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , farblose Fl., Kp.<sub>12</sub> 139–140°, ll. in organischen Fl., wl. in W.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -32,17^\circ$  (c = 5,05 in A.), verwandelt; durch SS. werden die Acetonreste leicht abgespalten, und zwar nach polarimetrischen Unterss. beide gleichzeitig u. gleich schnell. —  $\zeta$ -*Monomethylglucose*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$ , aus *Monomethylglucosediaceton* bei 1½-stdg. Erhitzen mit viel 0,4%ig. wss.-alkoh. HCl auf 100°, Sirup, ll. in W., wl. in Methylalkohol, svl. in anderen Fl.; die Konstitution wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß man aus dieser *Monomethylglucose* dasselbe Osazon erhält wie aus *Monomethylfructose*; aus der Lsg. in Methylalkohol kristallisiert  $\zeta$ -*Monomethyl- $\alpha$ -glucose*, rechtwinklige Tafeln, F. 157 bis 158°, Mutarotation:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +96,7 \rightarrow +55,5^\circ$  (c = 2,424 in W.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +98,6^\circ \rightarrow 68,0^\circ$  (c = 1,084 in Methylalkohol in Ggw. einer Spur Alkali); in reinem Methylalkohol verläuft die Mutarotation so langsam, daß erst bei längerem Kochen das Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form erhalten wird; aus diesem Gleichgewichtsgemisch scheidet man mittels Aceton die  $\alpha$ -Form fraktioniert ab, worauf  $\zeta$ -*Monomethyl- $\beta$ -glucose*, zarte Nadeln, F. 130–132°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +31,9 \rightarrow +55,1^\circ$  (c = 1,080 in W.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +28,0 \rightarrow 68,0^\circ$  (c = 1,080 in Methylalkohol), kristallisiert. —  $\zeta$ -*Monomethylmethylglucosid*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$ , aus  $\zeta$ -*Monomethylglucose* bei 60 stdg. Erhitzen mit 0,25%ig. methylalkoh. HCl auf 100°, zäher Sirup, sl. in W. u. organischen Fl. außer KW-stoffen,  $[\alpha]_{\text{D}} = +99,3^\circ$  (c = 1,973 in A.). —  $\zeta$ -*Monomethylglucosazon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_4(\text{OCH}_3)_4$ , aus *Monomethylglucose* in wenig 50%ig. Essigsäure und Phenylhydrazinacetat bei kurzem Erhitzen, gelbe Nadeln aus wss. A., F. 164–165°,  $[\alpha]_{\text{D}} = -86,7^\circ$  (c = 0,5 in A.). — Die Regel von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 66; C. 1909. I. 643) gilt in einiger Annäherung für die *Monomethylglucose*.

*Glucosemonoaceton*, Krystalle aus Essigester, F. 154–155°,  $[\alpha]_{\text{D}} = -9,6^\circ$  in W., wird durch  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  in *Trimethylglucosemonoaceton*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5(\text{OCH}_3)_3$ , Kp.<sub>12</sub> 138–139°,  $[\alpha]_{\text{D}} = -27,2^\circ$  (c = 3,77 in Methylalkohol), verwandelt. —  $\gamma, \epsilon, \zeta$ -*Trimethylglucose*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5(\text{OCH}_3)_3$ , aus *Trimethylglucosemonoaceton* bei 1¼-stdg. Erhitzen mit 0,5%ig. wss.-alkoh. HCl auf 100°, farbloser Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,52 \rightarrow -8,32^\circ$  (c = 4,39 in W.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,20 \rightarrow 8,34^\circ$  (c = 4,67 in A.); kristallisierte Derivate konnten nicht erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 564–75. April. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

James Colquhoun Irvine und James Patterson Scott, *Partiell methylierte Glucosen*. Teil II.  $\beta, \gamma$ -*Dimethyl- $\alpha$ -glucose* und  $\beta, \gamma$ -*Dimethyl- $\beta$ -glucose*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. einer *Dimethylglucose* ist das Benzal- $\alpha$ -methylglucosid (VAN EKENSTEIN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 25. 153; C. 1906. II. 23), das in zwei stereo-



Phenole gar nicht. Das feste Prod. hat einen hohen Furfurolgehalt u. enthält nur wenig Methoxyl. Die erhaltenen Resultate lassen sich durch die Formel der *Lignocellulose* von CROSS und BEVAN:



gut erklären. Die Einw. von Ozon und W. auf die Cyclohexenongruppe führt zu einer schnellen Entw. von SS.; gleichzeitig wird wie durch Cl die Lignongruppe vom Cellulosekomplex entfernt, zusammen mit einem Teil der  $\beta$ -Cellulose wie im Disulfidprozeß. Die B. von Essigsäure zeigt den Bruch der Verknüpfung der Cyclohexenon- und der Pyrongruppe an; da nur 30% Methoxyl im Rückstand gefunden werden, muß die Pyrongruppe weitgehend zerstört werden, wobei Ameisensäure entsteht. KLASONS Auffassung des Lignins (von Coniferenholz) als einer wesentlich aromatischen, vom Coniferylalkohol abgeleiteten Substanz steht mit diesen Resultaten im Widerspruch; vor allem müßten dann erhebliche Mengen Vanillin gebildet werden, das jedoch niemals beobachtet werden konnte. (Journ. Chem. Soc. London 103. 677—86. April. London. Borough Polytechnic Inst. Chem. Department.)

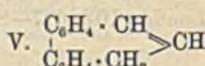
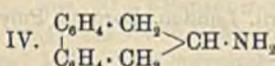
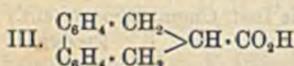
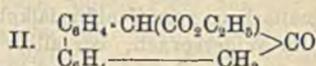
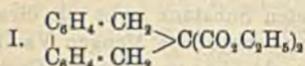
FRANZ.

**Alexander Findlay und Thomas Williams**, *Der Einfluß von Kolloiden und feinen Suspensionen auf die Löslichkeit von Gasen in Wasser*. Teil III. *Löslichkeit von Kohlendioxyd bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre*. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 101. 1459; C. 1912. II. 1622.) Die bei verminderten Drucken erhaltenen Resultate stimmen im wesentlichen mit den in Teil I. beschriebenen überein; auftretende Unterschiede dürften auf Verschiedenheit der benutzten kolloiden Stoffe zurückzuführen sein. Die früher gefundene Regel, daß die *Löslichkeit des CO<sub>2</sub> in kolloidalen Lsgg.* bei niedrigen Drucken sehr hoch ist und bei steigendem Druck durch ein Minimum geht oder auf einen konstanten Wert sinkt, wird durch die Ausdehnung der Unters. auf tiefere Drucke als eine fast allgemeine bestätigt; nur bei der Stärkelsg. wächst die Löslichkeit langsam u. linear mit dem Drucke. Auf jeden Fall beeinflussen Kolloide die Löslichkeit von Gasen in ganz anderer Weise als Krystalloide. (Journ. Chem. Soc. London 103. 636—45. April. Aberystwyth. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.) FRANZ.

**H. E. Behnken**, *Krystallisation des Kohlendioxyds, Stickoxyduls und Ammoniums*. Der angewandte App. bestand im wesentlichen 1. aus einem metallenen Gefäß, um das Gas aufzunehmen, 2. aus einem Mikroskop, um die Struktur der gebildeten Krystalle zu studieren, und 3. aus einem mit fl. Luft erfüllten DEWARscheu Zylinder, um niedere Temp. hervorzubringen. Die unter Benutzung dieses App. gebildeten Krystalle von CO<sub>2</sub> sind ohne Zweifel kubisch, indem sie Kombinationen von Würfel und Oktaeder zeigen. Einige Krystalle waren sehr klar und wiesen ausgezeichnete Flächen auf. Zwischen gekreuzten Nicols waren sie isotrop. Krystallisationsverss. mit N<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> zeigten, daß auch diese Verb. kubisch sind, doch waren die erhaltenen Krystalle nicht gut. (Physical Review 35. 66—73; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 182. 20/5. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

**James Kenner**, *Die Bildung cyclischer Verbindungen aus Derivaten des 2,2'-Ditolyls*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 2101; C. 1912. I. 244.) Die B. des 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1,1-dicarbonensäurediäthylesters (I.) aus  $\omega, \omega'$ -Dibrom-2,2'-ditolyl, u. die des 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1-on-2-carbonsäureäthylesters

(II.) aus 2,2'-Ditoyl- $\omega,\omega'$ -dicarbonsäurediäthylester sind weitere Beispiele für die leichte B. eines Siebenringes (vgl. auch WEITZENBÖCK, Monatshefte f. Chemie 34. 199; C. 1913. I. 1512), die jedenfalls ein Beweis dafür sind, daß die Zahl der C allein keine entscheidende Bedeutung für die Ringbildung hat. Will man die leichte Ringbildung nach KAUFLEDER (LIEBIGS Ann. 351. 152; C. 1907. I. 1126) durch Annahme einer Neigung der beiden Benzolkerne zueinander erklären, so müßte, gleichgültig ob beide Kerne in einer oder in zwei parallelen Ebenen gedacht werden, die Ringbildung in 2,2'- und 3,3'-Stellung gleichermaßen erfolgen, weil dort beide Stellungen gleichwertig wären, hier aber der Ringschluß in 2,2', 3,3'- und 4,4'-Stellung im selben Maße möglich wäre. Diese Annahme wird aber durch das Verhalten der Diphenyl-3,3'-dicarbonsäure (ULLMANN, LIEBIGS Ann. 332. 73; C. 1904. II. 42) widerlegt, falls nicht auch hier zwischen 3,3'- u. 3,5'-Verb. (CAIN, MACBETH, STEWART, S. 44) unterschieden werden muß. Als zweite, anscheinend gut begründete Erklärung kommt die geringe mittlere Spannung im zweifach ungesättigten Heptamethylenring von 5° 2' in Frage.



Experimentelles. 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1,1-dicarbonsäurediäthylester,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (I.), aus 2,3 g Na in 30 cem A., 8 g Malonester in 120 cem wasserfreiem Ä. und 17 g  $\omega,\omega'$ -Dibrom-2,2'-ditoyl in 140 cem Ä. bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, rhombische Krystalle aus PAe., F. 64°, reagiert nicht mit konz., alkoh.  $\text{NH}_3$ ; bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit alkoh. KOH erhält man 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1,1-dicarbonsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , farblose Prismen aus verd. A., F. 205° (unter Verlust von  $\text{CO}_2$ ). — 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1,1-dicarbonsäuredihydrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , aus dem Diäthylester und Hydrazinhydrat bei mehrstdg. Erhitzen in A., Blättchen aus A., F. 246°. — 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (III.), aus 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1,1-dicarbonsäure bei 210°, Nadeln aus verd. A., F. 158°;  $\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$ , Nadeln mit  $5\text{H}_2\text{O}$  aus A. — Methyl ester,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , aus der S. beim Sättigen der methylalkoh. Lsg. mit HCl, Tafeln, F. 44 bis 45°, Kp.<sub>181</sub> 288°. — Äthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus der S. und alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zähe, stark lichtbrechende Fl., Kp.<sub>43</sub> 244°. — Chlorid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OCl}$ , aus der S. und  $\text{PCl}_5$ , Kp.<sub>80</sub> 235°. — Amid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ , aus dem Chlorid beim Verreiben mit wss.  $\text{NH}_3$  (D. 0,880), Prismen aus Methylalkohol, F. 158°. — Hydrazid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_2$ , aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat beim Erhitzen in A., Nadeln aus A., F. 176°, swl. in W., ll. in Chlf., h. A. — Tetrabrom-3,5-dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_4$ , aus 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1-carbonsäure bei Einw. von Br-Dampf, Prismen aus Epichlorhydrin, F. 272°, wl. in A., Eg. und anderen organischen Fl.

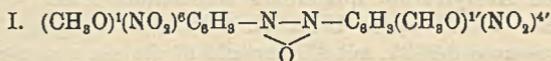
1-Amino-3,5-dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien (IV), aus reinem Urethan (s. u.) bei 6-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 150° oder aus 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1-onoxim in 200 cem A. bei allmählichem Zusatz von 20 g Na, mit Wasserdampf flüchtig;  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , Nadeln, F. 287°, zers. sich bei ca. 300°, wl. in verd. HCl;  $(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N})_2\text{PtCl}_6$ , kanariengelber Nd., F. 268°. — Acetyldibenzocycloheptadienylamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}$ , aus dem Hydrochlorid u. Acetanhydrid bei 140° in Ggw. von Natriumacetat, Nadeln aus verd. A., F. 147°. — 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadienylurethan,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , aus 3,5-Dibenzo- $\Delta^{3,5}$ -cycloheptadien-1-carbonsäurehydrazidhydrochlorid und Amylnitrit in A., Prismen aus PAe., F. 88°. — 3,5-Dibenzo- $\Delta^{1,3,5}$ -cyclohep-

tatrien (V), aus Dibenzocycloheptadienylaminhydrochlorid beim Erhitzen; Pikrat,  $C_{15}H_{12} \cdot C_6H_5O_7N_3$ , kupferfarbige Nadeln aus A., F. 137°.

2,2'-Ditolyl- $\omega, \omega'$ -dicarbonsäurediäthylester,  $C_{20}H_{22}O_4 = CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , aus der S. und alkoh.  $H_2SO_4$ , rhombische Krystalle aus PAe., F. 49°; wird beim Erhitzen mit Na-Pulver und etwas Bzl. in 3,5-Dibenzo- $\Delta^{85}$ -cycloheptadien-1-on-2-carbonsäureäthylester (II), kann nicht destilliert werden, gibt mit  $FeCl_3$  eine blaue Färbung,  $Cu(C_{18}H_{15}O_8)_2$ , Krystalle aus Epichlorhydrin + A., F. 253°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä., unl. in A., W., verwandelt. — Verb.  $C_{28}H_{32}O_8$ , aus 3,4 g  $\omega, \omega'$ -Dibrom-2,2'-ditolyl und 3,18 g Äthantetracarbonsäureäthylester bei 5-stdg. Erhitzen mit einer Lsg. von 0,45 g Na in 40 ccm A. auf 120–140°, rechtwinklige Krystalle aus PAe., F. 108,5°, ist vielleicht Dibenzocyclooctadien-tetracarbonsäureäthylester. —  $\omega, \omega'$ -Diphthalimino-2,2'-ditolyl,  $C_{30}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4 < (CO)_2 > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N < (CO)_2 > C_6H_4$ , aus  $\omega, \omega'$ -Dibrom-2,2'-ditolyl und 2 Mol. Phthalimidkalium bei 150° in 1 Stde., Prismen aus Eg., F. 256°; konz. HCl erzeugt bei 180°  $\omega, \omega'$ -Diamino-2,2'-ditolyldihydrochlorid. (Journ. Chem. Soc. London 103. 613–27. April. Sheffield. Univ.) FRANZ.

K. Brand und Th. Eisenmenger, Über die partielle Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege. III. (Siehe Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3324; C. 1907. II. 796.) Die Vf. haben das kathodische Verhalten aromatischer Polynitroverb. weiter untersucht.

Reduktion in alkalischer Lösung. Die elektrolytische Reduktion von 2,4,6-Trinitrotoluol lieferte nur schwarzbraune, untrennbare Gemische. 2,4-Dinitrochlorbenzol liefert ein Gemenge von 4-Nitro-2-aminochlorbenzol, 2-Nitro-4-aminochlorbenzol und 2,4-Dinitrophenol. Dagegen liefert 2,4-Dinitroanisol glatt 4,4'-Dinitro-2,2'-azoxyanisol,  $C_{14}H_{11}O_7N_4$  (I.). Fast farblose Blättchen aus Bzl., F. 209°.



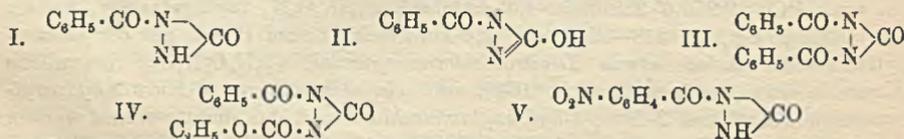
Reduktion in saurer Lösung. 2,4,6-Trinitrotoluol lieferte bei elektrolytischer Reduktion 2,6-Dinitro-4-aminotoluol,  $C_7H_7O_4N_3$  (F. 171°), und 2,4-Dinitro-6-aminotoluol (F. 135°, nicht 155°). — 2,4-Dinitro-6-acetaminotoluol,  $C_9H_9O_6N_3$ . Weiße Nadelchen aus W., F. 224°. — 2,4-Dinitrochlorbenzol lieferte bei der Reduktion ein Gemisch von 2-Nitro-4-aminochlorbenzol (F. 117°) und 4-Nitro-2-aminochlorbenzol (F. 103°). Bei der Reduktion von 2,4-Dinitroanisol entstand nur 4-Nitro-2-aminanisol (F. 118°).

Reduktion in fast neutraler Lösung. 2,4,6-Trinitrotoluol lieferte bei der elektrolytischen Reduktion 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol,  $C_7H_7O_5N_3$  (gelbe Nadeln aus verd. Salzsäure, F. 143°), und ein Isomeres, wahrscheinlich 2,4-Dinitro-6-hydroxylaminotoluol,  $C_7H_7O_5N_3$  (hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. 109°). Das 2,6-Dinitro-4-hydroxylaminotoluol gibt beim Erwärmen mit Salzsäure 2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-azoxytoluol,  $C_{14}H_{10}O_8N_8$  (fast farblose Nadeln aus Eg., F. 216°), und mit Ä. und  $PCl_5$  2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-azotoluol,  $C_{14}H_{10}O_8N_8$  (orangefarbige Nadeln aus 70%ig. Eg., F. 248–250°). — 2,4-Dinitrochlorbenzol liefert bei der elektrolytischen Reduktion etwas Dinitrodichlorazoxybenzol,  $C_{13}H_6O_5N_4Cl_2$  (bräunliche Krystalle aus Ameisensäure, F. 164°), und ein Gemisch von 4-Nitro-2-hydroxylaminochlorbenzol und 2-Nitro-4-hydroxylaminochlorbenzol, das nicht getrennt werden konnte, u. bei der Behandlung mit Eisenchlorid ein Gemisch folgender beiden Nitrosoverb. ergab: 4-Nitro-2-nitrosochlorbenzol,  $C_6H_5O_3N_2Cl$ . Aus 2-Chlor-5-nitroanilin mit Sulfomonopersäure. Weiße Nadeln aus A., F. 95°. 2-Nitro-4-nitrosochlorbenzol,  $C_6H_5O_3N_2Cl$ . Analog aus 4-Chlor-3-nitroanilin. Weiße Nadeln aus A., F. 120°. —

2,4-Dinitroanisol liefert bei elektrolytischer Reduktion 4,4'-Dinitro-2,2'-azoxyanisol (F. 209°) und 4-Nitro-2-hydroxylaminoanisol,  $C_7H_8O_4N_2$ . Braunrotes, sandiges Krystallpulver aus Bzl., F. 129°. Dasselbe liefert auf Eisenchlorid eine Verb.  $C_{10}H_{16}O_8N_4$ . Braune Krystalle aus A., F. 121°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 487—507. 26/4. Gießen. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Ebenezer Rees Thomas, *Der Einfluß der Konstitution tertiärer Basen auf die Geschwindigkeit der Bildung quaternärer Ammoniumsalze*. Folgende dimolekulare Geschwindigkeitskonstanten für Rkk. zwischen aromatischen, tertiären Basen und Allylbromid in  $1/10$ -n. alkoh. Lsg. wurden bei 40° bestimmt: Dimethylanilin 1,08; Methyläthylanilin 0,71; Diäthylanilin 0,094; Methylpropylanilin 0,48; Methylallylanilin 0,350; Benzylmethylanilin 0,123; Methylacetanilid 0,032; Benzalanilin 0,8; Dimethyl-*o*-toluidin 0,057; Dimethyl-*m*-toluidin 1,54; Dimethyl-*p*-toluidin 2,80; *p*-Bromdimethylanilin 0,284; Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd 0,04; Pyridin 0,43; Chinolin 0,063; Isochinolin 0,485; Methyltetrahydrochinolin 0,413; Äthyltetrahydrochinolin 0,037; 2-Methylchinolin (Chinaldin) 0,035; Methyltetrahydrochinaldin 0,084; Acetyl-piperidin 0,030. Einige Verss. mit Benzylbromid ergaben ca. 4—7-mal so große Konstanten. Zur Analyse wurde die Rk. durch  $HNO_3$  unterbrochen, das überschüssige Bromid mittels PAe. entfernt und das umgesetzte Br als AgBr gewogen. Ein Vergleich mit ähnlichen Verss. (LONG, Journ. Chem. Soc. London 99. 2164; C. 1912. I. 581) ergibt, daß die äußeren Bedingungen anscheinend nur einen geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit haben. Der größte Einfluß geht sicher von den räumlichen Verhältnissen aus, doch scheint daneben auch eine polare, noch nicht aufgeklärte Wrkg. zu bestehen. Die Wrkg. einer Äthylengruppe am N ist nur gering; beim Benzalanilin erfolgt zwar Zers., doch ist es nicht ausgeschlossen, daß eine quaternäre Verb. mit einer Doppelbindung am N gebildet wird. Ebenso scheinen aus den Acetylverb. quaternäre Ammoniumverb. (vgl. DEHN, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1399; C. 1912. II. 2056) hervorzugehen. Die leicht zu bestimmende Konstante der Rk. mit Allylbromid dürfte ein praktisch recht brauchbares Kriterium der Reinheit tertiärer Basen sein. (Journ. Chem. Soc. London 103. 594—604. April. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Otto Diels und Harukichi Okada, *Zur Kenntnis des Benzoylhydrazicarbonyls*. (Vgl. DIELS, OKADA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2437; C. 1912. II. 1354.) Für das Benzoylhydrazicarbonyl sind die beiden tautomeren Formeln I. und II. in Betracht zu ziehen. Während SCHESTAKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3273; C. 1913. I. 101) wegen des sauren Charakters der Verb. die Formel II. bevorzugt, bleibt nach der Ansicht der Vff. die Frage nach der endgültigen Formulierung besser offen. Denn wenn einerseits die Ableitung der Metallsalze vom Typus II. durchaus gerechtfertigt erscheint, so zeigt sich andererseits, daß bei der Umsetzung dieser Salze mit Säurehalogeniden Diacylverb. entstehen, in denen zweifellos beide Acylgruppen an Stickstoff gebunden sind. Derartige Verb. sind das Dibenzoylhydrazicarbonyl (III.) (vgl. STOLLÉ, KRAUCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3310; C. 1913. I.



113) und das Benzoylcarboxäthylhydrazicarbonyl (IV.), deren Konstitution durch die Spaltung in  $CO_2$  u. Dibenzoylhydrazin, bezw. Benzoylhydrazincarbonsäureester bewiesen ist. — Bei der Nitrierung liefert das Benzoylhydrazicarbonyl das *p*-Nitro-

*benzoylhydrazincarboxyl* (V.), das sich leicht zu dem entsprechenden *Amin* reduzieren läßt. Nitroverb. und Amin geben bei der Einw. von Hydrazin das gleiche Prod., nämlich das *p*-Aminobenzoylcarbohydrazid,  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ .

*p*-Nitrobenzoylhydrazincarboxyl (V.). Aus Benzoylhydrazincarboxyl in konz.  $H_2SO_4$  mittels Äthylnitrat unter Eiskühlung. Schwach gelbe Blättchen aus Ameisensäure, F. 248°; wl. — *p*-Aminobenzoylhydrazincarboxyl,  $C_8H_7O_2N_3$ . Aus der Nitroverb. in h. Ameisensäure mittels Zinkstaub. Blättchen aus W., schm. bei 144° ganz klar, verwandelt sich aber dann alsbald in eine milchweiße Fl., kaum l. in Ä. u. Chlf., leichter l. in A. u. h. W. Gibt beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 130° Hydrazindichlorhydrat und Anilin. —  $(C_8H_7O_2N_3)_2H_2SO_4$ . Nadeln aus W., zers. sich bei 238°. — *p*-Aminobenzoylcarbohydrazid,  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . Beim Erhitzen von *p*-Aminobenzoylhydrazincarboxyl mit Hydrazinhydrat auf 100° oder von *p*-Nitrobenzoylhydrazincarboxyl mit Hydrazinhydrat auf 80°. Blättchen aus W., zers. sich bei 198°; unl. in k. W., A., Ä., Chlf.; reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte. Gibt beim Erwärmen mit verd. HCl auf dem Wasserbade *p*-Aminobenzoesäure und Carbohydrazid. — *Dibenzoylhydrazincarboxyl* (III.). Aus Benzoylhydrazincarboxyl in NaOH mittels Benzoylchlorid. Gibt beim Erhitzen mit rauchender HCl auf dem Wasserbade Benzoesäure und Monobenzoylhydrazincarboxyl. Bei der Einw. von NaOH entsteht Dibenzoylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . — *Benzoylcarboxäthylhydrazincarboxyl* (IV.). Aus Benzoylhydrazincarboxyl in NaOH mittels Chlorkohlensäureäthylester. Krystalle aus Methylalkohol, F. 94°; l. in h. A., kaum l. in Ä. und PAe. Gibt beim Erhitzen mit rauchender HCl im Rohr auf 100° Benzoesäure und Hydrazindichlorhydrat. — *Benzoylhydrazincarbonsäureäthylester*,  $C_8H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Aus der eben beschriebenen Verb. mittels NaOH. Tafeln aus W., F. 127°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1870—76. 7/6. [19/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Bawa Kartar Singh**, *Studien über substituierte quaternäre Azoniumverbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom*. Teil I. *Spaltung des Phenylmethyläthylazoniumjodids in optisch-aktive Komponenten*. Aus unsymm. disubstituierten Hydrazinen und Alkyljodiden kommt man auf verschiedenen Wegen, die sich durch die Reihenfolge der Einführung von Alkylen unterscheiden, zu denselben quaternären Azoniumverb., die bei unsymm. substituiertem N in opt.-akt. Komponenten zerlegt werden können. Die Anlagerung von Alkylhalogenid erfolgt stets an dem bereits substituierten N; anscheinend ist es überhaupt nicht möglich, abgesehen vom Hydrazin selbst, bei dem sterische Wrkgg. nicht auftreten können, beide N gleichzeitig in den fünfwertigen Zustand überzuführen.

Experimentelles. *Phenyläthylhydrazin* (MICHAELIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2810; C. 98. I. 98), Hydrocholid, F. 146—147°, liefert bei 0° mit 1 Mol.  $CH_3J$  *Phenylmethyläthylazoniumjodid*,  $C_9H_{11}N_2J = (C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)(NH_2)N^+J^-$ , Krystalle aus A., F. 119° (Zers.), l. in W., zl. in h. Chlf., wl. in A., unl. in Bzl., Ä., wird beim Aufbewahren blau, das auch aus Phenylmethylhydrazin und Äthyljodid entsteht; das mittels  $Ag_2O$  dargestellte Hydroxyd, farbloser Sirup, zerfällt bei 130° unter Abspaltung von Äthylen und W. — *Phenylmethyläthylazonium-d-campher-β-sulfonat*,  $C_{19}H_{30}O_4N_2S = C_9H_{11}N_2 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{19}O$ , liefert beim Umkrystallisieren aus Aceton das Salz der l-Base, F. 134—135°,  $[\alpha]_D = +9,34^\circ$  (0,3334 g in 21,1 cem wss. Lsg.) nach 30 Minuten, racemisiert sich in 24 Stdn.  $(C_9H_{11}N_2)_2PtCl_6$ , orange Nadeln aus W., F. 159° (Zers.) —  $C_9H_{11}N_2 \cdot AuCl_4$ , goldgelbe Prismen aus verd. HCl, F. 97° (Zers.). — *Saures Phenylmethyläthylazonium-d-tartrat*,  $C_9H_{11}N \cdot C_4H_6O_6$ , farblose Prismen mit  $1H_2O$  aus A., F. ca. 80°; beim Umkrystallisieren aus A. + Ä. erhält man das Salz der l-Base,  $[\alpha]_D^{23} = +7,04^\circ$  (0,3662 g in 19,9 cem wss. Lsg.), racemisiert sich nur sehr langsam; Jodid, Krystalle aus A. + Ä., F. 115—116°

(Zers.),  $[\alpha]_D = -5,2^\circ$  (0,1161 g in 12 ccm alkoh. Lsg.). — *Saures Phenylmethyl-äthylazonium-d-camphorat*,  $C_6H_5N_3 \cdot C_{10}H_{18}O_4$ , rhombische Tafeln aus A., F. 178 bis  $179^\circ$  (Zers.), liefert bei wiederholten Krystallisationen das Salz der l-Base,  $[\alpha]_D^{23} = +15,77^\circ$  (0,1256 g in 19,9 ccm wss. Lsg.), racemisiert sich in 20 Stdn. (Journ. Chem. Soc. London 103. 604—13. April. Dacca, Bengal, Indien. Dacca College. Chem. Lab.)

FRANZ.

Karl Lederer, *Aromatische Telluretinverbindungen. II. I.*: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1358; C. 1913. I. 1961.) Wie die Bromessigsäureester liefern auch Methyl-, Äthyl- und Propylester der  $\alpha$ -Brompropionsäure mit Diphenyltellurid Verb. Bei Methyl- und Äthylester beträgt die Ausbeute ca. 50%, beim Propylester ist sie sehr gering. Die Verb. sind amorph. — *Methylester des Diphenyl- $\alpha$ -propionyl-telluretinbromids*,  $(C_6H_5)_2TeBr \cdot CH(CH_3)COOCH_3$ , durch längeres Erwärmen von Diphenyltellurid in  $\alpha$ -Brompropionsäuremethylester auf  $50^\circ$ ; feines, lockeres Pulver, sintert bei  $95^\circ$ , ist bei  $110^\circ$  ein dickes Öl. Das aus Chlf. durch Ä. gefällte Prod. sintert bei  $105^\circ$ , ist bei  $130^\circ$  geschm.; kaum l. in W.; in Chlf. bereits in der Kälte l. Sd. W. scheint zu zers. — *Äthylester*,  $(C_6H_5)_2TeBr \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$ , aus Diphenyltellurid und Brompropionsäureäthylester bei  $50^\circ$ ; weißes, lockeres Pulver; sintert bei  $103^\circ$ , ist gegen  $125^\circ$  geschm.; spielend ll. in Chlf. — *Propylester*,  $(C_6H_5)_2TeBr \cdot CH(CH_3)COOC_3H_7$ , B. wie oben; weißes, amorphes Pulver; sintert bei  $81^\circ$ , ist bei  $99^\circ$  geschmolzen; spielend ll. in Chlf. — *Methylester des Diphenyl- $\alpha$ -isobutyryl-telluretinbromids*,  $(C_6H_5)_2TeBr \cdot C(CH_3)_2COOCH_3$ , entsteht in analoger Weise; weißes, amorphes Pulver; sintert bei  $103^\circ$ , geschm. bei  $116^\circ$ ; spielend ll. in Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1810—12. 7/6. [10/5.] Brüssel.)

JOST.

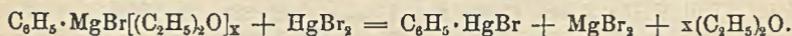
Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner, *Über die gegenseitige Verdrängung der Metalle aus ihren Phenylverbindungen*. Bei der Einw. von Metallen oder deren Halogenverb. auf metallorganische Verb. findet eine gegenseitige Verdrängung der Metalle statt, und zwar ist die Reaktionsrichtung ganz davon abhängig, ob Halogen zugegen ist oder nicht. Durch die vorliegenden Verss. sollte festgestellt werden, ob sich die Metalle nach ihrer Neigung, in organische Bindung zu treten, in eine bestimmte Reihe ordnen lassen; einstweilen wurde nur mit Phenylverb. gearbeitet. Bei den relativ hohen Temp. ( $200$ — $350^\circ$ ), welche für die Umsetzungen erforderlich sind, ist die Frage von Wichtigkeit, ob und in welcher Form sich die vorhandenen Metalle miteinander legieren. Tritt keine Rk. zwischen den Metallen ein, so kann die Umsetzung quantitativ vor sich gehen; sinkt dagegen der F. der Legierung unter die Rk.-Temp., so wird der Grad der Umsetzung von dem Mengenverhältnis im metallischen Bodenkörper abhängig sein.

Am einfachsten verlaufen die Rkk. zwischen *Quecksilberdiphenyl* und Mg, Al und Zn. Die Einw. des Mg geht unter so starker Wärmeentw. vor sich, daß ein Verkohlen der Substanz nur schwer vermieden werden kann. Beim Aluminium-triphenyl läuft die Rk., sobald sie einmal eingesetzt hat, ohne Wärmezufuhr unter Aufsieden zu Ende. Dagegen erfordert die vollständige Umsetzung des Hg-Diphenyls mit Zn meist längeres Erhitzen. In allen Fällen verläuft die Rk. jedoch quantitativ unter Verdrängung des Hg. — Al wirkt auf Zinkphenyl nicht ein. Man brachte daher Al und Zn mit Hg-Phenyl zusammen, und zwar unter Bedingungen, die zur B. von Zn-Diphenyl führen mußten, wenn dieses bei Ggw. von Al beständig war. Hierbei aber bildeten sich 99% *Al-Triphenyl* und nur 1% Zn-Diphenyl. Danach ist es beim Al nur die schützende Oxydhaut, welche im Hg-freien System die Rk. verhindert. — Durch Mg werden sowohl Al- wie Zinkphenyl unter B. von *Mg-Diphenyl* vollständig zers. Andererseits gelang es nie, Al- und Mg-Phenyl durch Erhitzen mit Hg umzusetzen, so daß also ganz zweifellos diese 4 Metalle in

der Reihe Mg, Al, Zn, Hg, entsprechend der Spannungsreihe zu ordnen sind. — Im Gegensatz zum Zn hat das sonst so nahe verwandte Cadmium nur geringe Neigung, Organoverbb. zu bilden; jedenfalls konnte beim Umsatz mit Hg-Diphenyl die B. der Cd-Verb. auf keine Weise quantitativ gestaltet werden. Auf umständlichem Wege gelangte man schließlich zu einem Prod., das 76% Cadmiumdiphenyl und 24% Hg-Diphenyl enthält. Daß Cd seinen Platz in der Reihe hinter Hg einnimmt, geht daraus hervor, daß man 75%ig. Cd-Diphenyl durch Erhitzen mit dem 10-fachen der berechneten Menge Hg quantitativ in Hg-Diphenyl zurückverwandeln kann. Wie Hg wirkt auch Zn.

In ähnlicher Weise verläuft die Umsetzung zwischen Hg-Diphenyl u. Wismut. Man erhält ein Prod. von 41% Bi- u. 57% Hg-Verb., wenn man die 9-fache Menge Bi anwendet. Läßt man dagegen 9 Atome Hg auf 1 Mol. Bi-Triphenyl wirken, so geht die Umsetzung nur bis zur B. von 25% der Hg-Verb. Immerhin ist die Tendenz zur B. von Phenylverb. beim Bi größer als beim Cd, was der Stellung in der Spannungsreihe nicht entspricht. Dagegen kann man Bi vor Hg setzen, so daß nur die Stellung des Cd verschoben ist. — Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Metallen tritt bei den Derivaten von Blei und Zinn kein gegenseitiger Austausch ein. Keines der beiden Metalle reagiert mit Hg-Diphenyl, noch ist es durch ein anderes Metall auszufällen. So kann man z. B. Sn- oder Pb-Tetraphenyl längere Zeit mit Mg bis zur Selbstzers. erhitzen, ohne daß eine Umsetzung erfolgt. Vielleicht beruht dies Verhalten auf dem vierwertigen Zustand. — In Ggw. von Halogen wird der Rk.-Verlauf ein ganz anderer. Mg-Halogenalkyle z. B. dienen zur Darst. der Verb. weniger elektropositiver Metalle (Sn, Pb, Hg); hierbei kommt lediglich die Verwandtschaft des Mg zu den Halogenen zum Ausdruck.

Schüttelt man die äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid mit festem Hg-Bromid und kocht einige Zeit, so findet die Umsetzung quantitativ statt:

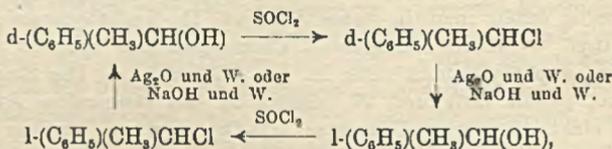


Der entstehende Nd. besteht aus reinem Phenylquecksilberbromid; aus diesem bildet sich durch Rk. mit überschüssiger Mg-Verb. das Hg-Diphenyl (40% Ausbeute). Analog erhält man in guter Ausbeute Hg-Naphthylbromid, in schlechter Hg-Dinaphthyl. — Auch wasserfreies Cadmiumchlorid reagiert mit Magnesiumphenyl- oder -naphthylbromid unter B. von Cd-Verb. — Die Empfindlichkeit der Phenylverb. gegen Luft und W. nimmt ab mit steigendem Atomgewicht und steigendem elektronegativem Charakter; Cd-Diphenyl ist weniger empfindlich als die Zn-Verb. — Phenylverb. der Alkalimetalle. ACREE erhielt (C. 1903. II. 195) *Natriumphenyl* aus Hg-Diphenyl in Bzl. und Na. Vff. können diese Angaben nicht bestätigen. Außer Na wurde Li und K, sowie Hg- und Zn-Diphenyl angewendet. Es bilden sich in rascher Umsetzung, deren Lebhaftigkeit mit dem Atomgewicht des Alkalimetalls zunimmt, unl., unschmelzbare, dunkle Prodd. Abscheidung von Hg oder einer Legierung wurde nicht bemerkt. Wahrscheinlich verläuft die Rk. nicht in der von ACREE angenommenen einfachen Weise, sondern es entstehen Additionsprodd. Auch die quantitativen Umsetzungen mit CO<sub>2</sub> und Chlf. konnten nicht verwirklicht werden.

*Magnesiumdiphenyl* entzündet sich an trockner Luft nicht, sofort aber beim Anhauchen; merklich l. in absol. Ä. Aus dieser Lsg. erhält man wasserhelle, federförmige Nadeln, die bei Handwärme schmelzen und in die Ä.-freie, amorphe Verb. übergehen. — *Zinkdiphenyl*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn, aus Hg-Diphenyl und Zn; feine, weiße Nadeln aus Bzl.; schm. in H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 105–106° zu einer farblosen Fl.; sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, aber nicht selbstentzündlich; zers. sich mit W. augenblicklich in Zinkhydroxyd und Bzl., in trockner Luft in ZnO u. Diphenyl. Kp. (in H<sub>2</sub>) 280–285°, anfangs unter nur geringer Zers.; ll. in Bzl. u.

absol. Ä., wl. in PAe. Löst sich in Chlf. unter starker Erwärmung und B. von *Triphenylmethan*. Die benzolische Lsg. entfärbt Jod in Bzl. (etwas über 2 Atome). Das entstehende  $C_6H_5 \cdot ZnJ$  reagiert nur langsam mit überschüssigem Jod. Beim Erhitzen des Zn-Diphenyls mit überschüssigem Hg entsteht Hg-Diphenyl nur spureweise. Reichliche Mengen Phenylzinkverb. entstehen bei 24 stdg. Erhitzen von Brombenzol mit Zn auf  $250^\circ$ . — *Cadmiumdiphenyl* (gemischt mit 25% Hg-Diphenyl), aus Hg-Diphenyl und Cd (über die Darst. vgl. das Original). Das Gemisch bildet lange, farblose Prismen aus Bzl. (isomorph mit Hg-Diphenyl); durch Krystallisieren gelingt keine Trennung. Cd-Diphenyl ist im trocknen Zustand recht beständig; im Vakuum-exsiccator tritt erst nach 1 Std. Gelbfärbung ein. Die benzolischen Lsgg. sind in der Wärme sehr empfindlich. Beim Durchleiten von Luft werden sie gelb bis rotbraun; Jodlsg. wird durch die Bzl.-Lsg. entfärbt. Erbitzt man das Gemisch von Cd- und Hg-Diphenyl mit viel Hg, so wird Hg-Diphenyl quantitativ zurückgebildet; mit Zn erhält man reines Zn-Diphenyl. — *Wismuttriphenyl*,  $Bi(C_6H_5)_3$ , wurde analog erhalten, aber nur als Gemisch mit 57% Hg-Diphenyl und 2% Diphenyl. Beim Erhitzen von Bi-Triphenyl mit 9 Atomen Hg auf  $250^\circ$  erhält man ein Prod. mit 24% Hg-Diphenyl. — *Phenylquecksilberbromid*, aus Phenylmagnesiumbromid und  $HgBr_2$  in Ä.; glänzende Blättchen aus Pyridin durch W.; F.  $275^\circ$ . Ausbeute 93% der Theorie. — *Naphthylquecksilberbromid*,  $C_{10}H_7HgBr$ , aus Naphthylmagnesiumbromid und  $HgBr_2$  in Ä.; glänzende, zugespitzte Blättchen aus Pyridin; F.  $202^\circ$ . Ausbeute 75% der Theorie. Sll. in Anilin, aus welchem es bei größeren Mengen am zweckmäßigsten umkrystallisiert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1675—87. 7/6. [30,4.] Berlin. Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschul.) JOST.

Alex. Mc Kenzie und George William Clough, *Versuche über die Waldensche Umkehrung*. Teil IX. *Die Umwandlung der optisch-aktiven Phenylmethylcarbinole*. (Teil VIII.: Journ. Chem. Soc. London 101. 390; C. 1912. I. 1660.) Die gegenseitige Umwandlung der aktiven *Phenylmethylcarbinole* (PICKARD, KENYON, Journ. Chem. Soc. London 99. 45; C. 1911. I. 713) ineinander erfolgt nach dem Schema:



das dem der Umwandlung der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylpropionsäuren entspricht. *d*-Amylalkohol liefert mit  $PCl_5$  und  $SOCl_2$  *d*-Amylchlorid, was zu erwarten ist, da das Hydroxyl nicht am asymm. C steht. — Zu der BILLMANNschen Theorie der WALDENschen Umkehrung (vgl. E. FISCHER, LIEBIGS Ann. 394. 350; C. 1913. I. 879) ist noch zu bemerken, daß die für den Ersatz von Cl durch OH mittels  $Ag_2O$  u. W. angenommenen Zwitterionen kaum Träger der Asymmetrie sein können. Auch wird man nicht immer die Einw. von  $Ag_2O$  und W. auf eine halogenierte S. als eine Rk. zwischen Ag-Salz und W. ansehen können, da z. B. die Rk. zwischen 1- $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -phenylpropionsäure und W. schnell zur *d,l*- $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -phenylpropionsäure führt, während  $Ag_2O$  und W. *d*-Säure erzeugen. Hätte BILLMANN schließlich die Unterss. in der Mandelsäuregruppe berücksichtigt, so hätte er seine Regeln über direkte Ersetzung (Stellvertretung) u. Konfigurationswechsel nicht aufstellen können, da sie den dort gemachten Erfahrungen widersprechen.

Experimentelles. *d*- $\alpha$ -Chloräthylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$ , aus 4 g *d*-Phenylmethylcarbinol (Kp.<sub>23</sub>  $104^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +43,4^\circ$ ) und 10 g  $\alpha$ -Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temp. in 10 Min., Öl, Kp.<sub>20</sub>  $85^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0631,  $[\alpha]_D^{20} = +50,6^\circ$ ; der nicht

reine 1-Alkohol gibt ein linksdrehendes Chlorid. Bei Anwendung von  $\text{PCl}_5$  bei  $0^\circ$  tritt ein Zeichenwechsel unter partieller Racemisierung ein; das mittels Acetylchlorid dargestellte Chlorid hat denselben Drehungssinn wie der verwendete Alkohol. — Die Umwandlung der Chloride in die Carbinole durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{W}$ . oder  $\text{wss. NaOH}$  erfolgt unter Zeichenwechsel und starker Racemisierung; die entstehenden Gemische von aktiven und *d,l*-Carbinolen werden als Phenylurethane isoliert. — *d*-Phenylmethylcarbinolphenylurethan,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , Nadeln aus  $\text{PAe.}$ ,  $\text{F. } 99^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +101,5^\circ$  ( $c = 4,864$  in  $\text{Bzl.}$ ).

Chlorsulfinsäure-*d*-amylester,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{ClS} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{SOCl}$ , aus 12 g *d*-Amylalkohol und 30 g  $\text{SOCl}_2$ , farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes Öl,  $\text{Kp.}_{16} 73^\circ$ ,  $\text{D.}^{14,5} 1,1399$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{14,5} = +4,3^\circ$ , wird durch  $\text{W}$ . leicht zers.; zerfällt bei  $120^\circ$  in  $\text{SO}_2$  u. *d*-Amylchlorid,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ , farblose Fl.,  $\text{Kp. } 98-99^\circ$ ,  $\text{D.}^{15} 0,8868$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +1,7^\circ$ . (*Journ. Chem. Soc. London* 103. 687–99. April. London. Birkbeck College.)  
FRANZ.

Fritz Weigert und Ludwig Kummerer, *Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoesäure*. Antwort auf die Erwidernng von KAILAN (S. 146). Geringe Mengen *o*-Nitrosobenzoesäure lassen sich, besonders in Ggw. größerer Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd, nicht mehr genügend scharf mit Phenolphthalein als Indicator bestimmen. Diese Verhältnisse sind aber gerade zu Beginn der Belichtung vorhanden. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46. 1884–85. 7/6. [24/5.])  
JOST.

Erik Clemmensen, *Reduktion von Ketonen und Aldehyden zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen unter Anwendung von amalgamiertem Zink und Salzsäure*. Als Zink wurde das gewöhnliche sehr voluminöse granuliert Metall des Handels benutzt und etwa eine Stunde unter einer 5%ig. Sublimatlg. zur Amalgamierung stehen gelassen. Dann gießt man die überstehende Fl. ab und fügt direkt das zu reduzierende Keton, sowie rohe Salzsäure hinzu. Man erwärmt am Rückflußkühler, bis eine flotte  $\text{H}_2$ -Entw. einsetzt. Letztere ist wesentlich, damit die beiden Flüssigkeitsschichten gut durcheinander gemischt werden. — Eventuell fügt man noch neue  $\text{HCl}$  hinzu. — Der entstandene KW-stoff wird durch Abheben im Scheidetrichter oder durch Abdestillieren getrennt. Erheblicher Überschuß an Zink ist notwendig; ebenso ist die Konzentration der S. von Einfluß auf Ausbeute und Zeit der Rk.

So wurde aus Acetophenon Äthylbenzol in einer Ausbeute von ca. 80% erhalten. Die Reduktion geht in diesem Falle wahrscheinlich zunächst nur bis zum Styrol, das dann weiter reduziert wird, gleichzeitig aber in bestimmtem Umfange Zers. erleidet; daher auch die geringen Ausbeuten. Tatsächlich wird auch mit der halben theoretischen Säuremenge Styrol als Hauptprod. erhalten. Ebenso lieferten Äthylphenylketon und Methylbenzylketon *n*-Propylbenzol; Propylphenylketon und Methylphenäthylketon *n*-Butylbenzol; zur Darst. beider Verbb. kämen Methylbenzylketon und Methylphenäthylketon in Betracht, da sich in diesem Falle das Ausgangsmaterial viel leichter gewinnen und reinigen läßt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 90% und der theoretischen. Nur 55% Ausbeute ergab die Darst. des  $\alpha$ -Äthyl-naphthalins ( $\text{Kp. } 250-255^\circ$ ) aus Methyl- $\alpha$ -naphthylketon.

Zur Reduktion aromatischer Aldehyde, die gegen  $\text{w}$ . Mineralsäuren sehr empfindlich sind, wurde der Aldehyd, z. B. Benzaldehyd, in das Gemisch von  $\text{HCl} + \text{Zn}$  bald nach Beginn der  $\text{H}_2$ -Entw. eingetropt. Es wurden so ca. 46% der theoretischen Ausbeute an Toluol erhalten. Auch in der aliphatischen Reihe ist das neue Verf. brauchbar, nur erfordert die Rk. erheblich mehr Zeit;

auch empfiehlt es sich, das amalgamierte Zink ein- oder zweimal zu erneuern, dann sind die Ausbeuten vortrefflich, und die Prodd. von großer Reinheit. *n*-Undecan aus Methyl-*n*-nonylketon (Kp. 224—226°), *n*-Nonadecan aus Methyl-*n*-heptadecylketon (F. 54—55°). Weiße, paraffinähnliche M., F. 30—31°, Kp.<sub>760</sub> 320°; D.<sup>20</sup> 0,780. Ll. in Ä. und in sd. A., wl. in kaltem. Reduktion des Stearons oder *Di-n*-heptadecylketons — dargestellt nach KIPPING (Journ. Chem. Soc. London 57. 538), Krystalle aus A., F. 86° — lieferte *n*-Pentatriakontan in fast theoretischer Ausbeute; schneeweiße, glänzende Schuppen aus w. A.; F. 73° (KRAFT gibt F. 74,7° an); wird von k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht angegriffen, bei längerem Erwärmen damit auf 70° wird die S. schwach gefärbt.

Bei der Reduktion aliphatischer Aldehyde wurde als Beispiel die Reduktion des *Önanthaldehyds* zu *n*-Heptan gewählt. Die Ausbeute betrug etwa 72% der Theorie. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1837—43. 7/6. [28/2.] Labb. von PARKE DAVIS u. Co.) CZENSNY.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der aliphatischen Dihalogenverbindungen*. 1. Synthese gebromter Säureester. Der Vf. stellte nach dem Verfahren, das im DRP. 192035 (C. 1908. I. 780) zur Einführung eines organischen Säureesters R·CO·O— in aliphatische Dihalogenverb. mitgeteilt ist, Säureester, insbesondere solche der Benzoesäure dar. Verb. von der Form Br·(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·O·CO·R bzw. J(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·O·CO·R werden nicht nur von Mineralsäuren und Alkalien, sondern schon bei längerer Einw. von k. W. und A. verseift. Hierdurch erklärt es sich, daß DEMOLE (LIEBIGS Ann. 177. 45; C. 75. 148) aus Acetylbromid und K-Acetat in wss.-alkoh. Lsg. nur geringe Mengen Bromäthylacetat, CH<sub>3</sub>Br·CH<sub>2</sub>·O·CO·CH<sub>3</sub> (neben seinem Verseifungsprodd.) erhielt, u. daß die Isolierung dieser Verb. nur in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels oder in Abwesenheit jedes Lösungsmittels gelingt. Zur Darst. der Ester werden zweckmäßig die trocknen Na-Salze der organischen SS. mit 1,5 Mol. des Dibromids bis nahe dem Kp. des letzteren erhitzt. Der Reaktionsverlauf ist wesentlich abhängig von der Entfernung der Halogenatome im angewandten Dibromid. Die Ausbeute an Monobromalkylestern wächst mit wachsender Entfernung der Br-Atome im Molekül des Dibromids. — *γ*-Brompropylbenzoat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Br. Neben Trimethyldibenzoat beim Erhitzen von Na-Benzoat mit Trimethylenbromid auf 200°. Fl., Kp.<sub>14</sub> 162—164°. — *γ*-Jodpropylbenzoesäureester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·O·(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·J. Aus dem gebromten Ester mittels NaJ in A. Schwach gefärbte Fl., Kp.<sub>13</sub> 175—178°. — *δ*-Brombutylbenzoat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·O·(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·Br. Neben Tetramethyldibenzoat aus 1,4-Dibrombutan und Na-Benzoat. Fl., Kp.<sub>14</sub> 176—178°. — *ε*-Bromamylbenzoat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·O·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·Br. Neben dem fl. Pentamethyldibenzoat aus 1,5-Dibrompentan und Na-Benzoat. Fl., Kp.<sub>12</sub> 188 bis 190°. Gibt beim Erwärmen mit wss.-alkoh. KOH Pentamethylenoxyd neben Benzoesäure und HBr. — 7-Bromheptylbenzoat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·O·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·Br. Kp.<sub>11</sub> 205—210°. — Jodheptylbenzoat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·O·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·J. Schwach gelb gefärbtes Öl, Kp.<sub>11</sub> 220 bis 224°.

2. Dibromalkylecyanamide. Die B. von Verb. des Typus CN·N[(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·Br]<sub>2</sub> kann bei der Umsetzung von Cyannatrium mit Halogenalkylphenoläthern und nachfolgender Verseifung der entstandenen Verb. von der Form CN·N[(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> erwartet werden. Diese Rk. läßt sich aber in befriedigender Weise nur ausführen, wenn man von Cyannatrium und *γ*-Phenoxypropyljodid ausgeht. Sie bereitet viel größere Schwierigkeiten in der Phenoxyäthylreihe, wo bei der Alkylierung die B. des ungesättigten Äthers CH<sub>2</sub>:CH·O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> vorherrscht, und die partielle Verseifung sich schwer regulieren läßt. Noch schwieriger gestalten sich die Verhältnisse in den höheren Reihen. — *Diphenoxypropylcyanamid*, CN·N[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>. Neben Allylphenyläther aus Cyanamidnatrium in A. mittels *γ*-Phenoxy-

propyljodid. Dickes Öl,  $K_{p.18}$  295—300°. — *Dibrompropylcyanamid*,  $CN \cdot N[(CH_2)_3 \cdot Br]_2$ . Beim Erhitzen des Cyanamidderivates mit rauchender  $HBr$  im Rohr auf 100°. Hellbraun gefärbtes, schweres Öl; zers. sich beim Destillieren; ll. in organischen Lösungsmitteln. Bei der Einw. von Na in Ä. entsteht ein Prod., das bei der Dest. eine geringe Menge Cyanhexamethylenimin liefert, im wesentlichen aber aus einer zähen, nicht destillierbaren M. besteht. — *Phenoxyäthyljodid*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot J$ . Aus dem entsprechenden Bromid und NaJ in A. F. 31—32°; ll. — *Diphenoxyäthylcyanamid*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CN) \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ . Aus dem Jodid und Cyanamidnatrium neben beträchtlichen Mengen *Phenylvinyläther* (Kp. 158—160°). Blättchen, F. 96°. —  $\beta$ -Jodäthyläthyläther,  $C_4H_9 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$  wird von Na-Cyanamid in der Hauptsache unter B. des entsprechenden ungesättigten Äthers umgesetzt.  $\epsilon$ -Jodamylphenyläther,  $C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_5 \cdot J$  liefert mit Cyanamidnatrium ein öliges Prod., das sich bei der Dest. größtenteils unter B. von Amylenphenyläther spaltet.

3. Cyanamidnatrium und Dibromide. Versuche, 5-, bzw. 6-gliedrige Kohlenstoff-Stickstoffringe,  $(CH_2)_4 > N \cdot CN$ , bzw.  $(CH_2)_5 > N \cdot CN$ , durch Umsetzung der betreffenden Dibromide mit Cyanamidnatrium darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. 1,5-Dibrompentan liefert mit dem Na-Salz in A. neben Spuren von N-Cyanpiperidin ein zähes, nicht destillierbares Öl. Ebenso verhalten sich 1,5-Dijodpentan und 1,4-Dijodbutan. Das aus o-Xylylenbromid und dem Na-Salz gewonnene Rohprod. gibt beim Behandeln mit h. Methylalkohol in sehr geringer Menge einen krystallinischen, bei 235—236° schmelzenden Körper, dem die Formel  $(C_9H_8N_2)_2$  oder  $(C_9H_8N_2)_3$  zukommen dürfte. Offenbar treten bei diesen Umsetzungen mehrere Moleküle Cyanamidnatrium und Dihalogenid in Rk.

4. Andere Ringschlussversuche. Während 5-gliedrige Kohlenstoffringe sich leicht aus 1,4-Dihalogenverb. und Na-Malon-, bzw. Acetessigester bilden, entstehen 6-Ringe (aus 1,5-Dihalogenverb.) und 7-Ringe (aus 1,6-Dihalogenverb.) nur schwierig. Bei der Umsetzung von 1,7-Dihalogenverb. mit Acetessigester erfolgt überhaupt keine Ringbildung mehr. — Wenn man 1 Mol. 1,7-Dibromheptan mit 1 Mol. Na-Acetessigester in sd. A. umsetzt, das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf behandelt und das restierende, nicht flüchtige Öl mit Alkalien verseift, so erhält man neben Nonandicarbonsäure und einer Ketonensäure  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$  (F. 59—62°) das 2,12-Diketotridecan,  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_9 \cdot CO \cdot CH_3$ . Blättchen aus Ä. + Lg., F. 72°. — *Semicarbazon*,  $C_{15}H_{30}O_2N_6$ . Krystalle aus Methylalkohol, F. 184°. — Bei der Aufarbeitung des aus 1,4-Dibrombutan und Acetondicarbonsäureester in der üblichen Weise erhaltenen Reaktionsprod. lassen sich geringe Mengen Suberon isolieren. — Bei dem Vers., aus 1,4-Dijodbutan, bzw. 1,5-Dijodpentan mittels 0,20 bis 0,25%ig. Na-Amalgam cyclische Quecksilberderivate zu erhalten, entstanden zwar Verb. mit organisch gebundenem Hg. Da sie sich aber bei der Dest. im Vakuum unter Abscheidung von Hg zersetzten, so dürften in ihnen wahrscheinliche Polymere von der Form  $[(CH_2)_4 \cdot Hg \cdot]_n$ , bzw.  $[(CH_2)_5 \cdot Hg \cdot]_n$  vorliegen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1782—92. 7/6. [16/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Nilratan Dhar und Aswini Kumar Datta, *Dissoziationskonstanten von monobasischen Säuren*. Die wss. Lsg. des Na-Salzes einer schwachen S. löst mehr Kohlendioxyd auf als das gleiche Volumen reinen W., da infolge der Hydrolyse des Salzes eine B. von Natriumcarbonat eintritt. Aus dem Löslichkeitsüberschuß kann man nach bekannten Prinzipien (vgl. z. B. BAUER, Ztschr. f. physik. Ch. 56. 250; C. 1906. II. 674) die Dissoziationskonstante der S. bestimmen, deren Salz man verwendet hat. Nach dieser Methode wurden von den Vf. die Dissoziationskonstanten der SS. in der auf S. 258 stehenden Tabelle bei 25° bestimmt.

Die Resultate stimmen mit älteren Best. gut überein. Die Methode eignet

	K.		K.
Hippursäure . . . . .	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	Buttersäure . . . . .	1,55 · 10 <sup>-3</sup>
Salpetrige Säure . . . . .	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	Propionsäure . . . . .	1,33 · 10 <sup>-3</sup>
Kakodylsäure . . . . .	6,27 · 10 <sup>-4</sup>	Essigsäure . . . . .	1,95 · 10 <sup>-6</sup>
Ameisensäure . . . . .	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	Benzoessäure . . . . .	6,07 · 10 <sup>-6</sup>

sich besonders für solche SS., die in reinem Zustande schwer darzustellen sind, während die Darst. ihrer neutralen Salze leicht ist (z. B. HNO<sub>3</sub>). (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 407—9. 15/5. [22/3.] Chem. Lab. Presidency College, Calcutta.) SACKUR.

Theodor Curtius, *Über Hippenylisocyanat* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·N:CO. Vf. hat die Umlagerung der Azide bei der Einw. von A. (Urethanbildung) oder von W. (Harnstoffbildung) an Hippurazid weiter studiert und auch die alte Darst. von Carbanil und Dibromcarbanil aus Benzazid von neuem geprüft.

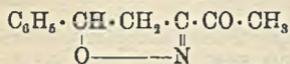
Benzazid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CON<sub>3</sub>, liefert mit Brom beim Kochen Carbanildibromid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NCOBr<sub>2</sub>. Dargestellt wird letzteres aus Phenylisocyanat in Chlf. mit Brom. Farblose Krystalle. F. 144°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzers. Beim Überhitzen zerfällt es in HBr u. *p*-Bromcarbanil, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ONBr = Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N:CO. Farblose, stechend riechende Nadeln. F. 42°. Kp.<sub>14</sub> 158°. Liefert mit A. *p*-Bromphenylurethan, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, und mit W. *Di-p*-bromphenylharnstoff, (Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH)<sub>2</sub>CO. Beim Erhitzen mit indifferenten Lösungsmittel liefert Benzazid Carbanil.

Hippurazid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nadeln aus A. F. 98°. Liefert beim Erhitzen in trockenem Bzl. Hippenylisocyanat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·NCO. Rechtwinklige Tafeln. F. 96—98°. — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCl. Weiße Nadelchen. Sintern von 130° an. Zers. sich bei 174°. — Hippenyläthylurethan, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·NH·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Aus Hippenylisocyanat und A. Farblose Nadelbüschel. F. 162°. Zers. sich beim Erhitzen. — Dihippenylharnstoff, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·NH)<sub>2</sub>CO. Aus Hippenylisocyanat beim Kochen mit W. Weißes mikrokryst. Pulver. F. 246°. Hippurazid reagiert mit Brom in trockenem Ä. oder Chlf. nicht. Ebenso verhält sich Hippenylisocyanat, und beide Körper reagieren auch nicht mit Äthyljodid oder Benzaldehyd. — Hippenylbenzoylharnstoff, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·NH·CO·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus Hippenylisocyanat oder Hippurazid beim Erhitzen mit Benzamid.

Gemeinsam mit Heinrich Heil. *p*-Bromhippurhydrazid, Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CO·NH·NH<sub>2</sub>. Nadeln. F. 226°. *p*-Bromhippurazid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br = Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CON<sub>3</sub>. Farblose Nadeln aus Chlf. + Lg. F. 98°. Ll. in Chlf., zwl. in h. Ä. — *p*-Bromhippenylisocyanat, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br = Br·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·NCO. Aus dem Azid beim Kochen mit trockenem Bzl. Nadeln. F. 114°. — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, HCl. Weiße Krystalle. F. 235° nach vorübergehendem Sintern. — *p*-Bromtriphenyläthylurethan. Aus dem Isocyanat und Äthylalkohol. Krystalle. F. 174°. — *p*-Bromtriphenylmethylurethan. Analog mit Methylalkohol. Krystalle. F. 214°.

Benzazid liefert beim Kochen mit W. fast quantitativ Carbanilid. Hippurazid liefert bei gleicher Behandlung Dihippenylharnstoff, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·NH)<sub>2</sub>CO (flockiger Nd. unl. in h. W., F. 246°) und Benzoylhippurylmethylendiamin, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·NH·CO·CH<sub>2</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (gelbliche Nüdelchen, l. in h. W., F. 234°), neben Stickstoffwasserstoff u. Stickstoffammonium, Benzamid, Benzoessäure, Methylendiamin, Formaldehyd und saurem hippursäuren Ammonium. Zers. man Hippurazid mit einem Gemisch von A. u. W., so entsteht stets die dem A. entsprechende Menge Hippenyläthylurethan und außerdem durch die Einw. des W. nur Dihippenylharnstoff. — *p*-Bromhippurazid liefert beim Kochen mit W. hauptsächlich *p*-Bromdihippenylharnstoff. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 513 bis 541. 19/5. 1913. [März 1910.] Heidelberg.) POSNER.

Otto Diels und Peter Sharkoff, *Zur Kenntnis der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten 1,2-Diketone*. (Vgl. DIELS, ANDERSONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 883; C. 1911. I. 1353.) Das Diacetylmonoxim (vgl. DIELS, PLAUT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1918; C. 1905. II. 28) kondensiert sich unter gewissen Bedingungen leicht mit Aldehyden; es wurden so das *Benzal-, Cinnamal- und Furylidendiacetylmonoxim*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C( : N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ ,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C( : N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ ,  $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot C( : N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ , dargestellt. Daß in diesen Verbb. der Aldehydrest nicht in die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe eingetreten ist, ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der BECKMANNschen Umlagerung. Das Benzaldiacetylmonoxim gibt nämlich mit Oxalylechlorid eine unbeständige Verb.  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C( : N \cdot O \cdot CO \cdot COCl) \cdot CO \cdot CH_3$ , die unter B. von Zimtsäure zerfällt. Zu dem gleichen Ergebnis führt die Beobachtung, daß das Benzaldiacetylmonoxim mit SS. sich in eine isomere Verb., das  *$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha,\beta$ -dihydroisoxazol* (s. Formel) umlagert. Die freien Diketone werden erhalten, wenn man ein Gemisch der Oxime mit Phthalsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid einer Dest. mit stark überhitztem Wasserdampf unterwirft.



hyäroisoxazol (s. Formel) umlagert. Die freien Diketone werden erhalten, wenn man ein Gemisch der

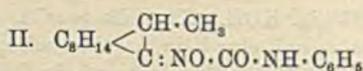
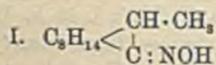
*Benzaldiacetylmonoxim*,  $C_{11}H_{11}O_2N$ . Aus Diacetylmonoxim in 33%ig. KOH mittels Benzaldehyd bei 0° neben einer Verb.  $C_{20}H_{20}O_4N_2$  (s. u.) Nadeln aus A., F. 147° (korr.); ll. in A. u. Eg., weniger l. in Ä. u. Chlf., l. in W., wl. in Bzl. und PAe.; l. in Alkalien mit gelber Farbe. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. Zers. sich beim Erwärmen mit Alkalien unter B. von Benzaldehyd. —  *$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha,\beta$ -dihydroisoxazol* (s. Formel). Beim Schütteln des Oxims mit konz. HCl. Prismen aus Methylalkohol, F. 97—98°; meist ll., weniger l. in W. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. Gibt beim Erwärmen mit 33%ig. KOH eine bei 254° (Zers.) schm. Verb. — Verb.  $C_{13}H_{10}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C( : N \cdot O \cdot CO \cdot COCl) \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus dem Oxim in Ä. mittels Oxalylechlorid in einer Kältemischung. Farblose Nadeln, F. 59°; wl. in Lg. und Bzl., fast unl. in Ä. u. PAe. Zers. sich beim Stehen. Reagiert heftig mit A. und W. Beim Verreiben mit W. entsteht Zimtsäure. — Verb.  $C_{20}H_{20}O_4N_2$  {vielleicht  $C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C( : N \cdot OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5]$ } (s. o.). Aus Benzaldiacetylmonoxim in 33%ig. KOH mittels Benzaldehyd. Orange gelbe Prismen aus Malonester, F. 233—234° (Zers.), meist wl.; läßt sich aus Chlf., Ameisensäure oder Malonester umkrystallisieren; l. in Alkalien. Wird beim Erwärmen mit Alkalien unter B. von Benzaldehyd sers. — *Cinnamaldiacetylmonoxim*,  $C_{13}H_{13}O_2N$ . Aus Diacetylmonoxim, Zimtaldehyd und 33%ig. KOH bei 0°. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 148°; zl. in A. u. Ä., weniger l. in Bzl. und PAe.; kaum l. in W., l. in verd. KOH mit gelber Farbe; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit purpurroter Farbe. — *Furylidendiacetylmonoxim*,  $C_6H_5O_2N$ . Aus Diacetylmonoxim, Furfurol u 33%ig. KOH. Krystalle (aus A. oder W.), F. 132°; l. in k. W. u. den üblichen Lösungsmitteln; l. in Alkalien mit gelber Farbe. — *Benzaldiacetyl*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . Man läßt auf ein Gemisch von Benzaldiacetylmonoxim und Phthalsäureanhydrid überhitzten Wasserdampf von 260—280° oder auf ein solches von Benzaldiacetylmonoxim und Bernsteinsäureanhydrid überhitzten Wasserdampf von 150—160° einwirken. Stark leuchtende, gelbe Blättchen mit charakteristischem Geruch, F. 52—53°. — *Benzaldiacetyldibromid*,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus dem Diketon u. Br in  $CS_2$ . Gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 86°; zers. sich beim Aufbewahren; wird durch 33%ig. KOH sofort verändert. — *Furylidendiacetyl*,  $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ . Bräunlichgelbe Nadeln aus PAe., F. 79°; l. in W. mit bräunlichgelber Farbe; riecht nicht stechend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1862—70. 7/6. [19/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Kronstein, *Zur Kenntnis der Polymerisation*. Mit Rücksicht auf LIEBER-

MANN, KARDOS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1055; C. 1913. I. 1877) betont Vf., daß er bereits 1901 über Präparate berichtete, die aus *Zimtsäureallylester* gewonnen waren, nämlich über das unl. Endprod., das l. feste Zwischenprod. und das Bromadditionsprod., sowie dessen Verseifungsprod. Vf. hat seither seine Unterss. nicht bloß auf Veränderungen der Refraktion und Viscosität mit fortschreitender Polymerisation beschränkt, sondern das Gebiet sowohl chemisch und physikalisch, wie auch technisch u. zum Teil auch physiologisch bearbeitet. — Ebenso wie der *Zimtsäureallylester* polymerisieren sich sämtliche Ester aus den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Alkoholen und den  $\alpha, \beta$ -ungesättigten SS. — ganz gleich, ob zur Fett- oder aromatischen Reihe gehörend — unter B. von Zwischenprod. Unter den gleichen Erscheinungen polymerisieren sich auch die Allylester der zweibasischen gesättigten SS. der Fettreihe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1812—14. 7/6. [5/5.]) JOST.

**F. Ranfaldi**, *Krystallographische Untersuchung einiger Phenylmethylacrylsäurederivate*. *o-Nitrophenylmethylacrylsäure*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot C \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$ . F. 198°. Aus A. monoklin-prismatisch, 1,3446 : 1 : 1,4562,  $\beta = 92^\circ 24' 51''$ . Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach {101}. Glasglanz. — *m-Nitrophenylmethylacrylsäure*. F. 203,5°. Farblose, glasglänzende, durchsichtige Nadeln, welche weder krystallographische, noch optische Unters. gestatten. — *p-Nitrophenylmethylacrylsäure*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$ . F. 208°. Aus Essigsäure oder A. + Ä., triklin-pinakoidal, 1,2867 : 1 : 1,4602,  $\alpha = 84^\circ 42' 8''$ ,  $\beta = 83^\circ 31' 31''$ ,  $\gamma = 87^\circ 35' 18''$ . Keine Spaltbarkeit. Schwefelgelb, durchsichtig, diamantglänzend. — *o-Nitrophenylmethylacrylsäures Natrium*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CH : C(CH_3) \cdot COONa$ . Rhombisch-bisphenoidisch, 1,3940 : 1 : 2,0544. Tafeln, keine Spaltbarkeit. (Rend. R. Accad. di Scienze Fis.-Mat. di Napoli 1910. 225—34; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 314—17. 3/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

**A. Haller und Edouard Bauer**, *Über das Monomethylcampheroxim, das Methylcampholensäurenitril und die Methylcampholensäure*. Das bei der Methylierung von Campher mittels Na-Amid und  $CH_3J$  erhaltliche Gemisch von Mono- und Dimethylcampher (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1645; C. 1909. II. 442) haben Vf. zur Trennung der beiden Verbb. der Oximierung nach CRISMER unterworfen, wobei der *Dimethylcampher*, Kp.<sub>11</sub> 101°, unverändert bleibt. Das *Methylcampheroxim* (I.) bildet eine dem geschmolzenen Campher ähnliche Krystallmasse von sehr kräftigem Geruch, F. 60°, Kp.<sub>11</sub> 134—135°, sl. in den organischen Lösungsmitteln,  $[\alpha]_D^{22} = +25^\circ,15$  (0,488 g gel. in 10 ccm absol. A.). Ist wahrscheinlich ein Gemisch von 2 isomeren Oximen, einem opt.-akt. und einem opt.-inakt. Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat in PAe.-Lsg. 2 Phenylurethane (II.), von denen



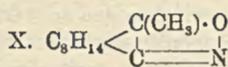
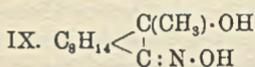
das eine aus PAe. + Äther in gut ausgebildeten Prismen, F. 112—113°,  $[\alpha]_D^{22} = +24^\circ,8$  (0,367 g gel. in 10 ccm absol. A.), krystallisiert, während das andere, leichter l., feine, etwas höher schm., opt.-inakt. Nadeln bildet. — *Methylcampholensäurenitril*,  $C_{11}H_{17}N$ , durch  $\frac{1}{2}$ —1-stünd. Erhitzen einer Lsg. des Methylcampheroxims in konz. HCl auf 50—60°, bewegliche Fl. von sehr durchdringendem, ziemlich angenehmem Geruch, Kp.<sub>15</sub> 105—106°,  $[\alpha]_D^{23} = +45^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{23}$  in absol.-alkoh. Lsg. = +53°,9 (c = 4,64). — *Methylcampholensäureamid*,  $C_{11}H_{19}ON + H_2O$ , aus dem Nitril und sd., 10%ig. alkoh. Kalilauge, opt.-inakt. Krystalle aus A. oder Ä., F. 80—82°, wasserfrei 91—92°. — *Methylcampholensäure*,  $C_{11}H_{19}O_2$ , Krystallmasse, F. 30°, Kp.<sub>20</sub> 153°, opt.-inakt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1503—6. [19/5\*.]

DÜSTERBEHN.



man Aminocampher machen kann. — Aus 50 g CLAISENScher Mischung in 250 cem A., 40 g  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$  und 80 g Natriumacetat in 260 cem W. erhält man nach 12 Wochen durch Fraktionieren des Prod. mit Aceton und Bzl. ca. 23 g  $\alpha$ -Dioxim, 5 g  $\beta$ -Dioxim und 12 g  $\gamma, \delta$ -Dioxim. Analog erhält man aus stabilem Isonitrosocampher nur  $\beta$ - und  $\delta$ -Dioxim, so daß das  $\alpha$ -Dioxim aus dem labilen Isonitrosocampher entstanden sein muß. In alkal. Lsg. entsteht aus der CLAISENSchen Mischung das  $\gamma$ -Dioxim als Hauptprod. neben etwas  $\delta$ -Dioxim; da unter gleichen Bedingungen der stabile Isonitrosocampher kein  $\gamma$ -Dioxim liefert, muß dieses aus dem labilen entstanden sein. Aus 30 cem einer wss. Lsg. von je 3 g  $\alpha$ -Isonitrosoepicampher,  $\text{NaOH}$  und  $\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{HCl}$  scheidet sich schnell das Na-Derivat des  $\beta$ -Dioxims ab; beim Ansäuern der Mutterlauge findet man neben mehr  $\beta$ -Dioxim etwas  $\alpha$ -Dioxim; durch fraktionierte Fällung der aus  $\beta$ -Isonitrosoepicampher erhaltenen alkal. Lsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man hauptsächlich  $\gamma$ -Dioxim und 15%  $\delta$ -Dioxim.

(Mit H. Spinner.) 3 g  $\beta$ -Isonitrosoepicampher in  $\bar{\text{A}}$ . liefert bei Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  (aus 1,2 g  $\text{Mg}$  u. 7,5 g  $\text{CH}_3\text{J}$ ) und Zers. des Prod. nach 12 Stdn. mit Eis u. Essig-



säure Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$  (IX.), Nadeln mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus verd. A., F.  $96^\circ$ , ll. in organ. Fl., unl. in W.; amphoter; die alkal. Lsg. ist beim Kochen beständig; aus der h., sauren Lsg. scheidet sich X. als Trübung ab. Aus  $\alpha$ -Isonitrosoepicampher erhält man ein Gemisch des Oxyoxims und seines Anhydrids, während die unveränderte Isonitrosoverb. bei der Entfernung mittels  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\beta$ -Camphernitrilsäure übergeht, was bei der  $\beta$ -Verb. nicht eintritt. (Journ. Chem. Soc. London 103. 662—69. April. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Das ätherische Öl von Crithmum maritimum* Linn. von Sardinien. (Gazz. chim. ital. 43. I. 446—53. — C. 1913. I. 1685.) CZENSNY.

Justin Dupont und Louis Labaune, *Über Bisulfitverbindungen der ungesättigten Bestandteile ätherischer Öle*. Die in erster Linie zu dem Zwecke, eine Methode zur volumetrischen Best. der Aldehyde in den äth. Ölen auszuarbeiten, wieder aufgenommene Unters. der Bisulfitadditionsverb. führte zu einer Bestätigung und Verallgemeinerung der Beobachtungen von LABBÉ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 1077; C. 1900. I. 258). Es stellte sich heraus, daß unter den von den Vf. gewählten Versuchsbedingungen (s. u.) außer den Aldehyden auch andere, nicht-aldehydische, ungesättigte Verb., wie Geraniol, Linalool und Rhodinol, sich bei mehrstündigem Schütteln schon in der Kälte reichlich in verd.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. lösen. Die so erhaltenen Prodd. sind ebenso wie die von LABBÉ beschriebenen Verb. Salze von Hydrosulfosäuren, und zwar gehören sie dem stabilen Typus an, da man z. B. durch Alkalischemachen der Lsgg. den ursprünglichen Alkohol nicht mehr zurückgewinnen kann. Ausgedehnt wurden die Verss. auf KW-stoffe, Alkohole, Ester, Äther, SS., Ketone und Phenole. — Zur Darst. des Reagenses löst man 252 g krystallisiertes Natriumsulfit,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , in 600 g W., setzt langsam eine zuvor abgekühlte Mischung von 50 g 66er  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 100 cem W. zu, bis sich eine Helianthinlsg. auf Zusatz der zu prüfenden Fl. rot färbt, macht dann mit einigen Tropfen der  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. wieder neutral und füllt mit W. auf 1000 cem auf. Diese Bisulfitlsg. ist möglichst frisch zu verwenden, da die Ggw. freier  $\text{SO}_2$  den Wert des Reagenses ungünstig beeinflusst. Das Fortschreiten der Additionsreaktion läßt sich leicht durch Titration mit Natronlauge in Ggw. von Phenol-

phthalein verfolgen, da die gebildeten Na-Salze der Bisulfitadditionsverb. Phenolphthalein gegenüber neutral reagieren, während  $\text{NaHSO}_3$  im Sinne der Gleichung:  $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  gebunden wird.

Die Ergebnisse waren folgende. Die Konzentration der Bisulfitlsg. übt, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen (n.,  $\frac{1}{2}$ -n. und  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg.), keinen merklichen Einfluß aus, dagegen geht die Ausbeute mit wachsender Konzentration, z. B. bei Verwendung der hochkonz. Lsgg. des Handels, rasch zurück. Für die Erreichung der Maximalausbeute genügt ein 8–10-stdg. Schütteln der Reaktionsflüssigkeit. Temperaturschwankungen der umgebenden Luft zwischen 10 und 25° machen sich nur durch eine Verzögerung, bezw. Beschleunigung der Rk. bemerkbar, auf das Endergebnis sind sie jedoch ohne Einfluß. — Während die Alkohole mit der Bisulfitlsg. leicht reagieren, verhalten sich die Ester, Äther und KW-stoffe diesem Reagens gegenüber völlig indifferent. Von den cyclischen Ketonen erwiesen sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon ebenfalls als indifferent, während sich das *Methylheptenon* völlig löste. Das *Carvon* verbindet sich ziemlich vollständig mit dem Bisulfit, das *Pulegon* dagegen nur zu einem geringen Bruchteil. *Benzalaceton* reagiert mit dem Bisulfit, *Isoeugenol* dagegen nicht. Während sich *Geraniol*, *Linalool* und *Rhodinol* mit dem Bisulfit fast vollständig verbinden, ist dies beim *Zimtalkohol* keineswegs der Fall. — Aus der beim Geraniol erhaltenen Übereinstimmung der gravimetrischen und volumetrischen Analysen läßt sich weiter folgern, daß die Geschwindigkeit der Addition bei beiden Doppelbindungen gleich groß ist. — Die in mehreren Fällen isolierten Bisulfitverb. bildeten sehr hygroskopische Krystallmassen. Die stark konz. Lsg. der Natriumbisulfitverb. des Linalools,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \cdot 2\text{NaHSO}_3$ , zeigte das  $[\alpha]_D = +0,17^\circ$  (12,6 g gel. in 110 ccm W.). (Wiss. und industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [3] 7. 3–12. April.) DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew und P. Teearu, *Zur Kenntnis der Pimarsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Vf. haben die *Dextropimarsäure*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ , im allgemeinen nach dem von VESTERBERG (vgl. u. a. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 120; C. 1907. I. 569) mitgeteilten Verf. aus Galipot dargestellt. Die von VESTERBERG ermittelten Konstanten werden bestätigt. Unter Benutzung der von TSCHUGAJEW (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 469; C. 1911. I. 1623) mitgeteilten Methode wird festgestellt, daß im Galipot neben der *Dextropimarsäure* mindestens noch 2 andere SS. vorkommen. — *Dextropimarsäure*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ .  $[\alpha]_C = +55,40^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +72,52^\circ$ ;  $[\alpha]_F = +123^\circ$ ; Dispersionskoeffizient: 2,20. — *Na-Salz*.  $[\alpha]_C = +30,12^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 38,86$ ;  $[\alpha]_F = +67,37^\circ$  in absol. Methylalkohol ( $c = 2,174$ ); Dispersionskoeffizient: 2,23. — *Cu-Salz*. Grünlichblaues Krystallpulver, zl. in Chlf. und Bzl., wl. in A.;  $[\alpha]_E = \text{ca. } 120^\circ$  in Chlf. ( $c = 0,6$ ). — *Methylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{30} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Na-Salz, Dimethylsulfat und NaOH in verd. A.  $[\alpha]_C = +43,30^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 60,45^\circ$ ;  $[\alpha]_F = +102,7^\circ$ ; Dispersionskoeffizient: 2,22. — *Dihydropimarsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ . Aus der *Dextropimarsäure* in Ä. mittels H in Ggw. von Platinschwamm. Krystalle aus Essigester, F. 240–241°; 100 g absol. Methylalkohol lösen bei 25° 0,480 g;  $[\alpha]_C^{20} = +14,57^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +19,43^\circ$ ;  $[\alpha]_F^{20} = +37,53^\circ$  in absol. A. ( $c = 0,566$ ); Dispersionskoeffizient: 2,57. — *Na-C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>*. Krystalle aus verd. A.;  $[\alpha]_C^{20} = +4,41^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +5,46^\circ$ ;  $[\alpha]_F^{20} = +11,14^\circ$  in absol. Methylalkohol ( $c = 3,568$ ); Dispersionskoeffizient: 2,56. — *NH<sub>4</sub>-Salz*. Nadeln; wl. — *Cu-Salz*. Blaugrünes Krystallpulver;  $[\alpha]_E = \text{ca. } 70^\circ$  ( $c = 0,2$ ). Aus dem Reduktionsvers. folgt, daß die *Dextropimarsäure* im Molekül eine Äthylenbindung enthält und vielleicht als eine tetracyclische Verb. mit einer Doppelbindung anzusehen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1769–74. 7/6. [9/5.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Hugo Bauer und Gustav Endres, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Brom auf fettaromatische Verbindungen*. Die Vf. haben beobachtet, daß bei der Einw.

von Brom auf geschmolzenes *p,p*-Dinitrodiphenylmethan *p,p*-Dinitrobenzophenon entsteht, u. haben im Anschluß daran die Einw. von Brom auf andere fettaromatische Körper untersucht. *p*-Benzylbenzoesäure liefert mit Brom in der Kälte Tribrom-*p*-benzylbenzoesäure,  $C_{14}H_9O_2Br_3$  (Schuppen aus PAe., F. 218—220°), in der Hitze dagegen Dibromtetraphenyläthendicarbonensäure,  $C_{28}H_{18}O_4Br_2 = (COOH)(Br)C_6H_5 \cdot C(C_6H_5) = C(C_6H_5)C_6H_5(Br)(COOH)$ . Nadelchen aus Bzl. F. 260—262°; l. in A. und Eg. —  $\alpha$ -Phenylphthalid liefert mit Brom bei 120° das schon bekannte Dilacton der Dioxytetraphenyläthandicarbonensäure,  $C_{28}H_{18}O_4$ . — *o*-Benzylbenzoesäure liefert mit Brom in der Kälte Brombenzylbenzoesäure,  $C_{14}H_{11}O_2Br$  (Krystalle aus PAe. F. 137 bis 138°), in der Hitze wiederum das eben erwähnte Dilacton,  $C_{28}H_{18}O_4$ . — Phthalid-carbonsäure reagiert in der Kälte nicht mit Brom und liefert in der Hitze nur Phthalsäureanhydrid. Ebenso verhält sich Homophthalsäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 545—52. 19/5. Stuttgart. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

David Henry Peacock, *d,l*-Oxyhydrazinohydrinden, seine Derivate und Spaltung in optisch-aktive Komponenten. *d,l*-1-Oxy-2-hydrazinohydrinden,  $C_9H_{12}ON_2 = C_9H_9(OH) \cdot NH \cdot NH_2$ , aus 50 g *d,l*-2-Brom-1-oxyhydrinden (POPE, READ, Journ. Chem. Soc. London 101. 760; C. 1912. II. 435) u. 50 g Hydrazinhydrat bei 135—140° in 2 Stdn. nach vorsichtigem Anwärmen, farblose Schuppen aus Bzl., F. 87—88°, swl. in k. Bzl., Chlf., Ä., unl. in PAe., ll. in W., A., zers. sich beim Aufbewahren.  $C_9H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$ , farblose Schuppen aus Bzl. + A., F. 165°, ll. in h. A., W., wl. in sd. Bzl., Essigester.  $(C_9H_{12}ON_2)_2CaBr_2$ , weiße Schuppen aus A., F. 255°.  $(C_9H_{12}ON_2)_2H_2SO_4$ , hexagonale Tafeln aus W., F. 224° (Zers.). Oxalat,  $C_9H_{12}ON_2 \cdot C_2H_2O_4$ , farblose Nadeln aus A., F. 173°, ll. in W., wl. in organischen Fl. außer A. — *d,l*-1-Oxy-2-benzoylhydrazinohydrinden,  $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_9H_9(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, Warzen aus A. + Aceton, F. 196°. — *d,l*-1-Oxy-2-semicarbazinohydrinden,  $C_9H_{12}O_3N_3 = C_9H_9(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , aus Oxyhydrazinohydrindenhydrochlorid und Kaliumcyanat in W., kleine Schuppen aus A., F. 195°, wl. in organischen Fl., W., verd. SS.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gibt nach 2-stdg. Stehen beim Verdünnen mit W. eine gelbe, grün fluorescierende Lsg., die vielleicht ein Anhydrid enthält. — *d,l*-1-Oxy-2-anisalhydrazinohydrinden,  $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_9H_9(OH) \cdot NH \cdot N : CH : C_6H_4 \cdot OCH_3$ , aus dem Hydrazinacetat u. in W. Anisaldehyd bei 100° in 2 Stdn., gelbe Schuppen aus Bzl., F. 168°. — *d,l*-1-Oxy-2-cinnamalhydrazinohydrinden,  $C_{18}H_{18}ON_2$ , analog dargestellt, gelbes Pulver aus A. durch PAe. gefällt, F. 124°, wenig beständig. — *d,l*-1-Oxy-2-benzalhydrazinohydrinden, weiße Nadeln aus A., F. 107°. — *d,l*-1-Oxy-2-vanillalhydrazinohydrinden,  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ , gelbe Schuppen aus Methylalkohol + Bzl., F. 161°. — *d,l*-1-Oxy-2-salicalhydrazinohydrinden, gelbe Schuppen aus A., F. 213°. — *d,l*-1-Oxy-2-piperonalhydrazinohydrinden,  $C_{17}H_{16}O_3N_2$ , gelbe Schuppen aus Bzl., F. 201°. — *d,l*-1-Oxy-2-nitropiperonalhydrazinohydrinden,  $C_{17}H_{14}O_5N_3$ , orangefarbene Nadeln aus A., F. 142°. — *d,l*-1-Oxy-2-benzoylmethylenhydrazinohydrinden, F. 96° nach dem Fällen aus A. durch PAe. — Hydrazone oder Osazone aus Glucose oder Fructose konnten nicht erhalten werden, da Verharzung eintritt.

Bei wiederholtem Umkrystallisieren des in A. fast unl. *d,l*-1-Oxy-2-hydrazinohydrinden-d-tartrats aus verd. A. erhält man *l*-1-Oxy-2-hydrazinohydrinden-d-tartrat,  $C_9H_{12}ON_2 \cdot C_4H_6O_6$ , farblose Nadeln aus verd. A., F. 195—196°, wl. in k. W., swl. in k. A., ll. in h. W.,  $[\alpha]_{D}^{20} \text{Hg grün} = -3,90$  (0,2406 g in 30 ccm wss. Lsg.),  $[\alpha]_{D}^{20} = 0$ ; das Salz der d-Base, F. 168—169°,  $[\alpha]_{D}^{20} \text{Hg grün} = +27,2$  (0,320 g in 30 ccm wss. Lsg.) war nicht rein. — *l*-1-Oxy-2-hydrazinohydrindenoxalat,  $C_9H_{12}ON_2 \cdot C_2H_2O_4$ , Nadeln aus verd. A., F. 178°,  $[\alpha]_{D}^{20} = -13,98$ ,  $[\alpha]_{D}^{20} \text{Hg gelb} = -17,65$  (0,1126 g in 30 ccm wss. Lsg.). — *l*-1-Oxy-2-semicarbazinohydrinden,  $C_{10}H_{13}O_3N_3$ , aus dem

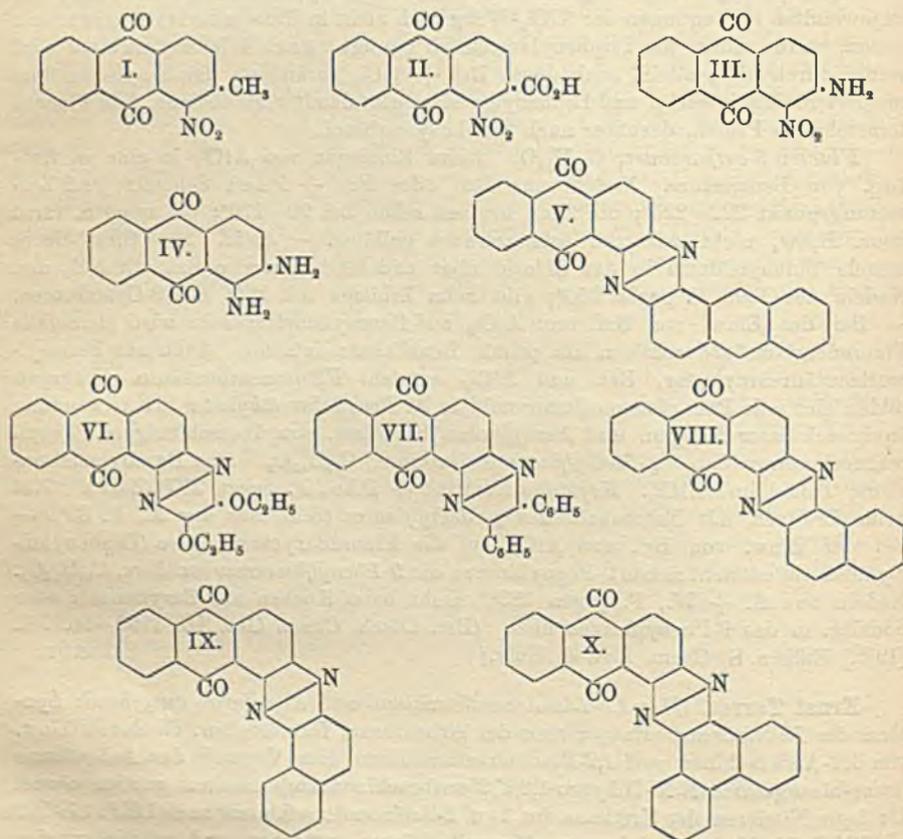
Tartrat des 1-Hydrazins und KCNO in W., Schuppen aus A., F. 196°,  $[\alpha]_{\text{Hg}}^{20}$  grün =  $-14,7^\circ$  (0,1530 g in 30 ccm alkoh. Lsg.). (Journ. Chem. Soc. London 103. 669 bis 677. April. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

**D. Vorländer und Alfred Pritzsche, Darstellung von Diphenylenessigsäure (Fluoren-9-carbonsäure) aus Benzilsäure und Aluminiumchlorid.** Nach VORLÄNDER und HUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2466; C. 1911. II. 1523) entsteht aus Benzoylcyanid, Bzl. und  $\text{AlCl}_3$ , entweder Triphenylacetonitril oder infolge einer eigenartigen Wasserabspaltung, bezw. Umlagerung 9-Cyanfluoren. Da hierbei als Zwischenprod. das Nitril der Benzilsäure angenommen wurde, das selbst nicht bekannt ist, auch durch eine Mischung von Benzophenon und HCN nicht ersetzt werden kann, so war das Verhalten der Benzilsäure gegen Bzl. und  $\text{AlCl}_3$  zu untersuchen. Es hat sich nun gezeigt, daß bei dieser Rk. in guter Ausbeute die *Diphenylenessigsäure (Fluoren-9-carbonsäure)* entsteht. Das Bzl. dient hierbei nur als Lösungsmittel und kann durch Schwefelkohlenstoff ersetzt werden. — Diphenylchloroessigsäure kann bei dieser Rk. nicht entstehen, da diese S. mit Bzl. und  $\text{AlCl}_3$  nach BISTRZYCKI und HERBST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 145; C. 1903. I. 465) in Triphenylessigsäure übergeht. Daß die Triphenylmethanderivate unter den angewandten Bedingungen der  $\text{AlCl}_3$ -Wrkg. sich nicht in Fluorenderivate umwandeln lassen, wurde früher am Triphenylacetonitril gezeigt. Auch Triphenylcarbinol wird weder durch  $\text{AlCl}_3$  allein, noch durch Bzl. +  $\text{AlCl}_3$  verändert. Diphenylessigsäure reagiert nicht mit  $\text{AlCl}_3$ , und Diphenylcarbinol gibt damit verschiedene, dem Fluoren fernstehende Prodd., darunter auch Triphenylcarbinol.

*Fluoren-9-carbonsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Beim Eintragen von  $\text{AlCl}_3$  in eine w. Bzl.-Lsg. von Benzilsäure. Nadeln aus Bzl. oder Bzl. + PAe.; Schmelz- und Zersetzungspunkt 222—225°; die Zers. beginnt schon bei 90—110°; die reine S. färbt konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht oder nur sehr schwach gelblich. — *Amid.* Man führt die S. mittels Thionylchlorid in das Chlorid über und setzt dieses in Bzl. mit  $\text{NH}_3$  um. Nadeln aus Bzl., F. gegen 250°; gibt beim Erhitzen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  das 9-Cyanfluoren. — Bei der Einw. von Bzl. und  $\text{AlCl}_3$  auf Benzoylameisensäure wird gleichfalls Fluorencarbonsäure erhalten, da primär Benzilsäure entsteht. Auch aus Benzoylameisensäureäthylester, Bzl. und  $\text{AlCl}_3$ , entsteht Fluorencarbonsäure. Dagegen bilden sich mit Phenylmagnesiumbromid in Ä. *Benzilsäureäthylester* bei Anwendung äquimolekularer Mengen, und *Benzpinakon* bei Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid. — *p-Methylfluorencarbonsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Aus Benzoylameisensäure, Toluol und  $\text{AlCl}_3$ . Krystalle aus Bzl. + PAe., F. gegen 210° (Zers.). Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk das *p-Methylfluoren* (Blättchen aus A., F. 88°). — Bei der Einw. von Bzl. und  $\text{AlCl}_3$  auf die Fluorenoxycarbonsäure (Diphenylglykolsäure) entsteht neben 9-Phenylfluoren die *9-Phenylfluorencarbonsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Nadeln aus A. + W., F. gegen 183°. Geht beim Kochen mit Barytwasser oder Sodalsg. in das 9-Phenylfluoren über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1793—96. 7/6. [19/5.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

**Ernst Terres, Über 1,2-Diaminoanthrachinon und eine davon ausgehende Synthese des Indanthrens.** Hauptzweck der Arbeit war, festzustellen, ob durch Einw. von 1,2-Anthrachinon auf 1,2-Diaminoanthrachinon eine Vorstufe des *Indanthrens* (trans-bisangulares N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin) erhalten werden könne. Da beim Nitrieren der Urethane des 1- u. 2-Aminoanthrachinons nach DRP. 170 562 (C. 1906. II. 80) stets 2 isomere Mononitrokörper entstehen und möglicherweise bei der Trennung dieser Isomeren oder ihrer Verseifungsprodd. kleine Mengen des Nebenprod. in den gereinigten Fraktionen zurückbleiben können, stellte Vf. das *1,2-Diaminoanthrachinon* IV. aus 2-Methyl-1-nitroanthrachinon I. über 1-Nitroanthra-

chinon-2-carbonsäure II., deren Amid und 2-Amino-1-nitroanthrachinon III. dar. Die Durchführung dieser Reaktionsfolge bereitete zwischen den Stufen I. u. II. wegen der Widerstandsfähigkeit o-nitrierter Alkylbenzole gegen Oxydationsmittel, sowie zwischen II. u. III. wegen der ziemlich großen Beständigkeit des o-nitrierten Säureamids gegen  $\text{Br} + \text{KOH}$  Schwierigkeiten, so daß die schließliche Ausbeute an 1,2-Diaminoanthrachinon dürftig war. Bei der Einw. von 1,2-Anthrachinon auf IV. entsteht, vielleicht neben dem cis-bisangularen Azin, das trans-bisangulare Anthroanthrachinonazin V.; dieses liefert bei der Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  trans-bisangulares Anthrachinonazin, letzteres bei der Reduktion durch sd. Chinolin Indanthren. — 1,2-Diaminoanthrachinon liefert auch mit Oxalsäurediäthylester, Benzil, 1,2-Naphthochinon und Phenanthrenchinon angulare Azine; diese geben mit Ausnahme des Azins aus Oxalester blaue Kùpensalze, im Gegensatz zu den linearen Azinen aus 2,3-Diaminoanthrachinon, die braune Reduktionsprodd. liefern (vgl. SCHOLL, EBERLE, TRITSCH, Monatshefte f. Chemie 32. 1043; C. 1912. I. 663). — Bei der Einw. von Kaliumkupfercyanür auf 2-Methylantrachinonyl-1-diazoniumsulfat (zwecks Darst. des 2-Methyl-1-cyananthrachinons) wurden beträchtliche Mengen von 2-Methylantrachinon erhalten; Kaliumkupfercyanür vermag also auf *Diazoniumverbindungen* u. a. reduzierend zu wirken.



Experimenteller Teil. I. 1,2-Diaminoanthrachinon aus 2-Methyl-1-nitroanthrachinon. Bei der Oxydation von 2-Methyl-1-nitroanthrachinon (I.) mit  $\text{KMnO}_4$  in neutraler oder alkal. Lsg. oder  $\text{CrO}_3$  in Eg. lassen sich die Aus-

beuten an 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure nicht über 10% der Theorie steigern; verd.  $\text{HNO}_3$  ergibt beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen Ausbeuten bis zu 30%. Am besten erfolgt die Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in konz.  $\text{HNO}_3$ . — 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_6\text{N} = \text{II}$ ., Krystalle (aus ca. 40 Tln. sd. Eg.), F. 283°; (unkorr.); fast unl. in Ä. und Lg., ll. in h. Aceton. — 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , aus II. mit Natriumsulfidlg. auf dem Wasserbad; braunrote Nadeln (aus 30 Tln. sd. Nitrobenzol), F. 286° (unkorr.). — 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäurechlorid, aus der S. mit  $\text{PCl}_5$  in sd. Bzl., gelbe Nadelchen; gibt in benzolischer Suspension mit k., alkoh.  $\text{NH}_3$  1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäureamid,  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ ; gelbe Blätter oder fast farblose Prismen (aus sd. Eg.), F. 299—301° (unkorr.), wl. oder unl. in den niedrig sd. Mitteln, zll. in sd. Eg. Sehr beständig gegen sd.  $\text{NaOH}$ ; durch sd. Anilin wird unter B. einer dunkelvioletten Lsg. die Nitrogruppe angegriffen. — Mit Ammoniumsulfidlg. entsteht 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ ; rote Nadelchen (aus sd. Nitrobenzol), F. 279—281° (unkorr.), swl. in tiefsd. Mitteln, zwl. in sd. Eg., zll. in sd. Nitrobenzol. — Gibt, aus sd. Eisessiglg. durch Eingießen in viel W. in feinsten Verteilung gefällt u. rasch von der Fl. getrennt, mit wss.  $\text{KOH}$  u. Br auf dem Wasserbad 2-Amino-1-nitroanthrachinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{III}$ .; Ausbeute ca. 60% der Theorie. Hellgrüne Blättchen (aus ca. 100 Tln. sd. Eg. oder 20 Tln. sd. Nitrobenzol), F. 266—267° (unkorr.), zll. in sd. Aceton, ll. in k. Pyridin und Chinolin, gelb in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — 1,2-Diaminoanthrachinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{IV}$ ., aus III. mit Ammoniumsulfidlg. auf dem Wasserbad (5 Stdn.); anscheinend rhomboedrische Tafeln von grünmetallischem Oberflächenglanz und violettstichig rotem Strich (aus Nitrobenzol), F. 297—298°; ll. in h. Nitrobenzol mit roter Farbe, schwerer in Eg. und Aceton; gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gelbbraune Lsg., mit konz.  $\text{HCl}$  ein unl. gelbbraunes Hydrochlorid, mit w., alkal. Natriumhydrosulfit eine rotbraune Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle schwach violettstichig rosa angefärbt wird.

II. Indanthren aus 1,2-Diaminoanthrachinon. Bei 20 Min. langem Kochen einer Eisessiglg. von 1,2-Diaminoanthrachinon mit 1,2-Anthrachinon erhält man *trans-bisangulares* 1,2-Anthrazinoanthrachinon (*trans-bisangulares Anthroanthrachinonazin*),  $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{V}$ .; krystallinisch (aus sd. Chinolin), unl. bis swl. in tiefsd. Mitteln, zll. in h. Pyridin, ll. in sd. Nitrobenzol und Chinolin, dunkelgrün in k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daraus durch W. als dunkelblaues Sulfat gefällt; wl. in k., konz.  $\text{HNO}_3$  mit stark blautichig grüner Farbe, die in der Wärme über Blau und Blauviolett in Weinrot übergeht. Mit alkal. Hydrosulfit entsteht ein unl. grünblaues Kúpensalz. — Verb. V. enthält möglicherweise das *cis-bisangulare* Isomere beigemischt. — Das Anthroanthrachinonazin V. wird durch Aufkochen mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in verd. schwefelsaurer Lsg. oxydiert, u. die in dem Nd. zum Teil noch als Sulfat vorhandene, durch Sodalsg. völlig in Freiheit gesetzte Base durch 3-stdg. Kochen mit Chinolin reduziert; beim Erkalten scheidet sich *Indanthren* in den charakteristischen kupferglänzenden, mkr., wimperförmig gebogenen Nadeln aus; Ausbeute minimal.

III. Einige weitere Azine aus 1,2-Diaminoanthrachinon. *Pz*- (oder  $\alpha, \beta$ -) *Diäthoxy-1,2-pyrazinoanthrachinon* (*angulares Pz*- oder  $\alpha, \beta$ -*Diäthoxyanthrachinoxalinchinon*) = VI, aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Oxalsäurediäthylester in sd. Eg.; Ausbeute nahezu theoretisch. Rote Nadeln (aus Eg. oder Nitrobenzol), F. 276—277° (unkorr.), hellgelb l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durch W. wieder gefällt; gibt mit alkal. Hydrosulfit eine rote Küpe, die nur sehr geringe Verwandtschaft zur Pflanzenfaser zeigt. — *Pz*- oder  $\alpha, \beta$ -*Diphenyl-1,2-pyrazinoanthrachinon* (*angulares Pz*- oder  $\alpha, \beta$ -*Diphenylanthrachinoxalinchinon*),  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{VII}$ , aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Benzil in sd. Eg. ( $\frac{1}{2}$  Stde.); gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 282—283° (unkorr.), ll. in h. Nitrobenzol in Xylol, schwerer in Eg., dunkelbraunrot in konz.

$H_2SO_4$ , gibt mit alkal. Hydrosulfit ein schwarzblaues, unl. Kùpensalz. — *Bisangulares 1,2-Naphthazinoanthrachinon* (*bisangulares Naphthoanthrachinonazin*),  $C_{24}H_{12}O_2N_2$  = VIII oder IX, aus 1,2-Diaminoanthrachinon und Naphthochinon in sd. Eg. ( $\frac{1}{2}$  Stde.); braune, mkr. Nadeln (aus Nitrobenzol oder Chinolin), blaustichig carminrot l. in konz.  $H_2SO_4$ , daraus durch W. wieder gefällt; gibt mit alkal. Hydrosulfit ein unl. Kùpensalz in rötlichblauen Flocken. — *1,2-(9',10')-Phenanthrazinoanthrachinon* (*9',10'-Phenanthro-1,2-anthrachinonazin*),  $C_{26}H_{14}O_2N_2$  = X, aus 1,2-Diaminoanthrachinon u. Phenanthrechinon in sd. Eg. (20 Min.); goldgelbe Kryställchen (aus h. Chinolin), bei  $335^\circ$  noch nicht geschm., ll. in h. Nitrobenzol, Pyridin und Chinolin, violettrot in konz.  $H_2SO_4$ , daraus durch W. wieder gefällt. Gibt mit alkal. Hydrosulfit ein dunkelgrünblaues, unl. Kùpensalz.

Anhang. Beim Eintragen einer durch Diazotieren von 10 g 2-Methyl-1-aminoanthrachinon in konz.  $H_2SO_4$  mit festem  $NaNO_2$  u. Eingießen in k. W. erhaltenen Lsg. von 2-Methylanthrachinonyl-1-diazoniumsulfat in eine Kaliumkupfercyanürslg. und  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen am nächsten Tage wurden neben 2-Methylanthrachinon-1-carbonsäurenitril 7 g 2-Methylanthrachinon,  $C_{16}H_{10}O_3$ , erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1634—47. [3/4]. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

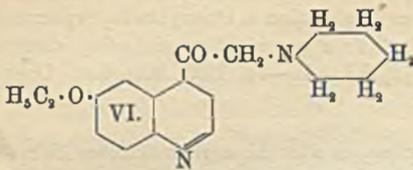
Em. Bourquelot und M. Bridel, *Synthese der Alkylglucoside mit Hilfe von Emulsin und Umkehrbarkeit der Enzymwirkungen*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences 1912. I. 88. 1786; II. 34. 122. 606. 1029. 1283. 1458. 1729.) Nachzutragen ist folgendes. *Arbutin* wird durch Emulsin in alkoh. Lsg. in der gleichen Weise hydrolysiert, wie das *Salicin*. In Ggw. von pulverförmigem Emulsin ist die Hydrolyse hier eine weniger weitgehende, wie bei den anderen Glucosiden, auch kommt sie hier rascher zum Stillstand, als dort. — Das reine  $\beta$ -Propylglucosid ist nicht hygroskopisch; F.  $103^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D = -38^\circ 68$  (in W., c = 2,0680). —  $\beta$ -Isopropylglucosid, aus 85 g Isopropylalkohol, 15 g W., 1 g Glucose und 0,5 g Emulsin, schwach hygroskopische, geruchlose, bitter schmeckende Nadeln aus Essigester, F.  $122-123^\circ$ , ll. in W. u. A., weniger in Essigester,  $[\alpha]_D = -36^\circ 29$  (c = 2,0666), reduziert FEHLINGSche Lsg. schwach. Das nicht reduzierende Glucosid würde ein  $[\alpha]_D$  von  $-38^\circ 7$  besitzen. Wird in wss. Lsg. durch Emulsin rasch hydrolysiert. —  $\beta$ -Butylglucosid ist in reinem Zustande nicht hygroskopisch. —  $\beta$ -Isobutylglucosid, F.  $113,5^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D = -39^\circ 18$  (c = 2,1693). —  $\beta$ -Isoamylglucosid, aus 95% ig. Isoamylalkohol u. Glucose in Ggw. von Emulsin, anfangs bei  $17-20^\circ$ , später bei  $33^\circ$ , nicht hygroskopische, geruchlose Nadeln von unangenehm bitterem Geschmack, F.  $99-100^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -36^\circ 40$  (c = 2,1973), reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird in wss. Lsg. durch Emulsin rasch gespalten. —  $\beta$ -Allylglucosid ist in reinem Zustande nicht hygroskopisch,  $[\alpha]_D = -42^\circ 18$  (c = 1,9946). —  $\beta$ -Benzylglucosid,  $[\alpha]_D = -53^\circ 69$  (c = 1,255), reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 145—218. Juni.) DÜSTERBEHN.

E. Mohr, *Fortschritte der organischen Chemie*. Besprechung der neueren Forschungen über Indigo, Thioindigo u. einige andere wichtige Gebiete. (Chem.-Ztg. 37. 549—50. 6/5.; 562—64. 8/5. u. 590—91. 15/5.) JUNG.

G. Rohde und M. Tenzer, *Über ein Kondensationsprodukt aus Phenylindandion und Phenylmethylpyrazolon-1,3,5*. (Vorläufige Mitteilung.) Zur Aufklärung der kürzlich (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 119; C. 1913. I. 936) beschriebenen Verb. aus Phthalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon, haben die Vff. versucht, eine analoge Verb. durch Kondensation von Benzalphthalid und Phenylmethylpyrazolon darzustellen. Das hierbei entstehende Prod. hat aber nicht, wie das Kondensationsprod. aus Phthalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon, den Charakter einer



durch Reduktion gewonnene *Cincholoiponester* (IV.) wirkt geradezu strychninartig. Wahrscheinlich ist die gemeinsame Ursache der Vergiftungserscheinungen der



isomeren Alkaloide — Chinin, Cinchonin einerseits, Toxine andererseits — in der B. des endständigen Piperidinrestes zu suchen. Die spezifische Wrkg. des Chinins ist nicht durch die Anwesenheit eines Piperidin- oder Chinuclidinkernes im Molekül bedingt; sie entspricht vielmehr der eines 4-( $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -dialkylaminoalkyl)-6-methoxychinolins

(V.). Verbb. von diesem Typus werden erhalten, wenn man die Halogenmethyl-6-äthoxychinolyl-4-ketone, die man durch Einw. von Cl oder Br auf das Methyl-6-äthoxychinolyl-4-keton erhält, mit sekundären Aminen, wie Dimethylamin, Piperidin etc., zu den entsprechenden Aminoketonen, z. B.  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ , kombiniert, u. letztere nach PAL-SKITA zu den Carbinolen, z. B.  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5N \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ , reduziert. Diese sind kräftige Fiebermittel, wenig giftig für Mensch und Tier, stark gegen Infusorien, Paramaecium etc.

I. Isomerisation des Cinchonins in Cinchonicin (Cinchotoxin). Mit Max Huber und A. Stettbacher. Das *Cinchotoxin* entsteht beim Kochen des Cinchoninchlorhydrats mit verd. HCl (1:1000). — *Pikrat des Phenylhydrazons*,  $C_{23}H_{26}N_4 + 2C_6H_5O_7N_8$ . Rote Nadeln aus Eg., wird bei ca. 200° schwarz und schm. unter Zers.

II. Über Merochinen und Cincholoipon. Mit Otto Zeller und Max Huber. Das *Merochinen* wird nach den Angaben KÖNIGS und seiner Schüler aus Chinen oder Cinchen mittels 25%ig. Phosphorsäure bei 180° erhalten. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit scheidet sich das *p*-Methoxyepidinphosphat (Krystalle aus W., F. 208—210°) aus. Aus den Mutterlaugen gewinnt man das Merochinen durch Fällen mit Phosphorwolframsäure. — *Merochinen*. Nadeln aus A. + Ä., F. 222°. — *Salzsaure Merochinenäthylester* (III.). Aus dem Merochinen mittels 5%ig., alkoh. HCl. Krystalle aus absol. A., F. 165°. Intravenöse Injektionen an Kaninchen üben keine Wrkg. auf den Blutdruck aus; in kleinen Dosen wird das Herz tonifiziert; größere Dosen erzeugen Krämpfe. — *Cincholoiponester* (IV.). Aus dem Merochinenäthylester u. H in Ggw. von Palladiumchlorür. Fl., Kp.<sub>14</sub> 140°. — *HCl-Salz*. Nadeln aus A., F. 158°;  $[\alpha]_D^{22} = +5,71^\circ$  (in 8,29%ig. Lsg.). — *N-Methylcincholoiponäthylester*,  $C_{12}H_{23}O_2N$ . Aus dem Cincholoiponester und  $CH_3J$  in Ä. Öl, Kp.<sub>21</sub> 139°. — HJ-Salz. Nadeln.

III. Über synthetische, den Chinaalkaloiden nahe verwandte Basen. Mit Aug. Poll und Heinrich Peyer. *Brommethyl-6-äthoxychinolyl-4-keton*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5N \cdot CO \cdot CH_2Br$ . Beim Einblasen von Bromdampf in eine 50—60° warme Lsg. von Methyl-6-äthoxychinolyl-4-keton in 48,5%ig. HBr oder beim Eintragen einer konz., wss. Lsg. von 5 Tln. KBr und 1 Tl.  $KBrO_3$  in die bromwasserstoffsäure Lsg. Gelbe Nadeln aus Ä., schm. bei 99—100° unter Zers., beim langsamen Erhitzen bei 104—105°. —  $C_{11}H_{13}O_2NBr \cdot HBr$ . Gelbe Krystalle, F. 207°; wl. in k. W., l. in A. — *HCl-Salz*. Gelbe Nadeln, F. 190°. — *Piperidinomethyl-6-äthoxychinolyl-4-keton* (VI.). Aus dem bromwasserstoffsäuren Brommethyl-6-äthoxychinolylketon und Piperidin in Bzl. bei 5°. Gelbe Blättchen aus A., F. 158°. Ruft auf der Zunge ein brennendes Gefühl hervor; ist ziemlich giftig; wirkt in kleinen Dosen stark gefäßkontrahierend und narkotisch; starke Pupillenerweiterung. —  $C_{18}H_{21}O_2N_2 \cdot HBr$ . Nadeln, schm. bei ca. 189—190°; zwl. in W. und A. mit gelber Farbe und neutraler Rk. — *Diäthylaminomethyl-6-äthoxychinolyl-4-keton*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aus dem bromierten Keton und Diäthylamin in Ä. Gelbes Krystalpulver, F. 131°. — *Monobromhydrat*. Nadeln. — *Dibromhydrat*.

Gelbe Krystalle aus absol. A., F. 193—194°. — *Dimethylaminomethyl-6-äthoxychinolyl-4-eton*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . Mittels Dimethylamin in Bzl.-Lsg. Gelbe Säulen aus A., F. 132°. — *HBr-Salz*. F. 130—140° (Zers.). —  $\beta$ -*Piperidino- $\alpha$ -oxy-6-äthoxychinolyl-4-äthan*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5N \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ . Beim Schütteln des Monobromhydrats des Piperidinomethyl-6-äthoxychinolyl-4-ketons in HBr mit kolloidaler Palladiumlsg. und Wasserstoff. Nadeln und Platten aus PAe., F. 85°; ll. in A. u. Bzl., wl. in W.; die schwefelsaure Lsg. fluoresciert hellblau und gibt mit Chlorwasser und  $NH_3$  eine smaragdgrüne Färbung. Bildet monoacide, neutral reagierende und diacide, sauer reagierende Salze. Schmeckt bitter. —  $\beta$ -*Diäthylamino- $\alpha$ -oxy-6-äthoxychinolyl-4-äthan*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5N \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot N(C_2H_5)_2$ . Aus dem entsprechenden Aminoketon in Essigsäure mittels Zinkstaub. Langsam krystallisierendes Öl. —  $C_{17}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HCl$ . Nadeln aus absol. A., F. ca. 171°; ll. in W. — Die Lsg. des Aminoalkohols schmeckt bitter und fluoresciert auf Zusatz von  $H_2SO_4$  stark blau. Bei der Reduktion nach PAAL-SKITA entstehen geringe Mengen eines bei 165—166° schm. Nebenprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1823—37. 7/6. [5/5.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**H. Beaufour**, *Über das  $\omega$ -Methoxymethylephedrin*. *Pharmakodynamische Untersuchung*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 349; C. 1913. I. 1968.) Das Chlorhydrat des  $\omega$ -Methoxymethylephedrins wirkt bei weißen Mäusen bei subcutaner Injektion in Mengen von etwas über 1,33 g pro kg Körpergewicht tödlich. Der Tod erfolgt durch Stillstand der Atmungstätigkeit. Bei dem Froschherz in situ ruft die Verb. eine fortschreitende Verlangsamung der Herzschläge und endlich Stillstand in der Diastole hervor. Die Blutzirkulation und die Atmung wurde beim Hund durch kleine Mengen des genannten Salzes nicht erheblich gestört. — Das Chlorhydrat des Benzoylderivates des  $\omega$ -Methoxymethylephedrins wirkt bei Einspritzung in den Lymphsack des Frosches total anästhesierend, und zwar tritt anscheinend eine Anästhesie des Zentralnervensystems ein. Auf die Schleimhaut wirkt das Benzoylderivat gleichfalls anästhesierend. (Bull. de Sciences Pharmacol. 20. 263—71. Mai. Hospital Boucicaud. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

**J. Troeger und W. Beck**, *Beiträge zur Erforschung der Angosturaalkaloide. Abbauversuche des Cusparins*. (Vgl. TROEGER und KROSEBERG, Arch. der Pharm. 250. 494; C. 1912. II. 1828.) Die von BECKURTS und NEHRING aufgestellte Cusparinformel  $C_{20}H_{19}O_3N$  hat sich als unrichtig erwiesen; sie ist durch die ältere Formel von KÖRNER u. BOEHRINGER:  $C_{16}H_{17}O_3N$  zu ersetzen. *Cusparin* bildet nicht nur mit Mineralsäuren, sondern auch mit organischen SS., die Essigsäure ausgenommen, gut krystallisierende Salze, die aber nicht farblos, sondern schwach gelb gefärbt sind. Beim Erhitzen über ihren F. gehen diese Cusparinsalze in das früher bereits von BECKURTS u. FRERIGHS beschriebene *Pyrocusparin* über, welches auf diese Weise in guter Ausbeute erhalten werden kann. Das *Pyrocusparin*,  $C_{18}H_{15}O_3N$ , enthält keine Methoxylgruppe mehr; auch scheint bei seiner B. eine molekulare Umlagerung eingetreten zu sein, da es in wss. Natronlauge nach erfolgter Abscheidung nicht mehr l. ist. Die Einw. von verd.  $HNO_3$  führt beim Cusparin unter gewissen Versuchsbedingungen über das von TROEGER und O. MÜLLER (Arch. der Pharm. 248. 1; C. 1910. 1263) erwähnte Nitroprod.  $C_{17}H_{14}O_3N(NO_2)$ , zu einer wasserhaltigen *Oxychinolincarbonsäure*,  $C_{10}H_7O_3N + H_2O$ , die bei 140° ein Mol. W. und beim Schmelzen  $CO_2$  verliert, und bei der Zinkstaubdest. u. a. Chinolin liefert. — Entgegen den Angaben von BECKURTS entsteht bei der Einw. von  $AgOH$  oder  $KOH$  auf Cusparinjodmethylat kein *Methylcusparin*, sondern unter Abspaltung von Jodmethyl ein *Isomeres des Cusparins*,  $C_{16}H_{17}O_3N$ , vom F. 194°. Dasselbe Prod.

erhält man auch, wenn man Cusparinjodäthylat oder -propylat der Einw. von KOH unterwirft.

Experimenteller Teil. Das zu der vorliegenden Arbeit benutzte Cusparin stammte aus dem von TROEGER u. KROSEBERG (l. c.) verarbeiteten Angosturarindenextrakt. Das Cusparin scheint trimorph zu sein; beim langsamen Verdunsten einer Ligroinmutterlauge schied sich das Alkaloid einmal zufällig in schönen, langen Nadeln von strohgelber Farbe, F. 91—92°, ab. — Das in dem erwähnten Angosturarindenextrakt in minimaler Menge (auf 460 g krystallisierte Alkaloide nur 0,3 g) enthaltene *Gallipoidin*,  $C_{10}H_{15}O_4N$ , bildet weiße Krystalle vom F. 233°, deren alkoh. Lsg., wenn das Alkaloid völlig rein ist, nicht fluoresciert; es enthält anscheinend eine Methoxylgruppe. — Aus dem von TROEGER und MÜLLER s. Z. verarbeiteten Extrakt ist nachträglich ein weiteres *Alkaloid* in einer Menge von 0,4 g isoliert worden, welches in Form eines aus mikr. rhombischen Krystallen bestehenden, sandigen, schwefelgelben Pulvers, F. 186°, erhalten werden konnte. Die Zus. dieses neuen Alkaloids, welches ein swl. Oxalat bildet, entspricht vielleicht der Formel  $C_{10}H_{13}O_2N$ .

Cusparinoxalat,  $C_{19}H_{17}O_3N \cdot C_2H_2O_4 \cdot 1,5H_2O$ , schwefelgelbe Nadeln, die je nach der Art des Erhitzens zwischen 140 u. 150° schm. — Cusparinsuccinat,  $(C_{19}H_{17}O_3N)_2 \cdot C_4H_6O_4 \cdot 4,5H_2O$ , aus Cusparin und Bernsteinsäure in Ggw. von W., grünlichgelbe Nadeln, F. 80°, wird als fast weißes, wasserfreies Salz vom F. 113° (nach vorherigem Sintern bei 106°) erhalten, wenn man eine alkoh. Cusparinlsg. mit wss. Bernsteinsäurelsg. mischt u. das Ganze bis zur Lsg. erhitzt. — Cusparinmalat,  $C_{19}H_{17}O_3N \cdot C_4H_6O_5$ , derbe, primatische, in W. ll. Krystalle, sintern bei 149°, schm. bei 152°. — Cusparintartrat,  $C_{19}H_{17}O_3N \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$ , gelbe, mkr. Nadeln aus W., sintern bei 159°, schm. bei 161—162°. — Cusparincitrat,  $C_{19}H_{17}O_3N \cdot C_6H_8O_7$ , schwefelgelbe, prismatische Nadeln, sintern bei 170,5°, schm. bei 174° unter Schäumen. — Das durch Erhitzen dieser Salze über ihren F. erhältliche *Pyrocusparin*,  $C_{18}H_{15}O_3N$ , weiße Nadeln aus A., F. 255°, besitzt nur schwach sauren Charakter, löst sich in wss. Natronlauge nur dann, wenn es der Lauge in geringer Menge gegenübersteht, ist in alkoh. Kalilauge dagegen all., doch wird die in der alkoh. Lsg. gel. Alkali-verb. durch Zusatz von W. hydrolytisch gespalten.  $C_{18}H_{15}O_3N \cdot HCl$ , weiße Nadeln, sintern bei 200°, schm. bei 207°.  $(C_{18}H_{15}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , rotgelbe Nadeln, schm. unscharf oberhalb 150° unter Zers.; der von TROEGER und MÜLLER angegebene F. 176° konnte nicht beobachtet werden.

*Jodmethylat des Cusparins*,  $C_{19}H_{17}O_3N \cdot CH_3J$ , durch 8stündiges Erhitzen von 3 g Cusparin mit 60 Tropfen  $CH_3J$  u. 20 Tropfen  $CH_3OH$  im Rohr auf 100°, gelbe Prismen aus A., sintern bei 176°, schm. bei 190°. — *Cusparinjodäthylat*,  $C_{19}H_{17}O_3N \cdot C_2H_5J$ , gelbe bis gelbbraune, derbe, primatische Krystalle aus A., sintern bei 200°, schm. bei 206°, bisweilen auch bei 208 und 212°. — *Cusparin-n.-jodpropylat*,  $C_{19}H_{17}O_3N \cdot C_3H_7J$ , eigelbe Prismen aus W., sintern bei 178°, schm. bei 187° unter Zers.

Der Abbau des Cusparins zur Oxychinolin-carbonsäure mittels verd.  $HNO_3$  über das Nitroderivat  $C_{17}H_{14}O_4N_2 + H_2O$  gelingt am besten, wenn man 3 g Cusparin mit 1 l verd.  $HNO_3$ , D. 1,075, ca. 10 Tage lang (90—100 Stdn.) auf dem sd. Wasserbade erhitzt, bis weder beim Erkalten der Probe, noch beim Verdünnen derselben mit W. und Alkalisieren mit Soda ein Nd. entsteht. *Oxychinolin-carbonsäure*,  $C_{10}H_7O_2N \cdot H_2O$ , weiße oder gelblichweiße Krystalle aus W., F. schwankt nach der Art des Erhitzens zwischen 267 und 272°, swl. in W.  $C_{10}H_7O_2NAg$ , weißer, krystallinischer Nd. Das Pt-Salz des aus dieser S. beim Erhitzen auf ca. 300° entstehenden *Oxychinolins*,  $(C_9H_6ON \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , bildet gelbrote Krystalle, die bei 210° sintern, u. sich bei 220° zers.

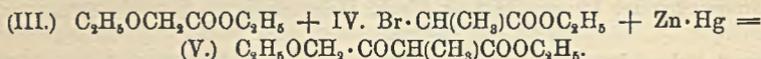
*Isomeres des Cusparins*,  $C_{19}H_{17}O_3N$ , weiße, prismatische Nadeln, aus A. oder

Bzl., F. 194°.  $(C_{10}H_{17}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , aus mkr. Nadeln bestehendes, schwach eigelb gefärbtes Pulver, F. unscharf oberhalb 185°. Erhitzt man das Isomere vom F. 194° in Eg.-Lsg. mit rauchender  $HNO_3$  in der gleichen Weise, wie dies TROEGER u. RUNNE beim Cusparin selbst getan haben, so erhält man ohne  $CO_2$ -Abspaltung die Nitroverb.  $C_{10}H_{16}O_3N_2$ , schwefelgelbe Krystalle aus A., F. 234 bis 235°. — Anhang. Das zu der vorstehenden Unters. benutzte Cusparin war opt.-inakt. — Weder im Cusparin, noch im Pyrocusparin, noch im Nitroderivat  $C_{17}H_{14}O_4N_2$ , ließ sich die Ggw. einer freien OH-Gruppe nachweisen. Auch die Ggw. einer Ketogruppe im Cusparin war nicht zu beweisen. (Arch. der Pharm. 251. 246—90. 11/6. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Tech. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

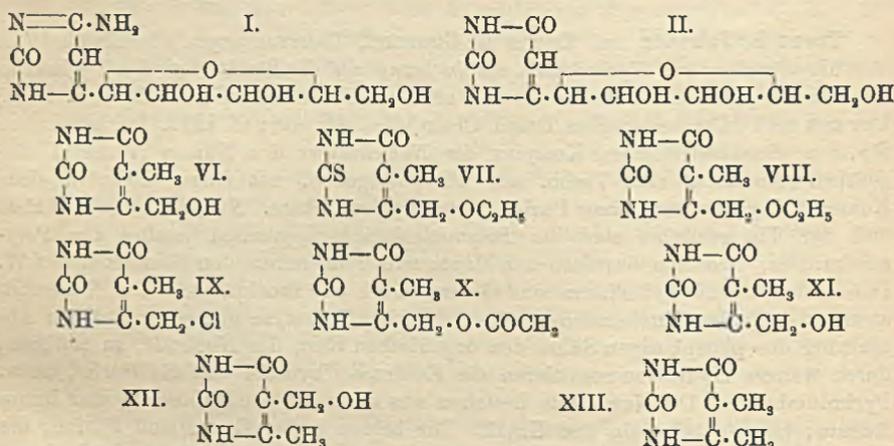
Ernst Schmidt, *Über das Ephedrin*. Wenn in dem Ephedrin und Pseudoephedrin,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$ , die Asymmetrie nur allein an die Ggw. der Gruppe CHOH geknüpft wäre, so müßte durch Ersatz der OH-Gruppe durch H eine opt.-inakt. Base,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$ , resultieren. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr erwies sich diese Base als rechtsdrehend,  $[\alpha]_D = +19,14^\circ$ . Diese Base kann demnach die Asymmetrie nur der Ggw. der Gruppe  $CH(NH \cdot CH_3)$  verdanken. Durch die optische Aktivität derselben ist zugleich ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß die Gruppe  $NH \cdot CH_3$  nicht endständig in der Seitenkette  $C_2H_5$  eingefügt sein kann. Die Base  $C_{10}H_{15}N$  gewann Vf. dadurch, daß er  $PBr_5$  auf Ephedrinhydrochlorid einwirken ließ, u. das in Blättchen krystallisierende Bromid,  $C_{10}H_{14}NBr \cdot HBr$ , durch Zn und HCl reduzierte. Die Gruppe CHOH scheint für die Asymmetrie des Ephedrins indessen auch von einer gewissen Bedeutung zu sein, denn bei der Einw. von wss.  $AgNO_3$ -Lsg. auf das erwähnte Bromid wurde nicht Ephedrin regeneriert, sondern glatt *Pseudoephedrin* gebildet. (Arch. der Pharm. 251. 320. 11/6. Marburg.) DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson und Lewis L. Chernoff, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 62. *Synthese von Pyrimidinen die in bezug auf die Struktur zu den Pyrimidinnucleosiden gehören*. (Teil 61: Journ. of Biol. Chem. 14. 307; C. 1913. I. 2158.) LEVENE und Mitarbeiter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 608; C. 1912. I. 1383) haben für den charakteristischen Komplex der Nucleinsäure den Namen *Nucleotid* eingeführt. Nucleotid sind Verbb. aus phosphoriger S. mit einem Komplex eines Kohlenstoffhydrats und einer Purin-, bezw. Pyrimidinbase. Nucleinsäuren aus Hefe und der Thymusdrüse sind als *Polynucleotide* anzusprechen analog den Polysaccharosen, dieselben bestehen aus Mononucleotiden minus den Elementen des W. Die einfachsten Nucleinsäuren sind Geranylsäure und Inosinsäure. Die Nucleotidstruktur ist allen Nucleinsäuren eigen. Durch Hydrolyse gelingt es, durch Abspaltung der phosphorigen Säure den organischen Rest, das *Nucleotid*, zu isolieren, durch weitere Hydrolyse resultieren die Kohlenstoffhydrate und die Purin-, bezw. Pyrimidinbasen. Die Nucleotide bestehen aus einer Pentose (Ribose) u. den Basen Adenin, Guanin, Cytosin und Uracil. Die beiden ersten Basen sind Purine, die beiden letzten Pyrimidin. Diese beiden Nucleotidarten unterscheiden sich durch ihr verschiedenes Verhalten bei der Hydrolyse. Die Purinnucleotide werden durch verd. SS. leicht hydrolysiert, die Pyrimidinnucleotide dagegen erst durch etwas konzentriertere SS. bei 120—130°. Die Vf. kommen auf Grund der im experimentellen Teil besprochenen Verbb. zur Annahme, daß die Verb. der Pentose und der Base an der Stellung 4 des Zuckers erfolgt, u. zwar, daß zwei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Es sind demnach für die beiden Pyrimidinnucleotide Cytidin (I.) und Uridin (II.) folgende Formeln aufzustellen. Nicht veröffentlichte experimentelle Resultate der Vf. sprechen gegen eine Verkettung der Base mit der Pentose durch N und C. Ein Pyrimidinnucleotid ist daher einfach als ein

Additionsprod. eines Pyrimidins und eines Zuckers anzusprechen. Bei der Hydrolyse eines Nucleotids kann einmal der Zucker glatt abgespalten werden, es kann jedoch durch Aufspaltung des Furanringes die B. eines Glucosids eintreten. Könnte systematisch eine CHOH-Gruppe aus dem Nucleotid entfernt werden, so kann man, vom Pentosid ausgehend, über das Tetrosid, Triosid und Diosid zum einfachsten Nucleosid gelangen. In einer anderen Arbeit hat JOHNSON (S. 242) nachgewiesen, daß  $\beta$ -Ketonsäureester mit Hilfe der REFORMATSKIschen Rk. gebildet werden können. Durch Kondensation von Äthyl- $\alpha$ -brompropionat (IV.) mit Äthyläthoxyacetat (III.) in Ggw. von Zinkamalгам erhält man  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -äthoxyacetoacetat (V.):



Durch Kondensation dieses Ketonsäureesters mit Thioharnstoff ist es gelungen, über eine Reihe von Zwischenprodd. das einfachste Nucleotid der Thymusdrüse zu synthetisieren (VI.). Die Synthese nimmt folgenden Verlauf: Der Ketonester (V.) wird mit Thioharnstoff u. Natriumäthylat in A. zu 2-Thio-4-äthoxymethyl-5,6-oxy-pyrimidin (VII.) kondensiert. Durch Entsulfurierung mittels Chloressigsäure erhält man das entsprechende Oxypyrimidin (VIII.). Durch Hydrolyse mit HCl erhält man unter Abspaltung der Äthylgruppe das zugehörige Chlormethylpyrimidin (IX.). Durch Behandeln mit Silberacetat erhält man das Acetat des 2,6-Dioxy-4-hydroxy-methyl-5-methylpyrimidins (X.), woraus durch Verseifung das gesuchte 2,6-Dioxy-4,5-dimethylpyrimidin (XI.) resultiert. Mit Ausnahme der B. des Ketonsäureesters sind die Reaktionsausbeuten äußerst gute. Das erhaltene Pyrimidin wird beim Erhitzen mit 10%ig.  $H_2SO_4$  für 3 Stdn. auf  $130^\circ$  nicht gespalten. Das isomere Pyrimidin von BEHREND und KIRCHER (XII.) wird glatt mit  $H_2SO_4$  in 4-Methyluracil und Formaldehyd gespalten (vgl. LIEBIGS Ann. 385. 293; C. 1912. I. 496).



Experimenteller Teil. Das Äthyläthoxyacetat,  $C_2H_5OCH_2COOC_2H_5$ , wird einmal durch Einw. von Natriumäthylat auf Äthylchloracetat hergestellt, u. ferner durch Umwandlung des Chlormethyläthyläthers in das zugehörige Nitril. Nach Verseifung des Nitrils wird in alkoh. Lsg. verestert. Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -äthoxyacetoacetat,  $C_8H_{10}O_4$  (V.). Äthyl- $\alpha$ -brompropionat wird mit Äthyläthoxyacetat mittels Zinkamalгам kondensiert. 84,4 g des  $\alpha$ -Brompropionats u. 56 g des Acetats werden mit 40,8 g frisch amalgamiertem Zink unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, nach Eintritt der äußerst lebhaften Rk. muß mit Eiswasser gekühlt werden. Nach dem Beenden der stürmischen Rk. wird auf dem Wasserbade für 12 Stdn. erwärmt.

Das Rk.-Prod. mit W. durchgeschüttelt und mit verd. HCl versetzt. Es resultiert ein durchsichtiges, rotes Öl, welches in Ä. aufgenommen und mehrfach mit NaOH durchgeschüttelt wird. Aus der alkal. Lsg. wird der  $\beta$ -Ketosäureester durch Ansäuern mit k., verd. HCl gewonnen. Kp.<sub>34</sub> 116°. Ausbeute: 7,5 g. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab die Zus.  $C_8H_{10}O_4$ . — *2-Thio-4-äthoxymethyl-5-methyl-6-oxypyrimidin*,  $C_8H_{12}O_2N_2S$  (VII.). Durch Kondensation von 7,4 g des Ketonesters mit 3,0 g Thioharnstoff in Ggw. von 1,8 g Na in absol. A. Die Rk. wird durch 4-stdg. Kochen auf dem Wasserbade vervollständig. Das Na-Salz des Thiopyrimidins fällt als braunes Pulver aus. Durch Ansäuern mit Eg. (k.) erhält man das Pyrimidin in krystallinischer Form. Aus A. hexagonale Tafeln. F. 191—192°; ll. in h. W. und h. A., wl. in k. A. — *2,6-Dioxy-4-äthoxymethyl-5-methylpyrimidin*,  $C_8H_{12}O_4N_2$  (VIII.). 1,3 g des vorstehenden Thiopyrimidins werden mit 1,1 g Chloressigsäure in 30 ccm W. 5 Stdn. gekocht. Das Pyrimidin fällt in schönen verzweigten Krystallen aus. Aus h. W. F. 220°; l. in h. A. — *2,6-Dioxy-4-chlormethyl-5-methylpyrimidin*,  $C_8H_7O_2N_2Cl$  (IX.). Durch Erhitzen von 1 g der vorstehenden Verb. im zugeschmolzenen Rohr mit 20 ccm konz. HCl für 3 Stdn. auf 125—130°. Beim Öffnen der Bombe entweicht Äthylchlorid. Platten beim Einengen der Fl. erhalten. F. 243°. Das Chlorprod. greift die Nasenschleimbäute an, indem es zu heftigem Niesen reizt, und veranlaßt außerdem starkes Kopfweh. — *Acetat des 2,5-Dioxy-4-hydroxymethyl-5-methylpyrimidin*,  $C_8H_{10}O_4N_2$  (X.). 2,4 g Silberacetat werden in 200 g h. W. gelöst und mit 2,086 g Chlorpyrimidin versetzt. Die Rk. wird durch 2-stdg. Kochen vervollständig. Durch Eindampfen der von Ag befreiten Lsg. wird das Acetat in mikroskopisch kleinen Krystallen erhalten; l. in h. A., swl. in h. W. und k. A. F. 260—261° unter Schäumen. — *2,6-Dioxy-4-hydroxymethyl-5-methylpyrimidin*,  $C_8H_8O_4N_2$  (XI.). 5 g  $Ba(OH)_2$  und 1 g des Acetats werden in möglichst wenig h. W. gelöst und 1 Stde. gekocht. Nach dem Ausfällen des Ba mittels  $CO_2$  wird das Filtrat eingeeengt. Aus h. W. verzerrte Nadeln. F. 224—225° unter Zers. Durch Erhitzen mit 10%ig.  $H_2SO_4$  im Bombenrohr auf 125—130° (3 Stdn.) tritt keine Spaltung ein. — *2,6-Dioxy-4,5-dimethylpyrimidin* (4,5-Dimethyluracil),  $C_8H_8O_2N_2$  (XIII.).  $\frac{1}{10}$  g des vorstehenden Nucleosids wird in 5 ccm HJ (D. 1,7) gelöst und nach Zugabe von wenigen Milligramm rotem P 4 Stdn. gekocht. Das Jod wird mittels  $Ag_2CO_3$  entfernt und das Ag dann mit  $H_2S$ . Das Filtrat wird eingeeengt. Das erhaltene Dimethyluracil bildet prismatische Krystalle vom F. 296° (bei schnellem Erhitzen), bei langsamem Erhitzen ist der F. 292—294°. Mit 4,5-Dimethyluracil gemischt, tritt keine Schmelzpunktveränderung ein (vgl. SCHLENKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2812; C. 1901. II. 1047; WHEELER, MERRIAM, Amer. Chem. Journ. 29. 488; C. 1903. I. 1308). (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 585—97. Mai. [26/3.] New Haven. Conn. Sheffield Lab. of YALE Univ.)

STEINHORST.

E. Paternò und F. Medigreceanu, *Studien über die kolloiden Lösungen.*

I. *Untersuchungen über einige Metallpeptonate.* (Gazz. chim. ital. 43. I. 439—46. — C. 1913. I. 1521.)

CZENSNY.

B. Feulgen, *Das Verhalten der echten Nucleinsäure zu Farbstoffen.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung: vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 73; C. 1912. II. 1829.) Bei Unters. des Verhaltens von 20 in biologischer Hinsicht wichtigen Farbstoffen stellte sich heraus, daß wss. Lsgg. von *nucleinsaurem Natrium* mit sauren Farbstoffen überhaupt keine Fällungen, mit den basischen dagegen (mit Ausnahme des Viktoria-blau B) stets Ndd. geben. Bei Darst. der Ndd. ist es nötig, die Lsg. des nucleinsauren Natriums in die des Farbstoffes hineinzugießen, da sonst das im Überschuß vorhandene nucleinsaure Natrium auf das entstehende Farbnucleinat als Stützkolloid wirkt und dies in kolloidaler Lsg. hält. — *Nucleinsaures Malachitgrünleuko-*

hydrat (nucleinsaures Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol),  $C_{45}H_{57}N_{15}P_4O_{34} \cdot 3(C_{23}H_{25}N_2) + 9H_2O$ . Durch Kochen mit A. wird die Farbbase unter Alkoholaufnahme von der Nucleinsäure getrennt u. bildet dabei den in A. II. Äthyläther. Beim weiteren Kochen mit A. wird die Nucleinsäure sekundär weiter zersetzt. — *Nucleinsaures Krystallviolettleukohydrat* (nucleinsaures Hexamethylpararosanilin),  $C_{84}H_{57}N_{15}P_4O_{34} \cdot 4(C_{25}H_{30}N_2) + 9H_2O$ ; aus verd. Lsgg. quantitativ erhalten, ist es feucht ein feinkörniger, für W. sehr durchlässiger, schwarzbrauner Schlamm, trocken ein grünes Pulver; besitzt keinen Schmelzpunkt; geht beim Übergießen mit Methylalkohol nach vorherigem Erweichen in Lsg.; die intensiv violett gefärbte Lsg. dickt bei mehrtägigem Stehen an der Luft zu einer sirupösen, dann zähen, fadenziehenden M. ein, die bald gänzlich verhärtet; aus der methylalkoh. Lsg. wird mit Ä., Aceton oder Amylalkohol ein violetter in Ä. unl. Nd. erhalten; er stellt ein saures Salz dar, das durch Abspaltung eines Teiles der Farbbase in der methylalkoh. Lsg. entstanden ist. — Das Nucleinat der Methylenblaubase, das analog erhalten wurde, zeigte völlige Indifferenz gegen alle Lösungsmittel. Dieses von Krystallviolett verschiedene Verh. steht im Einklang mit der Tatsache, daß das Methylenblau, nicht aber Kystallviolett die Chromatinsubst. des Zellkernes anfärbt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 309—28. 22/4. [12/3.] Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

## Physiologische Chemie.

J. Bernstein, *Zur elektrochemischen Grundlage der bioelektrischen Potentiale*. Die vom Vf. einst gegebene „Membrantheorie“ der bioelektrischen Erscheinungen nimmt an, daß sich innerhalb der Plasmamembran einer Faser oder Zelle ein Elektrolyt von der Konzentration  $c_1$  und außerhalb derselben von der Konzentration  $c_2$  befindet. Hat man die Faser an einem Ende verletzt oder die dort befindliche Plasmamembran zerstört, so erhält man vom Längs- und Querschnitt einen Strom, der nach der Membrantheorie dadurch zustande kommt, daß die semipermeablen Membranen als Ionenfilter dienen. Der Begriff der selektiven Ionenpermeabilität der Membran ist aber nach FR. HABER u. KLEMENSIEWICZ (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 387; C. 1909. II. 1091) unklar u. wohl besser durch die NERNSTSCHE Theorie der Verteilung des Elektrolyten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen zu ersetzen. An der Trennungsfäche der beiden Phasen tritt bei der Verteilung eines Elektrolyten eine Phasengrenzkraft auf, die man aus den verschiedenen Teilungskoeffizienten für beide Ionen in jeder Phase erklären kann. HABER ist geneigt, die bioelektrischen Potentiale auf solche *Phasengrenzkraft* zurückzuführen.

Bei Anwendung der Phasentheorie kann man annehmen, daß nur die Membran als zweite Phase dient. Dann ändert sich an der alten „Membrantheorie“ nichts. Nimmt man aber an, daß der gesamte Inhalt der Faser als zweite Phase dient, so ist diese „Phasengrenztheorie“ nicht imstande, den Längsquerschnittstrom zu erklären, wie ausführlich gezeigt wird. Auch die Aktionsströme des unverletzten Muskels lassen sich nur nach den ersten Auffassungen, nicht aber nach der „Phasengrenztheorie“ genügend erklären. (Biochem. Ztschr. 50. 393—401. 7/5. [28/3.] Halle.) MEYER.

Alfred Guillemand, *Natur des osmotischen Optimums in den biologischen Vorgängen*. Vf. erklärt das bereits von RAULIN beobachtete Verhalten der *Aspergillus niger*-Kulturen in Silbergefäßen mit der Wrkg. eines elektrostatischen Vorganges, welcher zu einem osmotischen Gleichgewicht führt. Diese Auffassung ermöglicht es, die Wrkg. der dissoziierten Elektrolyte wie folgt zu erklären. Die Zellen besitzen eine spezifische Affinität, durch welche sie befähigt werden, die für ihr osmotisches Gleichgewicht notwendigen Ionen zu absorbieren. Bevor jedoch dieses

Gleichgewicht erreicht ist, tritt ein elektrostatischer Zustand ein, in welchem die Potentialdifferenz zwischen der umgebenden Fl. u. dem Zellsaft sich im Optimum für die Beschleunigung des Stoffwechsels befindet. Sobald dieses Optimum erreicht ist, entwickeln sich die Organismen mit einem Maximum an Geschwindigkeit. Es werden in der Natur Elemente existieren müssen, welche instande sind, dieses osmotische Optimum ohne weiteres herbeizuführen. Diese Rolle kommt anscheinend den Elementen, wie Fe, Zn, Mn, zu, deren Verbb. eine Dissoziation besitzen, welche in der Mitte zwischen derjenigen der Schwermetalle (Ag, Cu, Hg) und derjenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle liegt. Die die Entw. der Pflanzen begünstigende Wrkg. dieser Elemente (Fe, Zn Mn) hat man mit Unrecht bisher durch katalytische Vorgänge erklärt. Im Gegensatz zu dem, was man bei der Katalyse beobachtet, absorbieren die Pflanzen die zu ihrer physiko-chemischen Konstitution notwendigen Metallverbb. Das osmotische Optimum ist bei den biologischen Rkk. an der Mehrzahl, wenn nicht an allen chemischen Substanzen zu beobachten. Die Substanzmenge, welche dieses Optimum begünstigt, ist als Anregungsdosis bekannt; dieselbe geht der toxischen Dosis voraus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1552 bis 1554. [19/5.\*].) DÜSTERBEHN.

Jacques Loeb und Reinhard Beutner, *Die Bedeutung der Lipide für die Entstehung der bioelektrischen Potentialdifferenzen bei gewissen pflanzlichen Organen.* Die von den Vf. früher (Biochem. Ztschr. 41. 1; 44. 303; C. 1912. II. 521. 1735) beschriebenen bioelektrischen Potentialdifferenzen an der Oberfläche unversehrter pflanzlicher Organe treten in qualitativ und quantitativ nahezu identischer Weise an der Grenze einer Lsg. von *Phosphatiden* in Guajacol, m-Kresol und Amylalkohol und einer wss. Salzlg. auf. Auch ein Extrakt des Apfels, in Guajacol gelöst, zeigt das gleiche elektromotorische Verhalten. Das als Lösungsmittel benutzte Guajacol und das m-Kresol sind nahezu unwirksam. Die wasserunlöslichen Fettsäuren (*Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure*) und ebenso das *Triolein* zeigen zwar den an lebenden Pflanzenorganen beobachteten Konzentrationseffekt wss. Lsgg., dagegen nicht den Säureeffekt. Das Verhalten der Phosphatide kann also nicht allein auf dem Gehalt an Fettsäuren beruhen. *Cholesterin* zeigt kein elektromotorisches Verhalten, das mit demjenigen lebender Organe zu vergleichen wäre. Endlich zeigen auch feste Eiweißkörper, wie geronnenes Hühnereiweiß und feste Gelatine, ein abweichendes Verhalten. Es ist somit wahrscheinlich gemacht, daß die bioelektrischen Potentialdifferenzen dadurch bestimmt sind, daß gewisse lebende pflanzliche Organe an ihrer Oberfläche eine Schicht von Phosphatiden oder ähnlich wirkenden wasserunlöslichen Stoffen besitzen. (Biochem. Ztschr. 51. 288—99. 6/6. [23/4.] New York. ROCKEFELLER Inst.) RIESSER.

Jacques Loeb und Reinhard Beutner, *Einfluß der Anaesthetica auf die Potentialdifferenz an der Oberfläche pflanzlicher und tierischer Gewebe.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Resultate der Unters. sind in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Zusatz von A. oder Ä. zur wss. Phase setzt die Potentialdifferenz an der Grenze zwischen lebenden Organen und wss. Lsgg. herab. Diese Herabsetzung ist reversibel. Die Mengen von A. und Ä., die diese Wrkg. herbeiführen, sind viel größer als die zur Narkose erforderlichen. Auch die Potentialdifferenz zwischen Lecithin oder Ölsäure, in Guajacol gelöst, und einer wss. Lsg. wird durch Zusatz von A. oder Ä. zur wss. Phase herabgesetzt. Die Wrkg. wird darauf zurückgeführt, daß etwas Ä. in die wasserunlösliche Phase eintritt. Indifferente Nichtleiter, wie Traubenzucker, zeigen jene Wrkg. nicht. (Biochem. Ztschr. 51. 300—6. 6/6. [25/4.] New York. ROCKEFELLER Inst. of Medical Research.) RIESSER.

Henri Marcelet, *Arsen und Mangan in einigen Meerwasserpflanzen*. Vf. hat den Arsengehalt einiger Meerwasseralgeln bestimmt und pro 100 g trockener Substanz Mengen von 0,005—0,5 mg As gefunden. Es ergab sich aus diesen Resultaten, daß das As in den Meerwasseralgeln keineswegs gleichmäßig verteilt ist, u. daß im Gegensatz zu den Landpflanzen die Meerwasseralgeln um so mehr As enthalten, je ärmer sie scheinbar an Chlorophyll sind. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von JADIN und ASTRUC, wonach bei den Landpflanzen der Arsengehalt mit dem Chlorophyllgehalt steigt, fanden Vf. bei der Graminee Posidonia 0,045 mg in den Blättern, 0,035 mg As in der Wurzel und 0,040 mg As in der ganzen Pflanze, bezogen auf 100 g Substanz. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 271—75. Mai.) DÜSTERBEHN.

Wladyslaw Mazurkiewicz, *Über die Verteilung des ätherischen Öles im Blütenparenchym und über seine Lokalisation im Zellplasma*. Nach einer umfassenden Literaturzusammenstellung schildert Vf. seine Methodik zur Untersuchung von fettem und äth. Öle u. Mk. beruhend auf Färbung der Fette mit Osmiumsäure oder Chinolinblau. An der Hand mkr. Abbildungen wird die Lokalisation des äth. Öles in ganz frischen Blüten von *Lilium candidum* L., *Convallaria majalis* L., *Polianthes tuberosa* L., *Dianthus caryophyllus* L., *Philadelphus coronarius* L., *Rosa* L., *Lathyrus odoratus* L., *Tilia ulmifolia* Scop., *Tilia platyphyllos* Scop., *Heliotropium peruvianum* L. und *Erythraea centaurium* Person beschrieben. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 241—43. 10/5. 253—55. 17/5. 261—62. 24/5. 271—72. 31/5. 283—84. 7/6. Lemberg. Pharmakognost. Inst. der Univ.) GRIMME.

Karl Irk, *Über den Ölgehalt der ungarischen Örosen*. Das auf ungarischem Boden kultivierte Rosenöl hat ein sehr feines und angenehmes Aroma. Die Rosenkolonie liegt ca. 400 m über dem Meeresspiegel und zeigt ähnliche Witterungsverhältnisse wie die bulgarischen Rosengebiete. Nachstehend Mittelwerte für die Ölausbeute der verschiedenen Kultursorten für die letzten 3 Jahre in %:

	1910	1911	1912
<i>Rosa damascena</i> tringintipetala . . . . .	0,0241	0,0356	0,0344
<i>Rosa gallica</i> „Perle de Panachá“ . . . . .	0,0269	0,0358	0,0360
<i>Rosa moschata</i> tringintipetata . . . . .	0,0435	0,0392	0,0440
<i>Rosa canina</i> . . . . .	0,0414	—	0,0280
<i>Rosa rugosa</i> de l'Hay . . . . .	—	0,0414	0,0412

(Pharm. Zentralhalle 54. 591—92. 12/6. Kolozsvár. Heilpflanzenversuchsstation der landwirtsch. Akademie.) GRIMME.

O. A. Oesterle, *Über das „Tekomin“*. Der vor kurzem (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 529; C. 1912. II. 1666) aus dem Ipé tabaco-Holz isolierte Farbstoff vom F. 142—143° ist, wie Vf. inzwischen experimentell festgestellt hat, in der Tat identisch mit *Lapachol*. Der gleiche Farbstoff fand sich auch in dem Ipé preto- u. Ipé amarilloholz von *Tecoma ipé* Mart., bezw. *Tecoma ochracea* vor, dagegen nicht im sog. Demerara-Greenheartholz von *Nectandra Rodiaei*, welches nach STEIN ebenfalls *Lapachol* enthalten soll. (Arch. d. Pharm. 251. 301—3. 11/6. [14/4.]) DÜSTERBEHN.

Arthur George Perkin, *Gossypetin*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 2181; C. 1910. I. 665.) Der alkoh. Extrakt der Blüten von *Gossypium herbaceum* wird 3 Stdn. mit verd. HCl gekocht, worauf sich aus der filtrierten Lsg. ein Ge-

misch von *Gossypetin*,  $C_{15}H_{10}O_8$ , F. 311—313°, *Quercetin* und anderen Stoffen abscheidet, woraus ersteres über das *Acetylderivat*,  $C_{16}H_4O_8(C_2H_3O)_6$ , Krystalle aus Solventnaphtha + Nitrobenzol, F. 228—230°, isoliert wird. In der Alkalischmelze oder bei 24-stdg. Stehen der Lsg. in 50%ig. wss. KOH an der Luft wird aus *Gossypetin* Protocatechusäure abgespalten. — *Gossypetinhexamethyläther*,  $C_{21}H_{22}O_8 = C_{15}H_4O_1(OC_2H_5)_6$ , aus 8 g *Gossypetin* in 90 ccm Methylalkohol und 50 ccm  $CH_3J$  bei 2-tägigem Kochen unter langsamem Zusatz von 20 g KOH in Methylalkohol, farblose Nadeln oder Prismen aus A., F. 170—172°, wl. in k. A. — *Gossypetoltetramethyläther*,  $C_{13}H_{16}O_8$ , aus 1,4 g *Gossypetinhexamethyläther* bei 6-stdg. Kochen mit 2,8 g KOH in 14 ccm 80%ig. A., farblose Nadeln aus A., F. 115—116°, wl. in k. A.; nebenbei entsteht Veratrumsäure. — *Gossypetinhexaäthyläther*,  $C_{27}H_{34}O_8 = C_{15}H_4O_1(OC_2H_5)_6$ , aus 10 g *Gossypetin* in 120 ccm A. u. 60 g  $C_2H_5J$  bei 2-tägigem Kochen mit 25 g langsam zugesetztem KOH in A. unter Luftabschluß, farblose Krystalle aus sehr verd. alkoh. KOH, F. 144—146°, wl. in k. A.; liefert bei der Hydrolyse mit wss.-alkoh. KOH *Gossypetoltetraäthyläther*,  $C_{16}H_{24}O_8$ , farblose Nadeln aus A., F. 110—111°, wl. in k. A., u. Protocatechusäurediäthyläther. — *Gossypetoltetraäthylätheroxim*,  $C_{16}H_{25}O_8N$ , aus 0,5 g *Gossypetoltetraäthyläther*, 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat u. 0,2 g  $NH_2OH \cdot HCl$  bei 5-stdg. Kochen in 25 ccm A., farblose Nadeln aus Bzl., F. 127—129°. — *Gossypetonsäure*,  $C_{14}H_{16}O_6$ , aus 3,84 g *Gossypetoltetraäthyläther* in einer Lsg. von 2 g KOH in 384 ccm W. und 2 g  $KMnO_4$  in 200 ccm W. bei 5°, gelbliche (wahrscheinlich farblose) Nadeln aus W., F. 154—155° (Gasentw.).

Da *Gossypetoltetraäthyläther* I. in KOH ist und ein Oxim liefert, hat er die Konstitution  $HO \cdot C_6H(OC_2H_5)_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ , woraus für *Gossypetonsäure* die Formel einer *Oxytriäthoxybenzolglyoxylsäure*,  $HO \cdot C_6H(OC_2H_5)_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ , folgt; hiernach ist *Gossypetin* ein dem Quercetagetin (Journ. Chem. Soc. London 103. 219; C. 1913. I. 1773) ähnliches Flavonol. — *Gossypeton*,  $C_{16}H_8O_6$ , aus *Gossypetin* beim Ansäuern der an der Luft über Braun, Orange und Grün blau gewordenen alkal. Lsg. oder bei Einw. von p-Benzochinon auf die alkoh. Lsg., schmutzige rote oder braune mkr. Nadeln, unl. in k. W., sd. A., Nitrobenzol, wl. in sd. W., ll. in Pyridin, Chinolin; löst sich in Alkalien mit blauer Farbe; wird durch  $NaHSO_3$  in *Gossypetin* zurückverwandelt; hiernach ist *Gossypeton* ein Chinon, was auch für das ähnliche *Excoecaron* (Journ. Chem. Soc. London 81. 214; C. 1902. I. 822) gilt. Die färberischen Eigenschaften des *Gossypetons* sind mit denen des *Gossypetins* identisch, so daß während des Färbens dieses in jenes übergehen muß, dessen Anwesenheit in den Blüten einiger *Gossypium*arten deren rote Farbe erklären dürfte. Auch *Gossypitrin* läßt sich durch p-Benzochinon zu einem braunroten, in rotviolett Nadeln kristallisierenden, dem *Gossypeton* ähnlichen Stoff oxydieren.

Nimmt man für das *Gossypeton* eine p-chinoide Konstitution an, so müßte es entweder die Formel des Flavonols aus Quercetin (NIERENSTEIN, WHELDAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3487; C. 1912. I. 250) oder die für Quercetagetin vorgeschlagene Formel haben. Ist aber *Gossypeton* ein o-Chinon, so könnte es einen Pyrogallolring enthalten, wofür das sehr ähnliche Verhalten des *Myricetins* (Journ. Chem. Soc. London 69. 1287) u. die Beobachtung, daß *Pyrogallol* durch p-Benzochinon zur *Verb.*  $C_6H_4O_3$  (wahrscheinlich *Oxy-o-benzochinon*) (Journ. Chem. Soc. London 89. 802; C. 1906. II. 328) oxydiert wird, sprechen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 650—62. April. Leeds. Univ. Clothworkers' Research Lab.) FRANZ.

K. George Falk, *Studien über Enzymwirkungen*. Teil V. *Die Einwirkung neutraler Salze auf die Aktivität der Ricinussamenlipase*. (Teil IV.: Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 292; C. 1913. I. 1527.) Über die Einw. neutraler Salze der uni-, uni-bi- und bi-bivalenten Typen auf die Aktivität der Ricinussamenlipase

ist eine große Reihe vergleichender Verss. angestellt. In allen Fällen der Änderung der Aktivität, sei es eine Zunahme oder eine Abnahme derselben, hat sich ergeben, daß diese Änderung eine stetige Funktion der Konzentration der zugefügten Salzlg. ist. Verminderte Aktivität, im Vergleich mit wss. Lsgg., wird durch alle uni-univalenten Salze, die Chloride und Nitrate des Ba und Ca (ausgenommen bei sehr verd. Lsgg.), sowie des Mg, ferner durch Natriumoxalat und verd. Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hervorgerufen. Vergrößerte Aktivität tritt ein bei Anwesenheit verd. Lsgg. der Chloride von Ba und Ca, durch etwas konzentriertere Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , durch  $\text{MgSO}_4$  und durch Manganchlorid u. -sulfat.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gibt das gleiche Resultat wie reine wss. Lsgg. In bezug auf die Einzelheiten, deren Ergebnisse in mehreren Tabellen zusammengestellt sind, muß aufs Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 601—16. Mai. [1/3.] New-York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

STEINHORST.

**K. George Falk**, *Studien über Enzymwirkungen*. Teil VI. *Der spezifische Charakter der Lipasewirkung*. (Teil V. vgl. vorstehendes Ref.) Lsgg. von Methylalkohol, A. und Aceton üben einen hemmenden Einfluß auf die Hydrolyse des Äthylbutyrats durch *Ricinussamenlipase* unter vergleichbaren Verhältnissen aus; der hemmende Einfluß wächst mit der Konzentration. Lsgg. von Glucose u. Glycerin üben nur in sehr konzentrierter Lsg. einen hemmenden Einfluß aus. Die lipolytische Aktivität der Ricinussamen ist gegen Methylacetat, Äthylacetat, Äthylbutyrat u. Glycerintriacetat (Triacetin) bei verschiedenen Konzentrationen eingehend untersucht. Für Methyl-, Äthyl- und Butylacetat ergibt sich bei Zunahme der Konzentration eine sehr kleine Aktivitätsvermehrung. Steigt dagegen die Konzentration an Glycerintriacetat, so ergibt sich eine starke Zunahme der Lipaseaktivität. Rechnet man die erhaltenen Resultate auf äquivalente Konzentrationen um, so ergeben sich für Äthylbutyrat und Triacetin sehr naheliegende Werte, die die mit Methylacetat und Äthylacetat erhaltenen Werte weit übertreffen. Methylalkohol und A. üben einen bemerkenswerten hemmenden Einfluß auf die lipolytische Aktivität der Lipase aus, der mit steigenden Konzentrationen an A. schnell steigt. Die einfachen Ester verursachen eine Niederschlagung, bzw. eine Koagulation von Substanzen, wodurch die aktive Lipase teilweise oder ganz von der Einwirkungssphäre entfernt ist. In Übereinstimmung mit A. E. TAYLOR (Journ. of Biol. Chem. 2. 90; C. 1906. II. 1344) wird die Verwendung von Triacetin als Grundlage zur Unters. der lipolytischen Aktivität empfohlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 616—24. Mai. [1/3.] New-York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

STEINHORST.

**Marston Lovell Hamlin**, *Studien über Enzymwirkungen*. Teil VII. *Eine weitere Studie über die hydrolytische Wirkung von Aminosäuren auf Ester*. (Teil VI. vgl. vorstehendes Referat.) Glycin, Glutaminsäure und Asparaginsäure üben eine variierende lipolytische Einw. auf Methyl-, Äthyl-, Phenylacetat, Glycerintriacetat, Äthylbutyrat, Äthyl- und Phenylbenzozat aus. Werden dieselben nach den vermindernden Werten für die Hydrolyse angeordnet, so ist dieselbe verschieden für die drei Fälle, in denen die Wrkg. durch W., Glycin oder Glutamin- u. Asparaginsäure hervorgerufen wird. Eine auswählende Wrkg. wird hierdurch angedeutet. Die Wrkkg. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  in Lsgg. von  $\frac{1}{8}$ -n. bis 2-n. sind nicht bedeutend genug. Die hydrolytische Wrkg. von Glycin + Essigsäure auf Methylacetat und Äthylbutyrat ist geringer als die von Essigsäure allein, die Differenz ist proportional viel geringer bei Äthylbutyrat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 624—32. Mai. [18/3.] New-York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

STEINHORST.

C. Gerber, *Vergleich der hydrolysierenden Enzyme des Milchsafes von Maclura aurantiaca mit denjenigen von Ficus Carica und Broussonetia papyrifera*. Die Ergebnisse dieses Vergleiches, die im einzelnen hier nicht wiedergegeben werden können, führten zu nachstehenden Schlußfolgerungen. Der Milchsaft von Maclura aurantiaca verdient, wie diejenigen von Broussonetia papyrifera und Ficus Carica, den Namen eines pflanzlichen Pankreassaftes. Der genannte Milchsaft hydrolysiert wie diejenigen der beiden anderen Pflanzen u. selbst wie der tierische Pankreassaft die Kohlenhydrate, Fette und Eiweißstoffe und macht dieselben l.; er spielt demnach eine hervorragende Rolle in der Ernährung der Pflanze. Diese hervorragenden Eigenschaften verdankt der Macluramilchsaft der Ggw. von Enzymen, deren Eigenschaften diesem Milchsaft einen Platz zwischen den Milchsäften der beiden anderen, eingangs genannten Pflanzen anweisen, und zwar nähert sich der Macluramilchsaft in dieser Beziehung mehr dem Milchsaft von Broussonetia papyrifera, als demjenigen von Ficus Carica. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1573 bis 1575. [19/5.\*])  
DÜSTERBEHN.

Marc Bridel, *Schwankungen in der Zusammensetzung des Wasserklees (ganze Pflanze) im Laufe der Vegetation eines Jahres*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 294; C. 1911. I. 1305.) Die Zus. des Wasserklees (Menyanthes trifoliata L.) ist im Laufe der Vegetation eines Jahres beträchtlichen Schwankungen unterworfen, jedoch sind dieselben geringer, als bei der Wurzel von Gentiana lutea L. Wie bei der letzteren sind es auch hier die durch Invertin spaltbaren Kohlenhydrate, welche die größten Schwankungen zeigen, u. zwar von 0,950 g bei Beginn der Vegetation bis zu 2,761 g am Ende derselben. Der Wasserklee enthält während des ganzen Jahres stets weniger als 1% Meliatin, u. zwar im Mai am meisten (nahezu 0,90%). Beim Wasserklee bilden wie bei der Enzianwurzel die Kohlenhydrate die eigentlichen Reservestoffe, während die Glucoside (Gentiopikrin u. Meliatin), welche im Laufe des ganzen Jahres in nahezu unveränderter Menge in der Pflanze, bezw. Wurzel vorhanden sind, nicht in dem gleichen Sinne als Reservestoffe gelten können. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 529—35. 1/6.)  
DÜSTERBEHN.

G. Powarnin und A. Barabanow, *Klassifikation der Weidenrinden auf Grund chemischer Reaktionen*. (Collegium 1913. 276—82. 7/6. — C. 1913. I. 2046.) FÖRSTER.

G. Powarnin und N. Shrawlew, *Untersuchung über den Gerbstoff der Rinde von Salix alba viminalis*. (Collegium 1913. 283—91. 7/6. — C. 1913. I. 2046.)  
FÖRSTER.

E. Schreiber, *Erweiterung*. Auseinandersetzung mit LIFSCHÜTZ (S. 60). (Biochem. Ztschr. 51. 230.)  
RIESSER.

L. Mazzetti, *Über die hämolytische Wirkung des Serums der Kaltblüter*. In den Seren gewisser Kaltblüter sind hämolytische Stoffe vorhanden, welche ihrem Wesen nach als n. Amboceptoren zu betrachten sind. Die Komplettierung der letzteren kommt nicht mittels einer beliebigen Serumart zustande, weshalb anzunehmen ist, daß die nicht komplettierenden Seren artfremde Komplemente enthalten. Während in einigen der untersuchten Seren nur äußerst geringe Mengen von Hämolytinen enthalten sind, besitzen andere so große Mengen davon, daß man sie als echte hämolytische Gifte ansehen muß. Die Wrkg. der erwähnten Hämolytine ist keine spezifische, da sie sich indifferent auf eine sehr große Anzahl von Erythrocytenarten entfaltet. Das Schlangenserum ruft bei den kernhaltigen roten Blutkörperchen Alterationen hervor, welche sich nicht auf den einfachen Übergang des Hämoglobins ins Menstruum mit Unversehrtheit des Stomas und des Kernes be-

schränken, sondern es sind in ihnen die tief eingreifenden Erscheinungen der Plasmolyse und der Karyolyse zu beobachten, wodurch diese Blutkörperchen einer völligen Vernichtung anheimfallen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 132—45. 7/6. [15/4.] Neapel. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

S. Ichikawa, *Versuche über die Wirkung von Organextrakten, insbesondere über ihren Einfluß auf die Blutgerinnung.* Die Giftigkeit der Extrakte verschiedener Organe in vivo geht parallel der gerinnungsfördernden Wrkg. in vitro. Die Giftigkeit des Lungenextraktes von Kaninchen ist für diese und Meerschweinchen größer als die des Meerschweinchenlungenextraktes; es sind also keineswegs allgemein die Extrakte der arteigenen Organe am giftigsten. Es wird die von DOLD (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 10. 57; C. 1911. II. 569) gefundene Tatsache bestätigt, daß die Giftwrkg. der Extrakte durch Digerieren mit Serum aufgehoben wird; das Serum von Kaninchen wirkt besser entgiftend, wie das von Meerschweinchen. Die Giftwrkg. wird durch Natriumcitrat aufgehoben, analog den früheren Verss. mit Hirudin. Große Dosen Organextrakt bewirken Leukopenie; der Blutdruck wird durch untertödliche Dosen von Organgiften nicht beeinflußt. Der Kaninchenlungenextrakt wird durch Kochen fast ungiftig, der Extrakt von Meerschweinchenlungen nicht. Der Lungenextrakt bedingt in vitro weder Hämolyse, noch Hämagglutination. Die Extrakte wirken auch auf den isolierten Darm, und zwar auch diejenigen, welche in vivo fast ungiftig sind. Neben dem die Blutgerinnung befördernden Gift ist noch ein weiteres kachektisch wirkendes in den Organextrakten enthalten (vgl. DOLD, l. c.). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 163—85. 7/6. [30/3.] Osaka. Pharmakolog. Inst. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

H. Thierfelder, *Untersuchungen über die Cerebroside des Gehirns.* III. Mitteilung (II. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 202; C. 1912. I. 1846). Die Darst. zweier Cerebronpräparate nach dem Barytverf. und nach dem bisher üblichen Verf. zeigt, daß eine irgendwie erhebliche Veränderung des Cerebrons durch das Barytverf. nicht eintritt. Bei der Zerlegung der Cerebronfraktion wurde ein kristallisierender und ein amorpher Anteil erhalten, die beide die gleiche Zus. und das gleiche Drehungsvermögen besitzen, sich aber in ihrer Löslichkeit unterscheiden. Der erste wird als Cerebron, der letztere als Phrenosin bezeichnet. Neben der Cerebronfraktion wurde eine II. und eine dritte, nach ihrer Löslichkeit zwischen beiden stehende Fraktion erhalten; letztere wird Kerasinfraktion genannt. Zur Darst. der einzelnen Fraktionen wurden 32 g Cerebrosidegemenge mit 240 ccm 75% Chlf. enthaltendem Methylalkohol gelinde erwärmt, wobei sich alles löste. Die beim Erkalten erhaltene Abscheidung stellt die Cerebronfraktion dar, die 13,25 g wog; sie ist weiß, enthält 20,08% Galaktose;  $[\alpha]_D = +7,2^\circ$ . Bei Zusatz des gleichen Volumens Methylalkohols zum Filtrat wurden nach eintägigem Stehen 11,60 g einer 2. ganz leicht gelblichen Fraktion erhalten, die 19,65% Galaktose enthielt. Das Filtrat hiervon gab nach Zusatz der vierfachen Menge Methylalkohol und Einengen auf 90 ccm 6,08 einer 3. hellgelben Fraktion, die 17,69% Galaktose enthielt.

Fraktion I lieferte bei der Trennung 5,1 g Cerebron,  $[\alpha]_D = +8,1^\circ$  (eine 3,96%ig. Lsg. in 75%ig. Chlf.-Methylalkohol drehte im 10 cm-Rohr bei  $50^\circ +0,32^\circ$ ), und 1,8 g Phrenosin,  $[\alpha]_D = +7,4^\circ$  (eine 5%ig. Lsg. in 75%ig. Chlf.-Methylalkohol drehte bei  $50^\circ +0,37^\circ$ ).

Das Cerebron enthielt 69,77% C und 11,29% H. Das Phrenosin unterscheidet sich vom Cerebron in der etwas leichteren Löslichkeit in 10 oder 20% Chlf. enthaltendem Methylalkohol oder in 20% Chlf. enthaltendem Aceton beim Erwärmen auf  $40-50^\circ$  und in der leichten Gelbfärbung, die beim Erhitzen mit säurehaltigem

Alkohol auftritt. Der schwerer l. Anteil der Fraktionen II und III (Kerasinfraktion, Menge 15,3 g) unterscheidet sich durchaus von den Ausscheidungen der Fraktion I aus dem gleichen Lösungsmittel. Sie sind massiger und fester zusammenhängend und bestehen mkr. aus einem Gewebe feinsten, zum Teil radiär angeordneter Fäden. In dem Aufbau der Kerasinfraktionen und des Cerebrons bestehen keine großen Verschiedenheiten; sie zeigen sich vor allem beim Spaltungsversuch der Kerasinfraktion in B. von Opalescenz und Öltropfen, die sich durch sofortigen Zusatz von säurehaltigem Alkohol beim Auftreten der Trübung vermeiden läßt. Ferner krystallisiert die aus der Mutterlauge des Sulfats dargestellte freie Base beim Verdunsten ihrer äth. Lsg. völlig.

Bei der Spaltung wurde sowohl *Dimethylsphingosinsulfat*, als auch *Sphingosinsulfat* erhalten; neben geringen Mengen Cerebronsäure wurde eine andere S. von der Zus.  $C_{34}H_{48}O_2$  aufgefunden, die *Kerasinsäure* genannt wird; feine, lange Nadeln, teils büschelförmig angeordnet; F. 77—78°; entfärbt Bromlsg. nicht. Silbersalz rein weiß; enthält 22,59 g Ag. Methylester unregelmäßige Tafeln, die trocken eine glänzende, etwas zähe, nicht zu einem Pulver zerreibbare M. bilden; F. 57°. Die Kerasinfraktion enthält einen rechtsdrehenden Zucker. — Eine Verb., die aus 1 Mol. Sphingosin, 1 Mol. Galaktose und 1 Mol. Kerasinsäure — 2 Mol.  $H_2O$  von der Formel  $C_{47}H_{91}NO_8$  besteht, stimmt mit den für die Kerasinfraktion durch die Analyse gefundenen Werten überein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 35—58. 15/5. [11/4.] Tübingen. Physiol.-Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

A. Seitz, *Beitrag zur Frage der anaphylaxogenen Rolle des Speichels*. Frischer menschlicher Speichel erweist sich nicht selten als primär toxisch für Meerschweinchen, ohne anaphylaktische Erscheinungen auszulösen. In anderen Fällen können scheinbar typische anaphylaktische Krämpfe mit Exitus u. starrer Lungenblähung ausgel. werden durch einmalige Injektion von menschlichem Speichel. Diese „*Pseudoanaphylaxie*“ kann jedoch durch langsame Injektion verhindert werden. Bei vorhergehender Sensibilisierung mit menschlichem Speichel und nachfolgender vorsichtiger Prüfung mit Speichel oder Reinjektion mit Menschenserum, und zwar sowohl homologem wie heterologem, gelingt es häufig, typische Anaphylaxie zu erzielen. Dementsprechend gelingt auch die Probe auf Antianaphylaxie und die passive Übertragung der Speichelüberempfindlichkeit. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 126—31. 7/6. [5/4.] Bonn. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Rakoczy, *Weiteres über die Pepsin-Chymosinfrage*. Zu den Ausführungen von VAN DAM (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 247; C. 1912. II. 1475) wird auf die Resultate von VAN HASSELT (Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 171; C. 1911. I. 404), PORTER (Archiv of Physiology 42. 389) und BURGE (Amer. Journ. Physiol. 29. 330; C. 1912. I. 687) verwiesen, die das Vorhandensein eines selbständigen milchkoagulierenden Ferments in Kalbsmageninfusionen und in Labpräparaten bestätigten. Ein weiterer Beweis für diese Auffassung sind folgende Ergebnisse. Nach der HAMMARSTENSchen Caseinmethode (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 142; C. 1911. II. 1603) gelang die Trennung der Fermente nur bei den Kalbsinfusionen, die zwei Fermente enthalten; sie mißlang bei Anwendung auf die Magenfermente derjenigen Tiere, die kein Chymosin besitzen. Die von ABDERHALDEN u. STRAUCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 315; C. 1911. I. 1643) bei Trennung von Pepsin und Chymosin durch Schütteln erhaltenen Resultate erklären sich dadurch, daß das Chymosin beim Schütteln schneller zerstört wird als das Pepsin, weshalb die milchkoagulierende Kraft schneller sinkt als die eiweißverdauende, jedoch nicht völlig vernichtet wird, da das Pepsin mit der ihm eigenen milchkoagulierenden Wrkg. übrig bleibt. Nach dem zweiten Verf. der letztgenannten Autoren, der Trennung mittels Adsorption

durch Elastin, gelingt eine Trennung bei der Kalbsinfusion, während die Infusionen und Säfte anderer Tiere, die kein Chymosin besitzen, nach der Bearbeitung mit Elastin zugleich mit dem Pepsin ihre milchkoagulierende Wrkg. verlieren. Bei einer Acidität von  $\frac{1}{100}$ -n. HCl u. höher findet fast keine *Adsorption des Chymosins* an Elastin statt, bei sehr geringer Acidität (ca.  $\frac{1}{200}$ -n. HCl) wird das Chymosin stark adsorbiert; es vermag durch Digerieren mit W. wieder aus dem Elastin entfernt zu werden. Chymosin wird durch Elastin auch aus gewöhnlicher, mit NaOH neutralisierter Kalbsinfusion adsorbiert.

Da Salzsäure eine völlig gleich zerstörende Wrkg. auf die eiweißverdauende Kraft aller verglichenen Rinder- und Kalbsinfusionen ausübt, sind Rinder- und Kalbspepsin als identisch anzusehen.

Während die Koagulationskraft von Ferkel- und Kalbsinfusion für Kuhmilch fast gleich ist, erweist sich der Schweinemilch gegenüber die *Ferkelinfusion* um mehr als dreimal stärker als die Kalbsinfusion; das Ferment des erwachsenen Tieres besitzt keine solche Artspezifität mehr. — Die Milchgerinnung, die in den Mägen aller Säugetiere von den ersten Lebenstagen an bewirkt wird, wird nicht bei allen durch ein selbständiges milchkoagulierendes Ferment bewirkt; während die einen solches neben dem Pepsin absondern, gelangt bei anderen nur das Pepsin zur Absonderung, bei den dritten (Hund, Katze) ist weder Pepsin, noch Chymosin vorhanden, und die Milchgerinnung wird unter Mitwirkung irgendwelcher anderer, noch nicht völlig klar gestellter Faktoren bewirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 329—53. 22/4. [12/3.] Kiew. Physiol.-chem. Lab. der Kaiserl. St. Wladimirs Univ.)

FÖRSTER.

B. Grewing, *Die Enzyme der Lathraea Squamaria L.* Es wurde die Anwesenheit von *Peroxydasen*, *Amylasen* und *proteolytischen Enzymen* festgestellt. Glucosidasen und Lipasen fehlen, die Anwesenheit von *Oxydasen* ist fraglich. (Sep. d. Journ. f. wissenschaftl. u. prakt. Veterinärmedizin 7. [1] 1913. 8 Seiten. Dorpat.)

SCHÖNFELD.

H. Eckstein, *Beitrag zur Frage der lipoiden Fermente.* Inaktivierte positive Luessera zeigen meist ein starkes lipolytisches Vermögen. Im menschlichen Serum treten freie SS. erst auf Zusatz von A. hervor. Die Werte erreichen eine verschiedene Höhe und sind in ihrer Beziehung zu der Krankheit selbst nicht zu deuten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 107—11. Karlsbad. Hydrotherap. Anst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

H. Liefmann, *Über Vibriolysin.* Eine Reihe von Vibrionenstämmen, u. a. auch bestimmte Kulturen des Choleravibrio, erzeugen hämolytische Gifte, so z. B. der von Vibrio Nasik, dessen Giftbildungsvermögen KRAUS beschrieben hatte. Die vom Vf. angestellten Verss. beziehen sich auf einen Vibrionenstamm, der aus dem Darminhalt eines an schwerer Gastroenteritis Verstorbenen gezüchtet wurde. Das Lysin dieses als Vibrio Stade bezeichneten Vibrio ergab Hammelblut gegenüber das auffallende Resultat, daß größere Dosen davon eine bedeutend langsamere Hämolyse erzeugten als geringere. Eine derartige Erscheinung ist weder von Hämolysinen, noch Toxinen bekannt, wohl aber von Antikörpern (Hemmungszonen) und von den Bakteriolytinen (NEISSER-WECHSBERG'sche Komplementablenkung). Die Einw. des Vibriolysins auf die roten Blutkörperchen entspricht nicht dem Vorgang, den OSTWALD als „positive Autokatalyse“ bezeichnet, ebenso läßt sich die Tatsache, daß größere Mengen des Vibriolysins weniger intensiv wirken als kleinere, mit der Annahme von Toxoiden erklären. Die Hemmungskörper waren dialysabel, das Toxin nicht. Größere Mengen NaCl hemmen zwar das Vibriolysin in seiner Wrkg., aber nicht in dem Maße, daß die Hemmung der Hämolyse auf das Salz sich hätte zurückführen lassen. Weiterhin kamen in Betracht dialysable Abbauprodukte von Eiweiß

(Albumosen und Peptone), entweder aus dem Nährboden oder durch Bakterien gebildet. In der Tat hemmte Wittepepton schon in 1%ig. Lsg., bei kleineren Dosen trat diese Wrkg. zurück. Die Peptonhemmung ist an eine bestimmte Konzentration gebunden; sie versagte bei Verdünnung früher als die Wrkg. des Vibriolysins. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 421—26. Berlin. Bakteriolog. Abtlg. d. RUD. VIRCHOW-Krankenh.) PROSKAUER.

Ross Aiken Gortner, *Studien über die Chemie des embryonalen Wachstums. Teil I. Über Änderungen des Stickstoffgehaltes der Forelleneier während der Entwicklung.* Vf. faßt seine ausführlichen Unterss. über Änderungen des Stickstoffgehaltes bei der Entw. der Forelleneier wie folgt zusammen: Bis zum Laichen tritt wahrscheinlich kein Stickstoffverlust bei den Forelleneiern ein. Nach dem Laichen nimmt der Gehalt an N stetig ab, bis nach 21 Tagen 21,96% des gesamten N verloren sind. Die Eier verlieren während ihrer Entw. zum Fisch 25,35% ihres Trockengewichtes; 37,26% des Verlustes rührt von den Nichtproteinen (Fetten etc.) her u. 62,73% von den Proteinen. Während der Entw. vergrößert sich der Gehalt an basischem N in den Eiern auf Kosten des N der Monoaminosäure. Die Hypothese von TANGL u. FORKAS (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 104. 624; C. 1904. II. 1246) zur Erklärung der Entwicklungsarbeit der Forelleneier ist ungenau, insofern als keine beträchtlichen Mengen, weder von Harnstoff, noch Harnsäure während der Entw. der Eier gebildet werden.

Es ist eine auswählende Nutzbarmachung der verschiedenen Stickstoffquellen durch den wachsenden Fisch bewiesen durch die Zus. des N-Verlustes. 25% des erwarteten Amidostickstoffs sind aufgebraucht, 50% des als Arginins reagierenden N, 75% des als Lysin reagierenden N, nichts von dem als Cystin, bzw. Histidin reagierenden N. Von dem erwarteten basischen N ist nur  $\frac{1}{3}$  aufgebraucht, während das durch den basischen N verursachte Defizit durch Verbrauch von entsprechend mehr Monoaminosäure-N ausgeglichen wird. (83,30% des gesamten N: erwartet 57,65%). Es scheint wahrscheinlich zu sein, daß ein Teil der Entwicklungsarbeit durch die Änderung des Stickstoffgehaltes bei fortschreitender Entw. der Eier geleistet wird. Durch den Übergang von Monoaminosäure-N zu basischem N können die Arbeitsbeziehungen geändert und Wärme frei werden, doch ist dies nur eine Annahme des Vf. In bezug auf die Einzelheiten, sei auf das Original verwiesen, dem eine Reihe von Zusammenstellungen beigegeben ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 632—45. Mai [18/3.] CARNEGIE Inst. of Washington. Biochem. Lab. the Station for Experimental Evolution.) STEINHORST.

W. v. Moraczewski und E. Herzfeld, *Über den Einfluß der Ernährung auf die Ausscheidung von Indol und Indican bei gesunden Menschen.* Bei gesunden Versuchspersonen wurde die Ausscheidung des Indicans und des Indols im Harn und die Menge des Indols im Kot unter wechselnden Ernährungsbedingungen untersucht, und zwar bei eiweißreicher, bei fettreicher und bei kohlenhydratreicher Kost. Eine einfache Beziehung zwischen Harn- u. Kotindol besteht nicht. Zuckerzusatz zur Nahrung steigert zunächst die Indoxylmenge des Harns, worauf indessen sehr bald eine bleibende Herabsetzung eintritt. Das Indol des Harns zeigt keine Beziehungen zum Kotindol und ebensowenig zum Harnindican.

Vegetabilien und Fette verhindern die Resorption des Indols, setzen also die Indicanmenge herab. Je mehr Kohlenhydrate auf die gleiche Eiweißmenge kommen, umso weniger Indican erscheint im Harn. Durch Verabreichung von Indol wird weder im Harn noch im Kot die Indolmenge vermehrt. Weitere Einzelheiten im Original. (Biochem. Ztschr. 51. 314—39. 6/6. [9/5.] Zürich. Chem. Lab d. medicin. Univ.-Klinik.) RIESSER.

**W. von Moraczewski**, *Über die bei künstlicher Verdauung und Fäulnis verschiedener Eiweißkörper auftretenden Indolmengen*. Die Ergebnisse der Unters. lauten in der Zusammenfassung des Vf. folgendermaßen. Es wurde die Indolmenge, die durch künstliche Verdauung und nachfolgende Fäulnis aus *Cascin* entsteht, bestimmt, u. der Einfluß von Zucker-, Fett-, Gallezusatz usw. auf die Indolmenge ermittelt. Auch wurden die Bedingungen der Pankreasverdauung und Fäulnis, unter denen das Indol gebildet wird, näher bestimmt. Endlich werden die aus verschiedenen Eiweißkörpern durch Verdauung + Fäulnis gewonnenen Indolmengen gemessen. (Biochem. Ztschr. 51. 340—54. 6/6. [13/5.]. Palermo. Lab. des physiolog. Inst. d. Univ. und Zürich. Chem. Lab. d. med. Klinik.) **RIESSER**.

**M. Willberg**, *Zur Frage nach der Resistenz verschiedener Tiere gegenüber Arsen*. Vf. bestimmte Dosis tolerata u. Dosis letalis von Kalium arsenicosum und Acidum arsenicosum an einer großen Reihe verschiedener Tiere. In einem Anhang wird das Resultat der pathologisch-histologischen Unters. der Organe einiger an der Arsenvergiftung gestorbenen Tiere wiedergegeben; meist handelt es sich um ausgedehnte Fettdegenerationen. (Biochem. Ztschr. 51. 231—52. 6/6. [1/5.]. Jurjeff. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) **RIESSER**.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Ernest Moore Mumford**, *Ein neues Eisenbakterium*. Aus Absetzungen von Eisenhydroxyd im Bridgewaterkanal zu Worsley, Lancashire, wurde ein bisher unbenannter Bacillus isoliert, dessen Reinkultur bei Luftzutritt aus Ferro- und Ferrisalzlgg. das gesamte Fe als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  abscheidet, falls stickstoffhaltiges Material zur Verfügung steht, das nicht so sehr zur Ernährung als vielmehr zur Erzeugung stark basischer, die frei werdende S. neutralisierender Stoffe nötig zu sein scheint. Unter anaeroben Bedingungen wird kein  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  abgeschieden; ist dieses aber bereits vorhanden, so wird es in einen schwarzen Stoff mit 9,00% FeO und 91,00%  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$  (bog ore) verwandelt. Dieselbe Wrkg. erzielt man mit einem von diesem Bacillus erzeugten Enzym, das man durch Filtrieren einer Lsg., in welcher das Bakterium gewachsen ist, durch ein Chamberland candle isolieren kann. Das wirksamste Enzym erhält man bei 37° nach 24-stdg. Incubation in einer 1%ig. Peptonlgg., danach verschwindet es langsam wieder; sein Optimum liegt bei 70°; es wird durch Kochen nicht zerstört, durch MILLONS Reagens gefällt; das Mengenverhältnis zwischen Enzymlgg. und Eisenlgg. hat keinen Einfluß auf Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Fällung; ein Zusammenhang zwischen der basischen Natur und der Wrkg. des Enzyms ist nicht festzustellen; es entsteht nur in Ggw. stickstoffhaltiger Stoffe. (Journ. Chem. Soc. London 103. 645—50. April. Manchester. Univ. FRANKLAND Research Lab.) **FRANZ**.

**K. Shiga**, *Über Gewöhnung der Bakterien an Farbstoffe*. Bei Unterss. über den Einfluß von Farbstoffen auf Choleravibrionen ergaben sich auffallende Unterschiede zwischen abtötender und wachstumshemmender Wrkg. Es gelang relativ schnell, Choleravibrionen an verschiedene Farbstoffe zu gewöhnen. Die Steigerung der Festigkeit gegenüber höheren Konzentrationen erfolgte jedoch langsam und oft etappenweise. Die durch Behandlung mit einem bestimmten Farbstoff fest gewordenen Stämme erwiesen sich auch gegenüber anderen Farbstoffen mehr oder weniger widerstandsfähig, wobei aber ein erheblicher Grad quantitativer Spezifität bestand. Die gegenüber Farbstoffen fest gewordenen Stämme hatten gegenüber der baktericiden Serumwrkg. keinerlei Resistenz gewonnen. Die Verss. wurden

mit Neumethylenblau, Methylenblau, Äthylviolett, Tetraäthylidiaminoperhydrol + Diäthylparatoluidin und Trypofavin angestellt.

Die prägnante Differenz, die sich zwischen der Festigkeit gegenüber Farbstoff- und Serumwrkgg. ergibt, spricht von neuem für die Anschauung EHRLICHS, daß Chemoceptoren und die die Antikörperwrkgg. vermittelnden Nutriceptoren selbständige und voneinander gänzlich unabhängige Organe des Zellprotoplasmas darstellen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 65—74. 27/5. [25/3.] Tokio. Inst. f. experim. Therapie. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

H. Dold und Aoki, *Über sogenanntes Desanaphylatoxieren von Bakterien*. Man kann Bakterien durch wiederholte Vorbehandlung mit frischem Meerschweinenserum so verändern, daß sie im Reagensglas nicht mehr fähig sind, Anaphylatoxin zu bilden; man kann sie „desanaphylatoxieren“. Durch gleichzeitige Verwendung von spezifischem Serum können die Bakterien rascher desanaphylatoxiert werden; bei diesem Vorgang handelt es sich um einen komplexen Vorgang unter Beteiligung von Amboceptoren. Man kann mit desanaphylatoxiertem Bakterienmaterial in vivo noch aktive Anaphylaxie erzeugen, wenn auch die Fähigkeit zur Erzeugung von aktiver Anaphylaxie bei diesem Material etwas abgeschwächt ist. Desanaphylatoxierte Bakterien besitzen noch immunisatorische Eigenschaften. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 207—19. 7/6. [19/4.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriologie.) PROSKAUER.

Gerda Troili-Petersson, *Zur Kenntnis der schleimbildenden Bakterien* (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 32. 366; C. 1900. I. 307). *Das auf Drosera intermedia gefundene Bacterium Droserae*. Unter vielen negativen Verss., typische Zähmilch durch Einw. von Droserablättern auf Milch zu bereiten, war dies einmal dem Vf. geglückt, und zwar durch Zusatz von etwas saurer Milch nebst Droserablättern zu gekochter Milch. Diese Milch war von schwach fadenziehender Eigenschaft; sie enthielt das *Bacterium lactis longi* c. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 1; C. 1912. I. 1130). Da sich auf frischen Pflanzen der *Drosera* das neue *Bacterium droserae* fand, so untersuchte Vf., ob dieses Bakterium bei der B. der fadenziehenden (Zäh-) Milch eine Rolle spielt. Das *Bact. droserae* ist ein sporenfrees, peritrich begeißeltes Stäbchen von wechselnder Breite u. Länge. In Milchzucker enthaltenden Nährböden wird ein in A. l. Farbstoff gebildet. Der auf lactose-, dextrose-, sowie in glycerinhaltigen Nährflüssigkeiten erzeugte Schleimstoff ist in A. unl. und bildet unter Umständen eine dicke Hülle um die einzelnen Stäbchen oder um die Bakterienfäden.

*Bacterium droserae* ist dem *Bact. lactorubifaciens* GRUBER in vieler Hinsicht ähnlich, gehört aber zu einer ganz anderen Gruppe als das *Bact. lactis longi*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 38. 1—8. 21/6. Stockholm. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Hugo Raubitschek und Desider Natonek, *Über Unterschiede in den biologischen Eigenschaften der Typhusbacillen*. Typhusstämmen, die aus verschiedenen Leichenorganen herauskultiviert wurden, verhielten sich auf verschiedenen Zuckernährböden und einem agglutinierenden Immunsorum gegenüber durchaus unregelmäßig, ähnlich den Typhuskulturen verschiedener Provenienz und unbestimmten Laboratoriumsalters. Es können aus einer Reinkultur Sekundärstämmen gewonnen werden, die kulturell und agglutinatorisch weder untereinander, noch mit der Ausgangskultur übereinstimmen. Die einzelnen Keime einer Typhusreinkultur und ihre Abkömmlinge differieren auch biologisch untereinander. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 69. 242—51. 4/6. Czernowitz. Pathol.-bakteriol. Inst. der Landeskrankenanst.) PROSKAUER.

A. v. Pomarski, *Über die chemische Untersuchung von Puccinia graminis Persoon*. Puccinia gram. wird zum ersten Male der eingehenden Unters. unterzogen. 100 Tle. der lufttrockenen Sporen enthalten:

	Trocken-					N-freier		
W.	substanz	Asche	Gesamt-N	Fett	Zellmembran	Extrakt	Pentosane	
12,10	87,90	12,68	3,25	5,10	9,15	40,66	0,80	
			(davon Eiweiß-					
			N: 2,94)					

In den Prodd. der Hydrolyse der Zellmembran fand Vf.: *d-Glucose*, *Ameisen- und Essigsäure*. Die Zellmembran war N-reich (6,12, bzw. 7,49% N). Die Zus. dieser ist je nach der Darstellungsmethode dem *Chitin* oder dem *Chitosan* (Mycosin von GILSON),  $C_{14}H_{26}O_{10}N_2$ , analog. 100 Tle. Asche enthalten:

K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , Mn, Mg, Cl	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
21,38	2,51	1,54	45,36	2,78	17,43	9,00

Das *Fett* des PAe.-Auszuges enthielt *Laurinsäure*, *Önathsäure*, *Ölsäure* und *Glycerin*. Aus der alkoh. Lsg. dieses Extraktes konnte ein *Wachs* (32,0%) u. ein *Diolinlecithin* isoliert werden.

Der in PAe. unl. Teil wurde mit Ä. extrahiert. Der Extrakt enthielt: *gesättigte und ungesättigte Fettsäuren*, *Teer*, *Wachs*, *höhere Alkohole* unbekannter Zus. und *Ester* (*Essigsäureisoamylester*). Der Rest der beiden Auszüge wurde mit A. extrahiert. Der in W. unl. Teil des A.-Extraktes enthielt die *K-Verb. eines unbekanntes Disaccharids*,  $C_{12}H_{21}O_{11}K$ ; sie ist l. in W., unl. in A. Mit SS. bildet sich das freie Disaccharid, welches in W. und A. unl. ist, sich aber in  $NH_3$  und Alkalien löst unter B. von Salzen. FEHLINGSche Lsg. reduziert es nach Inversion mit starker HCl. Aus dem Inversionsprod. wurde das Osazon der *d-Glucose* gewonnen. Der in W. l. Teil des A.-Extraktes enthielt *d-Mannit*, dessen  $\beta$ -*Modifikation*, sowie *pflanzliches Vitellin*. Bei Behandlung des Restes sämtlicher Extraktionen mit KOH isolierte Vf. eine fettartige M., welche *Öl*, *Palmitin*-, *Cerotin*-, *Capron*-, *Buttersäure*, *Glycerin*, *Ergosterin* u. *Teer* enthielt. Ferner wurden in Puccinia gram. *Fermente* (*Invertase*, *Katalase*, *Diastase* und *Lipase*) und *Pigmente* (braunrot und grün) nachgewiesen. (Sep. Zoot. Lab. 8. 85—120. 1912. Minist. f. Ackerbau. St. Petersburg.)

SCHÖNFELD.

Mary Louise Foster, *Eine vorläufige Studie über die biochemische Aktivität des Bacillus lactis erythrogenes*. Der Bacillus lactis erythrogenes gehört zur Gruppe der farbstoffbildenden Bakterien (vgl. FLÜGGE, Vol. II, S. 305). Das Bakterium wird zuweilen in Meiereien gefunden und ist in bezug auf den Menschen nicht pathogen. Die Unters. ist unternommen, um die spezifische Ursache des Katabolismus zu finden, wie auch die Natur des gebildeten Farbstoffs zu erforschen. Wird sterile Milch mit dem Bacillus geimpft, so tritt nach einigen Tagen eine sich allmählich bis zu Blutrot verstärkende Färbung ein, unter gleichzeitigem Koagulieren der Milch. Nach noch längerem Stehen scheiden sich an der Oberfläche feste Bestandteile ab, während sich am Boden eine dicke, viscosa Masse niederschlägt. Dieselbe verringert sich allmählich, und es setzt sich am Boden ein körniger Nd. ab, während die überstehende Fl. klarrot ist. Ein unangenehmer Leimgeruch tritt auf. Diese Vorgänge benötigen einen Zeitraum von 2—6 Monaten. Die bakteriologische Unters. der Fl. ergab reine Kulturen der Organismen. Die Fl. ist alkal. und enthält keine Milchsäure. Spuren von Ameisensäure sind nachweisbar. Ferner wurde Lactose nachgewiesen. Bei Verwendung einer alten Bakterienkultur wurde Glucose gebildet. Aus den weiteren Unterss., in bezug auf deren Einzelheiten auf

das Original verwiesen werden muß, folgt, daß die Einw. des Bacillus auf Milch fortschreitend katabolisch ist, die natürlichen Proteine werden bei der letzten B. von Mono- und Diaminosäuren gespalten. Diese proteolytische Änderung wird wahrscheinlich durch ein Enzym hervorgerufen. Ein l. Ferment, welches mit A. ausfällbar ist, spaltet das Kohlenstoffhydrat unter B. von Ameisen- und Essigsäure. Die Anwesenheit eines intracellularen Enzyms ist wahrscheinlich, dasselbe wird durch A. nach Zerstörung des Organismus frei. Neben diesen Veränderungen geht die B. eines Farbstoffes einher, welcher eine Färbung von Rot bis Mattbraun verursacht, die Färbung ist vom Alter etc. der Kultur abhängig. Der Farbstoff kann mit Amylalkohol ausgezogen werden, aus welchem derselbe mit Aceton ausgefällt werden kann. Die Krystalle sind l. in h. Eg. und bilden daraus rote, in Büscheln angeordnete Nadeln. Es sind auch vereinzelt farblose Krystalle anzutreffen. Die chemische Natur des Farbstoffs ist noch nicht bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 597—600. Mai. [29/1.] Northampton, Mass. SMITH College.) STEINHORST.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Rühle, *Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1912*. Zusammenfassender Bericht über im Jahre 1912 erlassene Verordnungen und Gesetze für den Bereich der Nahrungsmittelkontrolle, über Festsetzungen zur Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln u. über wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gesamtgebiete der Nahrungsmittelchemie. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 331—43. 6/6. [26/4.]) RÜHLE.

Philipp Eisenberg und Marie Okolska, *Untersuchungen zur Theorie der Desinfektion*. Verschiedene Neutralsalze wirken in höheren, je nach dem Salz verschiedenen Konzentrationen abtötend auf Bakterien. Es scheinen dabei nicht nur osmotische, sondern auch sog. Neutralsalz (Ionen)-Wirkg. im Spiele zu sein. Eine Reihe von lipoidlöslichen Antiseptics (A., Aceton, Ä., Phenol, o-Kresol, Natriumsalicylat, Natriumoleat, Natriumglykocolat, Chloralhydrat, Anilin, Pyridin, Chlf., Ameisensäure) werden durch Zusatz konz. Neutralsalzlsgg. in ihren antiseptischen Wirkg. gesteigert, und zwar meist nach Maß der antiseptischen Wirksamkeit der betr. Salze. Diese Steigerung beruht z. Tl. auf Beeinflussung der Verteilungskoeffizienten der betreffenden Desinfektionsmittel, z. Tl. auf Addition der Einwirkg. der Salze zu derjenigen der Antiseptica, z. Tl. vielleicht auch auf einer durch Salze bewirkten Änderung der Permeabilitätsverhältnisse der Plasmahaut. Eine Hemmung der Desinfektionswirkg. durch Neutralsalze wird beobachtet bei  $HgCl_2$ ,  $KMnO_4$ , Harnstoff. Den Neutralsalzen analog verhält sich in synergetischen und antagonistischen Verss. Natriumglycerophosphat, während Traubenzucker meist hemmend wirkt.

Die oben erwähnten lipoidlöslichen Desinfizienzien, außerdem  $HgCl_2$ , Alkalien und alk. Salze verstärken meist die Wirkg., wenn sie untereinander im synergetischen Vers. kombiniert werden, u. sind für diese Steigerung dieselben Momente zur Erklärung heranzuziehen, wie oben erwähnt, für die Neutralsalzsteigerung. Beim A., Phenol, Harnstoff, Anilin, Formaldehyd ist innerhalb ziemlich weiter Grenzen die abtötende Bakterienmenge für den Desinfektionserfolg von untergeordneter Bedeutung; maßgebend ist hier die Konzentration des Desinfiziens. Beim Aceton,  $HgCl_2$  u.  $KMnO_4$  wächst mit der zu desinfizierenden Bakterienmenge der wirksame Grenzwert ziemlich bedeutend, wenn auch nicht ganz parallel. Diese Erscheinung ist nur schwach ausgeprägt bei einer Zwischengruppe, die HCl,  $H_2SO_4$ , Oxalsäure, Ameisensäure, KOH, KCy,  $KJO_4$ , LiBr, Chlf., Chininchlorhydrat umfaßt. Bei den Stoffen der ersten Gruppe ist Aufnahme durch Absorption oder reversible

Adsorption mit nicht zu starker Begünstigung der Bakterienphase anzunehmen, während bei der zweiten in den wirksamen Grenzverdünnungen fast das ganze Desinfiziens von den Bakterien verankert wird. Die Zwischengruppe dürfte eine Aufnahme mit relativ stärker Begünstigung der Bakterienphase aufweisen.

Die Bindung des Phenols an die Bakterienzelle ist ein reversibler, diejenige des  $HgCl_2$  und  $KMnO_4$  ein teilweise irreversibler Vorgang. Die nachträgliche Unschädlichmachung des überschüssigen Desinfiziens bei Desinfektionsverss. stößt auf theoretische Bedenken, wegen der Reversibilität der Bindung der Desinfektionsmittel. In Heilvers. sind die Antidota der Desinfizienzien meist weniger wirksam, als in Schutzverss., manchmal wird sogar durch nachträglichen Zusatz des Antidots die Desinfektionswrkg. verstärkt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 69. 312—46. 4/6. Krakau. K. K. Hygien. Inst. d. Jag. Univ.) PROSKAUER.

Max Steiger und A. Döll, *Untersuchungen über die Desinfektionskraft des Sublimats*. In Bestätigung und durch Erweiterung der Verss. von OTTOLENGHI (Desinfektion 1. 211; 2. 105; 4. 65; C. 1909. I. 99. 1597; 1911. I. 1072), CRONER u. NAUMANN (Dtsch. med. Wochenschr. 37. 39; C. 1902. I. 1486) stellten Vf. fest, daß die bisher geltende Annahme,  $HgCl_2$  töte in wss. Lsg. von 1:1000 innerhalb kurzer Zeiträume die pathogenen Keime ab, nicht mehr aufrecht zu erhalten sei. Durch Neutralisation des  $HgCl_2$  mittels  $H_2S$  kann man nachweisen, daß nur ein Teil der mit dem  $HgCl_2$  in Berührung gebrachten Mikroben wirklich abgetötet wird. Bei Verwendung quantitativer Methoden lassen sich von den in  $HgCl_2$ -Lsgg. befindlichen Mikroorganismen etwa 2,5% als entwicklungsfähig nachweisen, selbst nach 30 Minuten langer Einw. dieses Desinfiziens. Obwohl es auf Grund der ausgeführten Abwaschungsverss. wahrscheinlich ist, daß das  $HgCl_2$  nicht nur oberflächlich absorbiert, sondern in den Zellen selbst verankert ist, bedarf diese Frage wegen ihrer praktischen Wichtigkeit noch weiterer Klärung.

Die Virulenz der in den  $HgCl_2$ -Lsgg. während gewisser Zeiträume suspendierten Mikroben wird bei den einen in relativ geringem Grade (Pneumokokken), bei anderen in etwas stärkerem Grade (Paratyphus B) abgeschwächt, wenn man durch nachträgliches Zugeben von  $H_2S$  das  $HgCl_2$  neutralisiert. Da  $HgCl_2$  in Ggw. von Eiweiß viel weniger wirksam ist, als in rein wss. eiweißfreien Medien, so ist trotz der Anschauung, daß es eines der wirksamsten Desinfektionsmittel in der chirurgischen Praxis sei, die Desinfektion mit  $HgCl_2$  jedenfalls da, wo Blut, Eiweiß usw. vorhanden ist, nicht sehr hoch einzuschätzen. Bei der heute noch von vielen Ärzten unterschätzten Giftigkeit des  $HgCl_2$  in stärkerer Konzentration sind die mitgeteilten Resultate von großer praktischer Bedeutung auch für die Händedesinfektion. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 324—44. Bern. Inst. zur Erforsch. d. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

Schroeter, *Die praktische Verwendbarkeit von Hausozonisierungsapparaten*. Vf. stellte Verss. mit dem „Ozonisator Otto“ und „Zonhyd“ an. Der erstgenannte App. erschöpfte sich in kurzer Zeit. Der App. war imstande, bei sehr geringer Keimzahl den größten Teil der Keime im W. zu vernichten, versagte aber bei Zunahme derselben, so daß man sich auf seine Kraft, Infektionserreger sicher zu vernichten, nicht verlassen konnte, zumal es auch vorkam, daß plötzlich infolge Klebens des Ankers die Lieferung von  $O_3$  überhaupt aufhörte, während das W. weiterfloß u. somit Krankheitskeime enthielt. Der App. erfüllt demnach nicht die Aufgabe und bietet nicht die Sicherheit, die von ihm unbedingt verlangt werden muß. — Der Zonhydapp. ist ebenfalls nicht imstande, sicher und regelmäßig Keime abzutöten, wenn auch zugegeben werden kann, daß eine gewisse Keimverminderung in fast allen Proben, auch in den künstlich mit Coli infizierten, stattgefunden hat. Auch dieser App.

dürfte für den Hausgebrauch bei eingetretenen oder zu befürchtenden Epidemien keinen sicheren Schutz vor der Gefahr einer Infektion gewähren, er würde unter Umständen sogar die Hausbewohner mehr gefährden, wenn sie im Vertrauen auf seine Leistung andere Vorsichtsmaßregeln außer acht ließen.

Es wird besonders hervorgehoben, daß beide App. erhebliche Fehler u. Mängel bezüglich ihrer technischen Ausrüstung aufwiesen, infolgedessen einerseits ein häufiges Versagen im Betrieb stattfand, andererseits wiederholte Reparaturen erforderlich waren. Die Ursachen für die ungenügenden Leistungen liegen in der zu geringen Lieferung von  $O_3$  — nur  $\frac{1}{10}$  der verlangten Menge — und in der kurzen Zeit, während welcher das  $O_3$  mit dem W. in Berührung war. — So gut und sicher wie die Ozonanlagen in Großbetrieben arbeiten, so unzuverlässig sind die kleinen Hausozonisierungsapparate. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 483 bis 506. Jena. Hyg. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

Konrich, *Zur Verwendung des Ozons in der Lüftung*. Dünne Jodkaliumlsgg. sind für die zuverlässige Best. von  $O_3$  nicht ratsam, da sie die  $O_3$ -Menge zu niedrig angeben; zwischen n. und doppelt n. Lsgg. ist der Unterschied praktisch belanglos. Schwächere als n. Lsgg. sind für die  $O_3$ -Best. unrätlich. Verss. mit  $O_3$ -Mengen von 0,03, 0,006 und 0,0937 g pro cbm zeigten, daß  $O_3$  selbst in höheren Konzentrationen als in der Lüftung angewendet werden darf, auf trockne Bakterien nicht desinfizierend wirkt; auch kann man schließen, daß Schwebeteilchen der Luft durch  $O_3$  nicht verbrannt werden. Dagegen stellen sich die Ergebnisse anders, wenn man feuchte Bakterien den geringen Ozonmengen aussetzt. — *Ozon ist ein giftiges Gas*; zuerst tritt Schläfrigkeit ein, schließlich Atemlähmung. Bei diesen Verss. über die Giftigkeit hat der  $O_3$ -Gehalt 10 mg im cbm betragen, also etwa 20 mal so viel, als bei der Lüftung maximal angewandt werden soll. Mit dieser 20 fach höheren Menge können Tiere nicht nur geschädigt, sondern auch getötet werden. Das  $O_3$  hat bei diesen Tierverss. als desodorierendes Mittel sehr schlecht gewirkt; eine Oxydation der chemisch unbekanntem Riechstoffe durch  $O_3$  erfolgte nicht, es handelte sich im günstigsten Falle um eine Überdeckung durch  $O_3$ . Die Zumischung des  $O_3$  zu dem üblen Geruch ist kein Gewinn, sondern sogar eine Verschlechterung. — An Menschen angestellte Verss. ergaben die gleichen Resultate, wie diejenigen an Tieren. Vf. kommt zu dem Schlusse, daß die Luftozonisierung immer nur als Notbehelf gelten kann, wenn es sich darum handelt, Gerüche zu überdecken, wofür die Lüftung allein dies wirklich nicht zustande bringt, sie leistet aber keine Luftreinigung. Feuchte u. trockene Luft verhalten sich dem  $O_3$  gegenüber wesentlich verschieden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 73. 443—82. Berlin. Hygien. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

L. Farcy, *Fettes Senföl*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (vgl. Ann. des Falsifications 5. 528; C. 1913. I. 186) bringt Vf. neuere Mitteilungen über das fette Öl von Sinapis (Brassica) juncea L. Nach näher angegebenem Verf. konnten daraus isoliert werden: Gesättigte Fettsäuren ca. 5,65%, SS. der Ölsäurereihe 78% (darin Erucasäure), SS. der Linolsäurereihe 9,5%, SS. der Linolensäurereihe 6,5% (Ann. des Falsifications 6. 282—84. Mai. Paris. Zentrallab. d. Finanzministeriums.)

GRIMME.

W. Hoepfner u. H. Burmeister, *Anacardiennüsse und Marzipanmassen*. Die Nüsse (Elefantennüsse der Apotheken) sind die entschälten, getrockneten Samen von Anacardium occidentale. Sie sind von großem Wohlgeschmack; ihre Zus. vgl. THEOPOLD (Pharm. Zentralhalle 49. 1057; C. 1909. I. 455). Im Gegensatz zu Mandeln, die frei von Stärke sind, enthalten die Nüsse (auch Cashewkerne genannt) Stärke in erheblicher Menge, die für ihren Nachweis in Marzipanmasse von

Wichtigkeit ist. Vf. fanden an durch Pressen aus den Nüssen selbst hergestelltem Fett, daß es eine klare, hellgelbe Farbe und angenehmen mandelartigen Geruch und Geschmack besitzt; ferner: Jodzahl nach HÜBL 84, VZ. 195, Refraktion bei 25°: 62. Eine einwandfreie Charakterisierung des Fettes der Anacardiennüsse gegenüber Mandel- und Erdnußöl läßt sich mit Farbkk. (nach BAUDOUIN, SOLT-SIEN, HALPHEN, BELLIER u. a.) nicht erbringen. Eine einwandfreie Begutachtung könnte sich nur auf Grund einer eingehenden Prüfung u. Mk. ermöglichen. Die Schalen der Nüsse enthalten das giftige, blasenziehende *Cardol*.

Zur *Unters. von Marzipanmassen* genügt im allgemeinen Best. des Gehaltes an W., Fett u. Gesamtzucker. Mandelmassen, wie sie in Marzipanfabriken verarbeitet werden, enthalten im Durchschnitt 41% Fett und 4% Zucker; mit Hilfe dieser Zahlen kann man an Hand der in einer Marzipanmasse gefundenen Werte für Fett und Zucker die Menge der verwendeten Mandeln und des zugesetzten Rohrzuckers berechnen, falls nicht besondere Umstände, wie abweichender Fettgehalt der Mandeln, eintreten. Der Wassergehalt der Marzipanmassen betrug im allgemeinen 10—17%; über 18% W. dürfte als Beschwerde gelten. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 185—88. 30/5. [20/4.] Hamburg. Handelslab. Dr. W. HOEFFNER.) RÜHLE.

**Georg Buchner und Hanns Fischer, Über das ostindische Bienenwachs (Gheddawachs) und das sogen. Chinawachs. I. Georg Buchner.** Gheddawachs ist ein echtes Bienenwachs, das sich nach LIPP und KUHN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 184; C. 1912. II. 722) vom gewöhnlichen Bienenwachs dadurch unterscheidet, daß es nur einen Alkohol, nämlich *Cerylalkohol*, hauptsächlich in Form eines Esters enthält, während im gewöhnlichen Bienenwachs hauptsächlich *Myricylalkohol* und nur wenig *Cerylalkohol* als Ester vorkommt. In beiden Wachsorten kommen die gleichen KW-stoffe  $C_{26}H_{54}$  und  $C_{30}H_{62}$  vor. Über die im Gheddawachs in Form von Estern vorkommenden SS. liegen abgeschlossene Arbeiten noch nicht vor; es soll sich auch hierin vom gewöhnlichen Bienenwachs unterscheiden. Durch diese neuen Unters. ändert sich aber nichts hinsichtlich der bisher geübten Unters. u. Beurteilung des Gheddawachses auf Reinheit, bezw. auf Zusätze und seine Unterscheidung von gewöhnlichem Bienenwachs (vgl. BUCHNER, Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 225 u. 18. 90; C. 1911. II. 729 u. 1912. I. 1387). Als Chinawachs bezeichnete Wachsproben verhalten sich ganz wie das Gheddawachs. Es ist unzulässig, auf den positiven Ausfall der Acroleinprobe eine Beurteilung ausländischer Wachse zu gründen in Anbetracht der Empfindlichkeit der Probe und der Tatsache, daß die meisten ausländischen Wachse Spuren von Glyceriden enthalten (BUCHNER, l. c.). Trübungen beim Verdünnen des von A. möglichst befreiten Verseifungsrückstandes berechtigen nicht ohne nähere Prüfung zur Annahme eines Zusatzes von Paraffin (BUCHNER, l. c.). Als Chinawachs können zurzeit drei verschiedene Prodd. vorliegen: 1. Das eigentliche harte chinesische Insektenwachs (*Cerotinsäurecerylester*). — 2. Ein Bienenwachs aus China, das sich wie das gewöhnliche europäische Bienenwachs der *Apis mellifica* verhält. — 3. Ein Bienenwachs, das ganz dem Gheddawachs gleicht oder sich von diesem durch eine stark erhöhte VZ. unterscheidet. Als Japanwachs kommen auch drei ganz verschiedenartige Prodd. vor: 1. Der fälschlich Japanwachs genannte Japantalg. — 2. Ein mit dem Gheddawachs identisches Bienenwachs. — 3. Ein dem echten Chinawachs ähnliches Prod. (*Cerotinsäurecerylester*). Bei reinen als Ghedda- und Chinawachs bezeichneten Wachsproben fand Vf. folgende Werte für:

	SZ.	Esterzahl	VZ.	Verhältniszahl
Gheddawachs (132 Proben)	5,3—12,20	75,23—103,09	81,77—110,35	7,4—18,8
Chinawachs (13 Proben)	5,33—9,74	76,11—111,45	82,12—120,17	11,0—17,9.

II. Hanns Fischer. Vf. hat versucht, in Indien an Ort und Stelle Näheres über das indische oder Gheddawachs zu erfahren und zu dem Zwecke Erkundigungen über die verschiedenen Bienenarten, die Bienennahrung, das Einsammeln der Waben, deren Fundort, die Ausbeute, die Trennung von Wachs und Honig u. die Beigaben oder Verfälschungen angestellt. Der ausführliche Bericht hierüber ist im Original nachzulesen. Weiterhin ist Vf. auf den Unterschied des Gheddawachses von dem mit ihm im allgemeinen übereinstimmenden Chinawachs eingegangen. Bei seinen Mitteilungen hält sich Vf. an den Bericht HOOPERS über die Herkunft, Darst., Handel und Zus. des Bienenwachses Britisch-Indiens (The Agricultural Ledger 1904. Nr. 7). Die Konstanten des europäischen Bienenwachses sind nach LEWKOWITSCH (Chemische Analyse der Öle, Fette und Wachse) — die Mittelwerte in Klammern — für F. 61,5—65° (63,2); SZ. 16,8—21,2 (19); EZ. 71,8 bis 76,1 (73,9); VZ. 87,8—107,0 (97,4); Jodzahl 7,9—11 (9,4). Die hauptsächlichsten Verfälschungstoffe zeigen folgende Werte für:

	F.	SZ.	EZ.	VZ.
Japanwachs . . . . .	54°	20	200	220
Carnaubawachs . . . . .	84°	4	75	79
Chinawachs . . . . .	81°	Spur	63	63
Talg . . . . .	45°	4	176	180
Stearinsäure . . . . .	71°	195	—	195
Rosin . . . . .	100°	140	20	160
Paraffin oder Ceresin . . . . .	44—61°	—	—	—

Im indischen Museum zu Calcutta untersuchte Proben indischen Bienenwachses gaben nach HOOPER folgende Werte:

	F.	SZ.	EZ.	VZ.	Jodzahl
Herkunft unbekannt (20 Proben)					
Mittel . . . . .	63,9°	8,5	88,9	97,4	6,3
Höchster Wert . . . . .	69°	13,2	136,1	145,6	10,7
Niedrigster Wert . . . . .	61,5°	5,2	74,8	85,4	2,3
von <i>Apis dorsata</i> (23 Proben)					
Mittel . . . . .	63,1°	7,0	89,4	96,2	6,7
Höchster Wert . . . . .	67°	10,2	97,8	105,0	9,9
Niedrigster Wert . . . . .	60°	4,4	69,5	75,6	4,8
von <i>Apis florea</i> (5 Proben)					
Mittel . . . . .	64,2°	7,5	95,6	103,2	8,0
Höchster Wert . . . . .	68°	8,9	123,8	130,5	11,4
Niedrigster Wert . . . . .	63°	6,1	80,8	88,5	6,6
von <i>Apis indica</i> (6 Proben)					
Mittel . . . . .	63,25°	6,8	89,6	96,2	7,4
Höchster Wert . . . . .	64°	8,8	95,9	102,5	9,2
Niedrigster Wert . . . . .	62°	5,0	84,0	90,0	5,3
von <i>Trigona</i> spp. (8 Proben)					
Mittel . . . . .	70,5°	20,8	89,6	110,4	42,2
Höchster Wert . . . . .	76°	22,9	128,3	150,0	49,6
Niedrigster Wert . . . . .	66°	16,1	55,2	73,7	30,2

Indisches Bienenwachs stammt von drei Bienenarten, nämlich *Apis dorsata*, *Apis indica* und *Apis florea*, hauptsächlich von ersterer. Das Wachs dieser

drei Arten ist identisch in der Zus. und wird selten verfälscht (nach HOOPER geschieht dies hauptsächlich auf den europäischen Märkten); nach der Analyse weicht es von dem europäischen durch eine niedrigere SZ. ab. Das Wachs der Trigona weicht in seinen Eigenschaften und seiner Zus. von dem der wirklichen Bienen ab. Bei vier von den acht untersuchten Proben Trigonawachses wurden die unl. Anteile bestimmt zu 3,1, 4,5, 6,3 und 22,6%. Zahlreiche Analysen von SCHULTEN, die Vf. noch angibt, zeigen durchschnittlich dieselben Zahlen, wie die vom indischen Museum erhaltenen. Auf die Tabelle zur ungefähren prozentualen Best. von Gemischen von Ghedda- und gewöhnlichem Bienenwachs nach BUCHNER, die Vf. gibt, sei verwiesen, ebenso auf die kurzen Mitteilungen über die Herkunft des normalen Bienenwachses aus China u. des chinesischen Insektenwachses (*Cerotinsäurecerylester*). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 147—58. 30/4. [15/3.]; 170—75. 15/5.; 188—95. 30/5. München. Unters.-Lab. von G. BUCHNER.) RÜHLE.

P. Buttenberg und G. Romstöck, *Käse mit Phantasienamen*. Angabe der Untersuchungsergebnisse von 36 Proben und Erörterung der einschlägigen Verhältnisse hinsichtlich Fettgehalt, Bezeichnung u. a. (Vgl. BUTTENBERG, PENNDORF u. PFIZENMAIER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 669; C. 1912. II. 739.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 598—602. 15/5. [21/3.] Hamburg. Hyg. Inst.) RÜHLE.

E. Hugues, *Die Muskatellerweine von Frontignan*. Die in Frontignan hergestellten Muskatellerweine lassen sich in Likörweine und natürlich süße Weine unterscheiden. Die Likörweine werden hergestellt durch Zusatz von 15% A. zum Moste zu Beginn der Gärung (vor der Trennung von Most und Trester). Diese Weine haben das ausgesprochenste Aroma. Die natürlich süßen Weine werden gewonnen durch Zusatz von höchstens 10% A. zum Moste, der durch Gärung schon ca. 14% A. enthält. Es ist klar, daß die Zus. dieser beiden Weinsorten sehr voneinander verschieden ist, außerdem schwankt sie mit den Jahrgängen. Nachstehende Tabelle gibt Mittelwerte für die Jahrgänge 1911 und 1912:

Bestimmte Bestandteile	Likörweine		Natürlich süße Weine	
	1911	1912	1911	1912
A. durch Destillation (Volum-%) . . . . .	15,0	15,4	15,0	14,9
Gesamtsäure (als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (g in 1 l) . . . . .	2,35	3,67	3,25	14,40
Nicht flüchtige S. (als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (g in 1 l) . . . . .	2,15	3,52	2,87	4,00
Flüchtige S. (als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (g in 1 l) . . . . .	0,20	0,15	0,48	0,40
Asche (g in 1 l) . . . . .	2,50	3,20	3,10	3,35
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g in 1 l) . . . . .	0,77	0,53	0,59	0,62
Gesamtschweflige S. (g in 1 l) . . . . .	0,152	0,064	0,153	0,096
Drehung (Saccharimetergrade) . . . . .	—48	—53	—64	—68,3
Reduzier. Zucker (als Glucose) (g in 1 l) . . . . .	250,40	309,20	210,00	196,60
Verhältnis Zucker : Drehung . . . . .	5,2	5,3	3,2	2,8

Die Muskatellerweine von Frontignan zählen zu den besten Dessertweinen, sie haben eine goldgelbe Farbe und ausgesprochenes Bouquet und Geschmack. Vor der Benutzung sollen sie mindestens 3 Jahre im Faß gelagert haben. Mit dem fortschreitenden Alter verändert der Wein seine Zus., der Muskatgeschmack geht zurück, und die Weine erhalten eine Milde und Feinheit des Feuers, wie sie von keinem Orientweine erreicht wird. (Ann. des Falsifications 6. 287—89. Mai. Montpellier. Weinversuchsstation.) GRIMME.

**R. Marcille, Über die tunesischen Weine.** Die Rechtsdrehung der tunesischen Weißweine ist nicht auf Edelfäule, sondern auf klimatische Einflüsse zurückzuführen. Die Weinlese beginnt in Tunis am 15. August und ist in der Regel am 15. September beendet. Das Temperaturmittel schwankt im August von 18,9 bis 33,8°, im September von 17,8—33,0°, die relative Luftfeuchtigkeit erreicht in der Nacht 80%, am Tage schwankt sie zwischen 40 u. 50%. (Ann. des Falsifications 6. 295—96. Mai. Tunis.) GRIMME.

**A. Kickton und Murdfield, Herstellung, Zusammensetzung und Beurteilung des Portweines.** Der Portwein ist ein nur im Weinbaugebiete des Douro nach altüblichem Verf. hergestellter Dessertwein. Die Herst. geschieht derart, daß die Maische frischer Trauben mit den Kämmen der stürmischen Gärung überlassen und der hierauf abgelassene Wein durch Spritzusatz (fast nur A. aus Wein) in der weiteren Gärung<sup>4</sup> gehemmt wird. Die so gewonnenen Grundweine erfahren eine weitere Kellerbehandlung, die besonders in der Aufsüßung durch aromatische, zuckerreiche Dessertweine (aus Muskatellertrauben) und durch Geropiga, sowie in weiteren Spritzusätzen, zum Teil auch in Zusätzen alten, wertvollen Portweines besteht. Nur in besonders guten Jahrgängen unterbleibt die Aufsüßung. Geropigas sind nicht eingekochte Moste, wie von einigen angenommen wird; sie entstehen derart, daß die Gärung gewöhnlichen Traubenmostes durch sofortigen oder nach kurzem Angären erfolgenden Zusatz von großen Mengen Weinalkohols verhindert wird.

Die Zus. echter Portweine ist aus folgenden Werten zu ersehen, die durch Analysen von Erzeugnissen angesehener Weinfirmer im Hygienischen Institut zu Hamburg in den Jahren 1910 u. 1911 bei Gelegenheit der Auslandsweinkontrolle erhoben wurden; es bedeutet a) niedrigster, b) höchster, c) Mittelwert.

Zahl der Proben	Alkohol		Extrakt nach WINDISCH	Gesamtsäure	Invertzucker	Zuckerfreier Extrakt	Fructose	Glucose	
	g in 100 cem	Raum-%							
							in % des Invertzuckers		
							g in 100 cem		
28 (rot) . . . . .	a)	14,95	18,84	6,85	0,350	5,73	1,86	52	38
	b)	16,87	21,26	12,38	0,487	10,35	2,51	62	48
	c)	15,74	19,88	9,69	0,425	7,58	2,12	57	43
24 (rot) . . . . .	a)	15,11	19,04	8,95	0,345	7,01	1,65	53	37
	b)	17,27	21,76	11,43	0,510	9,17	2,56	63	47
	c)	16,49	20,83	10,39	0,424	8,36	2,03	59	41
89 (rot) . . . . .	a)	12,50	15,75	6,54	0,315	4,62	1,38	49	35
	b)	17,31	21,81	14,09	0,470	11,97	2,32	65	51
	c)	16,04	20,21	9,77	0,397	7,88	1,88	55	45
35 (weiß) . . . . .	a)	13,24	16,69	6,44	0,330	4,61	1,28	52	36
	b)	17,82	22,45	14,46	0,470	12,47	2,41	64	48
	c)	16,02	20,19	10,02	0,400	8,19	1,83	57	43

Wesentlich ist ein hoher Alkoholgehalt, ein für Süßweine mittlerer Gehalt an Extrakt, ein verhältnismäßig geringer Gehalt an S. und zuckerfreiem Extrakt und ein Überwiegen der Fructose über die Glucose. Die Alkoholstärke liegt meist zwischen 14,5 und 17,5 g in 100 cem, entsprechend etwa 18 u. 22 Raum-%. Als „edler Wein aus der Dourogegend“ gilt nur Wein (nach portugiesischem Gesetze)

von nicht weniger als 16,5 Raum-%, der aus der genannten Gegend stammt. Weiterhin schwankte in den meisten Fällen der Gehalt an:

Extrakt . . . . .	zwischen	8,0	und	11,5 g	in 100 ccm
Gesamtsäure . . . . .	„	0,3	„	0,5 g	„ 100 „
zuckerfreiem Extrakte . . . . .	„	1,5	„	2,5 g	„ 100 „
Glycerin . . . . .	„	0,5	„	0,7 g	„ 100 „
Asche . . . . .	„	0,15	„	0,3 g	„ 100 „
Phosphorsäure . . . . .	„	15	„	30 mg	„ 100 „
Fructose . . . . .	„	51	„	63%	des Gesamtzuckers.

Ein analytischer Unterschied zwischen rotem und weißem Portweine ist in den Hauptbestandteilen mit Sicherheit nicht festzustellen.

Im ganzen werden angegeben die Analysen von 343 roten u. 72 weißen Portweinen bekannter und zuverlässiger Herkunft und von 73 roten und 28 weißen als „Portwein“ bezeichneten Erzeugnissen wenig zuverlässiger oder unsicherer Herkunft (vgl. Original).

Wegen der Erörterungen auf Grund der Analysen im einzelnen und der Beurteilungsfragen ist das Original nachzulesen. Es ergibt sich, daß es sehr wohl möglich ist, auf Grund der analytischen Werte eines Dessertweines bestimmte Feststellungen dahin zu treffen, ob ein echter Portwein vorliegt oder nicht.

Weiter werden noch die Analysen von 6 roten und 3 weißen Geropigas gegeben, deren Zus. folgende Werte zeigen:

	D. bei 15°	Alkohol		Extrakt nach WINDISCH	Gesamtsäure	Invertzucker	zuckerfreier Extrakt	Fructose	Glucose	
		g in 100 ccm	Raum-%							
g in 100 ccm										
								in % des Invertzuckers		
rot . . . . .	1.	1,0346	13,76	17,34	14,46	0,330	12,70	1,76	55	45
	2.	1,0814	9,92	12,50	25,41	0,390	23,03	2,38	51	49
weiß . . . . .	3.	1,0681	10,81	13,63	22,22	0,465	20,39	1,83	49	51

Die Geropiga Nr. 1 ist zweifellos derart hergestellt, daß man den von einer ziemlich weit angereichten roten Traubenmaische abgepreßten Saft durch mäßige Spritzung stumm gemacht, d. h. die Gärung weiterhin unmöglich gemacht hat. Die Geropigas Nr. 2 u. 3 sind offenbar unvergorene oder kaum angereichte Moste, die durch einen Spritzzusatz an der Gärung verhindert worden sind. Der Grund für das Vorherrschen der Fructose über die Glucose in der Geropiga Nr. 1, wie überhaupt allgemein in den echten Portweinen, ergibt sich aus der Erwägung, daß bei der Gärung die Glucose, wie bekannt, zunächst in erheblich höherem Maße angegriffen wird als die Fructose; im Moste vollreicher Weintrauben finden sich beide Zuckerarten in etwa gleichen Mengen vor (vgl. Geropigas Nr. 2 und 3). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 625—75. 1/6. [29/4.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

RÜHLE.

A. Osterwalden, *Die Bildung flüchtiger Säuren in zuckerfreien Weinen und Nährlösungen bei Luftzutritt durch reingezüchtete Weinhefen nach R. Meissner*. Diese von MEISSNER (Ztschr. f. Gärungsphysiol. 2. Heft 3) veröffentlichte Arbeit gibt dem Vf. Gelegenheit zu einigen Bemerkungen (vgl. auch Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 32. 481; C. 1912. I. 1128), worin er nachweist, daß die von MEISSNER gegen seine Anschauungen erhobenen Bedenken nicht zutreffen. Letztere betreffen

die Behauptung des Vfs., daß ein Abbau nichtflüchtiger SS. bei der B. flüchtiger SS. durch Hefen nicht in Betracht komme. Vf. belegt seine Gegenbeweise durch Zahlen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 38. 8—14. 21/6. Wädenswil. Schweizer Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) PROSKAUER.

Kodama, *Über die Wirkung von Alkohol in verschiedener Konzentration auf die antigenen Eigenschaften von Pferdefleischeiweiß*. Es gelingt bei der vom Verf. angewandten Methode nicht mehr, die spezifische Eiweißnatur von Organstücken, die jahrelang in absol. A. gelegen haben, mit Hilfe der anaphylaktischen Rk. festzustellen. Durch die Einw. des A. in verschiedenen Konzentrationen auf Pferdefleischeiweiß gehen die antigenen Fähigkeiten dieses Eiweißes mit der Zeit verloren, und zwar um so schneller, je konzentrierter der A. ist. Dies trifft besonders dann zu, wenn die Wrkg. des A. auf frische Fleischstückchen untersucht wird. Dagegen war die Wrkg. des A. auf getrocknetes Fleisch nicht bei Verwendung von abs. A. am stärksten, sondern beim 60%igen. Man kann sagen, daß die stärkste Wrkg. von 60—70%ig. A. ausgeübt wird. Vom A. werden zuerst die anaphylaktogenen, dann die für die Komplementbindung nötigen antigenen und zuletzt die präzipitinogenen Fähigkeiten zerstört. Formalin wirkt noch stärker zerstörend als die wirksamste Alkoholkonzentration auf alle antigenen Fähigkeiten des Pferdefleischeiweißes. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 74. 30—44. 25/4. Tokio. Inst. f. Hyg. u. Bakteriologie d. Univers. Straßburg i./E.) PROSKAUER.

P. Carles, *Das Senfmehl des Handels*. (Vgl. S. 90). Die Unters. von 7 verschiedenen Handelsmarken ergab einen Gehalt an Senföl von 0,85 (Bombay), 0,89 (Bari), 0,95 (Elsaß), 0,99 (Levante), 1,25 (England), 0,06 u. 0,07% (Rußland). Durch Pressen teilweise entölte Samen zeigten einen Senfölgelhalt von 0,30, 0,77 und 1,26%, durch P.Ae. völlig entfettete einen solchen von 1,25, 1,18 und 1,45%. Gesiebte Mehle endlich enthielten 1,01, 0,95 und 0,58% Senföl; die zentralen gelben Teile des Senfsamens sind etwa doppelt so reich an Senföl, als die braunen und schweren, äußeren Teile des Samens. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 535—40. 1/6.; Ann. des Falsifications 6. 256—60. Mai.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

Austin F. Rogers, *Geltung des Gesetzes von der Rationalität der Indices und Analogie zwischen den chemischen und kristallographischen Grundgesetzen*. Vf. bespricht die verschiedenen Ansichten über das HAUYsche Gesetz der Rationalität der Indices, und ist der Meinung, daß diese rational sein müssen. Dieselben sind gewöhnlich klein, können jedoch auch groß sein, und je größer sie sind, desto seltener sind die Flächen. Die Analogie zwischen diesem Gesetz und dem Verbindungsgesetz der chemischen Elemente wird auch kurz besprochen. (Proceed. of the Amer. Philos. Soc. 51. 103—117; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 181—82. 20/5. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

H. Baumhauer, *Über die goniometrischen Verhältnisse, Ätzerscheinungen und Symmetrie des Natroliths*. Die Unterss. ergaben, daß der Natrolith dem Hemimorphismus nach der Vertikalachse unterliegt. Bei den von STADTLÄNDER (N. Jahrb. f. Mineral. 1885. II. 113) konstatierten Zwillingungsverwachsungen ließ sich nachweisen, und zwar durch Ätzfiguren, daß die verbundenen Individuen nicht symmetrisch nach der Basis orientiert sind, obgleich deren Vertikalachsenpole entgegengesetzt liegen. Es ist das der erste Fall derartiger Zwillingungsverwachsung bei

rhombisch-hemimorphen Krystallen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 304—13. 15/5. Freiburg i. S.) ETZOLD.

H. Stremme, *Über das Verhalten des Cimolits vor dem Lötrohr mit Kobalt-solution*. Im weiteren Verfolg seiner und THUGUTTS Arbeiten (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 661; 1911. 97. 205; 1912. 35; C. 1908. II. 2032; 1911. I. 1005. 1194; 1912. I. 848) wies Vf. nach, daß der Cimolit in die Reihe der Allophanoide gehört, prüfte auch den aus Augit hervorgegangenen Cimolit im Limburgit der Limburg und erklärt alle gegen die Zusammengehörigkeit der Allophanoide von THUGUTT erhobenen Einwendungen für nicht hinreichend begründet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 313—18. 15/5. Berlin.) ETZOLD.

A. Hutchinson und A. E. H. Tutton, *Über die Temperatur der optischen Einachsigkeit des Gipses*. Um diese Temp. genau zu bestimmen (vgl. TUTTON, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 81. 40; C. 1909. I. 210; BRAUNS, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1901. 601; C. 1911. II. 401; KRAUS und YOUNGS, N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 123; C. 1912. II. 1234), wurde die Gipsplatte in eine oben und unten mit Glasplatten abgedeckte Messingzelle gebracht und durch dieselbe gesättigte Lsg. von Calciumsulfat geleitet, deren Temp. beim Ein- und Austritt durch vollständig eingetauchte Thermometer genau kontrolliert werden konnte. Es ergab sich, daß der Gips einachsig wird für Na-Licht bei  $90,9^\circ$  (korrigierter Wert, der abgelesene betrug im Mittel  $90,36^\circ$ ), für Li-Licht bei  $90,2^\circ$  und für F-Licht bei  $90,1^\circ$ , dagegen für Licht mit  $0,000573$  mm Wellenlänge bei  $91^\circ$ . (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 218—24. 3/6. Cambridge-Yelverton.) ETZOLD.

Albert Ritzel, *Translation und anomale Doppelbrechung bei Steinsalz und Sylvin*. Die Verss. wurden angestellt, indem auf einem Salzprisma mit einer Stahlspitze sich rechtwinklig durchkreuzende Linien gezogen, deren Abstände u. Mk. genau festgestellt und alsdann die bleibenden Veränderungen bei ausgeübtem Druck beobachtet und gemessen wurden. Einseitigem Druck gegenüber verhält sich Steinsalz, als ob es aufgebaut wäre aus dünnen, schwer deformierbaren, parallel den Rhombendodekaederflächen verlaufenden und in der Richtung der Rhombendodekaederdiagonalen leicht gegeneinander verschiebbaren Platten. Mechanische Deformationen haben optische Anomalien zur Folge. Ähnlich dem Steinsalz verhalten sich Sylvin, Brom- und Jodkalium, doch wird beispielsweise ein Steinsalzprisma mit dem Rhombendodekaeder als Druck- und dem Würfel als Beobachtungsfäche durch Druck schmaler, ein Sylvinprisma aber breiter, weil bei ihm nicht nur das Rhombendodekaeder Gleitfläche ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 238—76. 3/6. Jena.) ETZOLD.

K. Andrée, *Über ein blaues Steinsalz*. Bei einem Steinsalzspaltungsstück von Leopoldshall ist die Färbung sichtlich durch Druckwirkungen bestimmt worden, also erst während oder nach letzteren, die auch die Doppelbrechung hervorriefen, erfolgt. (Kali 20. 497—501; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 195. 20/5. Ref. NAUMANN.) ETZOLD.

S. Valentiner, *Heliumgehalt im blauen Steinsalz*. Vf. findet in 1200 g blauem Steinsalz von Wilhelmshall zu Anderbeck ca. 1,5 ccm Helium oder in 100 g 0,13 ccm, während STRUTT 1908 in 100 g gewöhnlichem Steinsalz von Staßfurt 0,0233 ccm He feststellte. Falls den Unterschied keine zufällige Ursache bedingt hat, könnte demnach wohl an eine radioaktive Entstehung der Blaufärbung gedacht werden. (Kali 6. 1—3; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 195. 20/5. Ref. BOEKE.) ETZOLD.

W. Meigen, *Der „Hydromagnesit“ von Sasbach am Kaiserstuhl*. Die harten, knolligen, weißen Massen in Hohlräumen des unteren Lavastromes am Südabhang des Limbergs sollten nach der von SANDBERGER veranlaßten Analyse wasserhaltig sein, reine Stücke ergaben jedoch 47,89 MgO u. 51,88 CO<sub>2</sub>, also reinen Magnesit. Der Wassergehalt wird durch Zeolithbeimengungen vorgetäuscht. (Ber. oberrhein. geol. Ver. 43. Vers. 1910. 79—80; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 202—3. 20/5. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

A. A. Johnston, *Hexahydrat, ein neues Mineral*. Am Ufer des Bonaparte river, British Columbia, wurde das neue Mineral MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O in einem veränderten Schiefer Trümer und unregelmäßig verteilte Massen bildend gefunden. Grob- bis feinfaserig, unvollkommen nach dem Prisma spaltbar, grünlichweiß, perlmutt- glänzend, ll. in W., vor dem Lötrohr schmelzend, ohne sich aufzublähen, D. 1,757. Zus. nach Abzug von 1,78 SiO<sub>2</sub> und Berechnung auf 100: 35,19 SO<sub>3</sub>, 17,48 MgO, 47,33 H<sub>2</sub>O. (Summary Report. Geol. Surv. Canada 1911. 256; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 213. 20/5. Ref. BOEKE.)

ETZOLD.

Federico Millosevich, *Über den sogenannten Hydrodolomit von Marino (Vulcano Laziale)*. Das vom Vf. untersuchte Material bestand in % aus:

CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
34,87	18,40	41,23	5,26	0,21	0,38

Der Gehalt an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> ist nur als Verunreinigung anzusprechen, so daß sich als wahre %ig. Zus. des Materials ergibt:

CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
34,95	18,44	41,33	5,28

Zur vollständigen Absättigung des CaO zum Calcit werden 27,46% CO<sub>2</sub> verbraucht, der Rest vereinigt sich mit 16,77% MgO zu Hydromagnesit. Der Hydrodolomit von Marino ist am besten als *Hydromagnocalcit* anzusprechen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 642—47. 4/5.)

GRIMME.

Richard Daub, *Beiträge zur Kenntnis der Kontaktmineralien aus dem körnigen Kalke des Kaiserstuhls*. Die Arbeit enthält folgende Analysen DITTRICHs. *Barytbiotit* 1. und 2. — *Forsterit* 3, danach 25Mg<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub> + 1(Fe, Mn)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, D. 3,18—3,25. Beide Mineralien im Koppitkalkstein.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	BaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	H <sub>2</sub> O
1.	29,84	18,43	2,41	0,53	8,17	25,02	5,11	5,04	0,29	—	4,96
2.	29,54	18,88	3,00	0,53	8,08	24,84	5,06	4,93	0,23	—	4,40
3.	38,74	1,23	1,42	2,25	1,75	50,54	—	0,39	0,15	1,33	0,37.

(Inaug.-Diss. Freiburg 1912. 45 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 214—17. 20/5. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

W. E. Ford und W. M. Bradley, *Hetärolith von Leadville, Colorado*. Das Mineral war auch durch die von PALACHE (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 180; C. 1910. I. 1170) veröffentlichte Analyse noch nicht hinreichend bekannt geworden. Vf. beschreibt jetzt, daß es in Leadville zwischen einem blauen Kalkstein und einem Quarzit auftritt, begleitet von Calamin und Smithsonit. Es ist radiär struiert mit warziger Oberfläche, ähnlich dem Goethit u. Manganit. Feine Fragmente werden u. Mk. mit dunkelbrauner Farbe durchsichtig, sind doppeltbrechend (>1,78), löschen parallel den Prismenkanten aus, lassen aber sonst nichts über das Krystallsystem erkennen. Bruch splitterig, Härte zwischen 5 u. 6, D. 4,6,

Glanz halbmattlich, Farbe dunkelbraun bis schwarz. Strich dunkelschokoladebraun. Es ist uneschmelzbar, gibt mit Natriumcarbonat auf Kohle den Zinkoxydbeschlag, mit Flußmitteln die Rkk. auf Mn und ist in HCl II. unter Cl-Abgabe. Aus BRADLEYs Analysen folgen die unten stehenden Mittelwerte. Das Mangan scheint in der Sesquioxydform zugegen zu sein, und zwar würden auf dasselbe nach der gemachten MnO-Angabe 56%  $Mn_2O_3$  kommen. Unter dieser Annahme wird man auf die Formel  $4ZnO \cdot 3Mn_2O_3 \cdot 2H_2O$  geführt. Hierbei ist die Kieselsäure nicht berücksichtigt worden, die wohl an beigemengten Calamin gebunden sein könnte und als solcher in Abzug gebracht die Formel in  $2ZnO \cdot 2Mn_2O_3 \cdot H_2O$  umwandeln würde. Auf dieselbe Formel wird man geführt, wenn man in der von PALACHE veröffentlichten Analyse die Kieselsäure als an Chalkophanit gebunden betrachtet und für diesen den erforderlichen Abzug macht:

ZnO	MnO	O	CaO	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Summe
37,56	50,34	5,99	Sp.	4,36	2,69	100,94.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 600—4. Juni. SHEFFIELD Scientific School.)  
ETZOLD.

Z. v. Toborffy, *Über Kupferlasur und Weißbleierz von Tsumeb*. Eingehende kristallographische Beschreibung der von SCHNEIDER (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1906. 388; C. 1906. II. 453) und MAUCHER (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 24; C. 1908. I. 883) bereits erwähnten Mineralien. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 225—37. 3/6. Budapest.)  
ETZOLD.

A. Serra, *Über einen merkwürdigen Granat von Fluminimaggiore*. Honiggelbe, zonarstruierte, optisch anomale Granaten liegen im Bleiglanz und sind nach der unten stehenden Zus. *Andradit* mit einer bedeutenden Menge des Grossularsilicats  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ . Nahezu die gleiche Zus. hat der ebenfalls im Bleiglanz liegende Granat von Sala in Schweden:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	Summe
34,53	6,05	25,10	0,84	Sp.	33,67	100,19.

(Rend. R. Accad. Scienze Fis.-Mat. di Napoli 1910. 222—24; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 314. 3/6. Ref. ZAMBONINI.)  
ETZOLD.

Austin F. Rogers, *Dahlit (Podolit) von Tonopah, Nevada; Voelckerit, ein neues basisches Calciumphosphat; Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung von Apatit und Phosphorit*. (Ztschr. f. Krystallogr. 52. 209—17. — C. 1912. I. 203.)  
ETZOLD.

Ernst Hugel, *Über den Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl*. Zuerst wurden die Methoden zur Trennung von Titan und Niob nachgeprüft u. dann der Dysanalyt unter Trennung der seltenen Elemente analysiert (vgl. SOELLNER, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 310; C. 1912. II. 144). G. 4,26, Härte 5,5. Die Analysen geben abweichende Werte auf Grund ursprünglicher Verschiedenheiten, die zuerst angeführte ist das Mittel aus drei Analysen. Als Formel wird gegeben:  $RO \cdot Nb_2O_5 + 6RO \cdot TiO_2 + 2RO \cdot 2TiO_2$ .  $Nb_2O_5$  ist jedenfalls so reichlich vorhanden, daß der Dysanalyt als besonderes Mineral gelten muß. Derselbe enthält zwar Uran in nicht unmittelbar nachweisbaren Mengen, ist aber etwas radioaktiv:

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO
0,29	48,31	16,12	21,63	3,32	—	5,35	1,25	0,39	4,20	0,02
0,33	38,70	25,99	23,51	3,08	—	5,69	0,82	0,44	1,72	—

(N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 208—9. 20/5. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

Ernst Hugel, *Magneteisen von Vogtsburg*. Es begleitet den Dysanalyt im körnigen Kalk und hat nach den untenstehenden Analysenmittelwerten die Formel  $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Summe
0,34	4,70	62,39	23,24	6,80	2,59	100,06.

(N. Jahrb. f. Mineral. 1913. 200. 20/5. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

Ernst Hugel, *Magnoferrit von Schelingen (Kaiserstuhl)*. Nach den untenstehenden Analysenmittelwerten ist die Formel  $15\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{MgFe}_2\text{O}_4 + 4\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 3\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3$ .

TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Unl.	Summe
1,31	61,95	18,72	6,57	6,74	3,40	1,10	99,79.

(N. Jahrb. f. Mineral. 1913. 200—1. 20/5. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

P. D. Quensel, *Der chromhaltige Rutil von Käringbricka*. Neue Analysen ergaben 0,28—0,29% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,11—0,14% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der rutilführende Pegmatit dürfte zum Gangfolge eines Gabbromassivs gehören u. analog dem von Kragerö in Norwegen sein (BRÖGGERS Krageröit). (Geol. Fören. Förh. Stockholm 34. 490—94; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 202. 20/5. Ref. GOLDSCHMIDT.)

ETZOLD.

Orville A. Derby, *Betrachtungen über die Genesis des Diamants*. Vf. bespricht die von anderen Seiten geäußerten Ansichten und gelangt selbst zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Der Diamant kommt in Form isolierter, rings umschlossener, vollständiger Krystalle in einem Dikes u. Pipes bildenden Eruptivgestein mit den leicht verwitternden Mineralien Olivin und Pyroxen als Hauptgemengteilen vor. — 2. Wo dieses Gestein Diamanten enthält, ist es sichtlich nach dem Festwerden so zerbrochen, daß eine ziemlich freie Zirkulation subterräner Lsgg. eine vorangeschrittene Veränderung der olivinführenden Teile hervorbringen konnte und nur gewisse spalten- und rißfreie Pyroxen-Granatsegregationen frisch und unverändert blieben. — 3. Die zirkulierenden Lsgg. waren die Führer von W. (in Serpentin und anderen Mineralien verbunden) und von C (verbunden in Calcit), welche Substanzen im ursprünglichen Gestein fehlten. — 4. Durch die Lsgg. wurden die zugängigen Granaten mit einer Verwitterungskruste sekundärer Mineralien bedeckt, während die riß- u. spaltenfreien Segregationen nur oberflächlich angegriffen und dadurch geröllähnlich werden konnten. — 5. Nach oder gleichzeitig mit der Veränderung des Granats krystallisierte C in der Nähe der Verwitterungskrusten als Diamant oder auch als Graphit aus. (Journ. of Geology 20. 451—56; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 193—94. 20/5. Ref. KRAUS.)

ETZOLD.

Scholz, *Über Salzvorkommen und Salzgewinnung in Deutsch-Ostafrika*. Eine Darst. der Salzgewinnung durch die Eingeborenen in Deutsch-Ostafrika aus Meerwasser, W. der Binnensalzseen, Salzsolen und dem sog. Steppensalze. Beigefügt sind Erklärungen über die Entstehung des Salzes aus den verwitternden Gesteinen. (Der Pflanzler 9. 226—32. Mai. Daressalam. Kaiserl. Gouvernement.)

GRIMME.

W. R. Schoeller, *Erzvorkommen in Hu-nan und Hu peh*. (Vgl. Vf. Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 260; C. 1913. I. 1795.) Es werden die Erzvorkommen in genannten beiden Provinzen des mittleren Chinas, sowie kurz ihre Gewinnung und Aufbereitung, zum Teil auch ihre hüttenmännische Verarbeitung und ihr Export be-

sprochen. Die Angaben über die Zus. beruhen auf eigenen Analysen des Vfs.; sie entsprechen teils der Zus. einzelner Stücke, teils der Zus. größerer Mengen der Erze. Die Vorkommen erstrecken sich auf Sb- und As-Erze, Bleiglanz, Zinkblende, Au-führendes Gestein, Pyrolusit, Cu-Erze, Fe-Erze und Kohle. Das reichste und reinste Sb-Erz enthielt 57,64% Sb u. 0,127% As; die Gangart betrug etwa 15%, sie bestand aus Quarz, gelegentlich vermischt mit Schiefer. In einzelnen Stücken wurden gefunden 62,99 und 69,85% Sb neben As, Ph und Spuren von Cu u. Zn. Bleiglanz enthielt 59,56% Pb, 12,90% Zn, 17,25% S, neben Ag + Au (0,08%), As, Sb, Cu, Bi, Fe u. a. Zinkblende 38,99% Zn, 12,60% Pb, 29,99% S, neben Ag + Au (0,04%), As, Sb, Cu, Bi, Fe u. a. Ein Gemisch von Glanz und Blende enthielt 23,05% Pb und 24,34% Zn. Sehr reiner, krystallisierter Realgar von prächtig roter Farbe enthielt 66,60% As und 28,56% S. Pyrolusit enthielt 46,0% Mn. Ein Cu-Erz enthielt: Gangart 30,36%, S 8,55%, CuO 11,62%, Cu als Sulfid 26,89%, ferner Fe, Al, Ca, Mg, Pb, Bi. Auf das V. von Fe u. Kohle (Anthrazit und bituminöse Kohle) wird aufmerksam gemacht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 517—19. 31/5. [5/5.\*])

RÜHLE.

W. Bergt, *Über Gabbro im sächsischen Erzgebirge*. Echte Gabbrogesteine sind bis jetzt aus dem Erzgebirge noch nicht beschrieben worden. Vf. beschreibt den *Zoisitamphibolit* von den Wirbelsteinen, von Ulberndorf, von Tomitschan und Kupferberg, sowie den *Enstatitfels* von Klingenberg, veröffentlicht von DONATH ausgeführte Analysen dieser Gesteine und diskutiert dieselben. Danach sind die ersten vier Gesteine Vertreter gabbroider Eruptivmagmen, das letzte aber ist ohne weiteres als Olivinggabbro zu bezeichnen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1918. I. 56—77. 20/5. Leipzig.)

ETZOLD.

N. L. Bowen, *Die Schmelzerscheinungen an Plagioklasfeldspäten*. Die bekannten Unterss. von DAY und ALLEN konnten auf Grund der angewendeten Methode keinen Aufschluß über die Größe des Schmelzintervalls geben. In dieser Hinsicht erschien die Methode plötzlichen Abkühlens nach langem Erhalten auf einer bestimmten Temp. aussichtsreicher. Vf. hielt zunächst Substanzen von bekanntem F. in einem elektrischen Ofen längere Zeit auf derselben hohen Temp. u. ließ sie dann in eine Schale mit Quecksilber fallen, so daß der geschmolzene Teil als Glas erstarrte und der krystalline Teil keine Zeit hatte, seine Beschaffenheit zu ändern. Die Resultate waren so vorzüglich, daß die Methode auf Feldspatmischungen angewendet wurde. Dabei wurde von vollkommen krystallinem Material ausgegangen und dasselbe allmählich je eine Stunde lang auf immer höhere Temp. erhitzt, bis bei plötzlicher Abkühlung die ersten Glasspuren sich zeigten,

Zusammensetzung	Schmelzbeginn (Solidus)	Schmelzfluß (Liquidus)
An . . . . .	1550° ±2	1550° ±2
Ab <sub>1</sub> An <sub>3</sub> . . . . .	1465° ±4	1521° ±2
Ab <sub>1</sub> An <sub>2</sub> . . . . .	1372° ±4	1490° ±2
Ab <sub>1</sub> An <sub>1</sub> . . . . .	1287° ±4	1450° ±2
Ab <sub>2</sub> An <sub>1</sub> . . . . .	1205° ±5	1394° ±2
Ab <sub>3</sub> An <sub>1</sub> . . . . .	1175° ±8	1362° ±2
Ab <sub>7,5</sub> An <sub>2,5</sub> . . . . .	1158° ±5	—
Ab <sub>4</sub> An <sub>1</sub> . . . . .	—	1334° ±2
Ab <sub>8</sub> An <sub>1</sub> . . . . .	—	1265° ±3
Ab <sub>6,8</sub> An <sub>2</sub> . . . . .	1100° ±10	—

und weiter auf solche, bei denen auch die letzten Krystallreste verschwunden

waren, wodurch sich also das Schmelzintervall ergab. Die Temperaturen für den Schmelzbeginn (Solidus) schwankten im allgemeinen um  $\pm 4^\circ$ , die für den Schmelzfluß (Liquidus) um  $\pm 2^\circ$ . An künstlichem Material konnte der Solidus für Zuss. von An bis  $Ab_2An_1$  und der Liquidus von An— $Ab_2An_1$  bestimmt werden. Natürlicher Oligoklas von Bakersville lieferte den Solidus für  $Ab_{77,5}An_{22,5}$  und Albit von Amelia County den Solidus für  $Ab_{99}An_1$ . DAY und ALLEN erhielten unter dem Liquidus liegende Werte und keine gleich vollständige Beobachtungsreihe.

Für einige Fälle wurden mit den gefundenen völlig übereinstimmende Resultate aus der Best. des Brechungsindex der bei der raschen Abkühlung gewonnenen Gläser erhalten. Auch aus der latenten Schmelzwärme der Komponenten ließen sich für den Solidus u. Liquidus Kurven herleiten, die mit den durch das Experiment gefundenen sehr gut übereinstimmten. Wegen dieser theoretischen Erörterungen und der geologisch-petrographischen Bedeutung der gewonnenen Resultate im Hinblick auf die Möglichkeit zonarer Ausbildung und das weite Temperaturintervall für die Entstehung der Plagioklase muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 577—99. Juni. CARNEGIE Institution of Washington.) ETZOLD.

H. Sieveking, *Die Radioaktivität der Heilquellen*. Zusammenfassendes Referat. (Die Naturwissenschaften 1. 497—99. 23/5. Karlsruhe.) BUGGE.

E. Wedekind, *Über die Radioaktivität von Mineralquellen*. Zusammenfassender Bericht, nach einem auf der Frühjahrsversammlung in Wörth a. d. Sauer gehaltenen Vortrage. — Vf. weist auf die Existenz einer relativ stark aktiven Quelle im oberen Dollertal bei Sewen hin, die in bezug auf Radioaktivität der Murquelle in Baden-Baden (24 M.-E.) an die Seite gestellt werden kann. Das *Straßburger Leitungswasser* ist ebenso radioaktiv (1 M.-E.) wie das Wasser in den Brunnen, aus denen es entnommen wird. (Sep. vom Vf., aus den Mitteilungen der Philomatischen Gesellschaft in Elsaß-Lothringen, Bd. IV, 20. Jahrg. [1912] 733—41.) BUGGE.

Otto Ruff, *Über die Radioaktivität der Danziger Wässer*. Vf. untersuchte in Gemeinschaft mit Leopold Hecht die Radioaktivität des Danziger Leitungswassers, sowie verschiedener *Quellwässer* in der Umgebung von Danzig. Alle untersuchten Wässer waren schwach aktiv (0,3—0,7 M.-E.); die Aktivität ist auf *Radiumemanation* zurückzuführen. (Sep. vom Vf., aus den Schriften der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig 13. 106—9.) BUGGE.

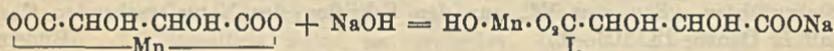
George P. Merrill, *Zurücktretende Bestandteile der Meteoriten*. Vf. nahm seine früheren Unterss. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 469; C. 1909. II. 556) wieder auf, um mit modernen Methoden nach den seltenen Gemengteilen der Meteoriten zu suchen. Zu den Analysen wurde nicht weniger als je 50 g Substanz verwendet und dabei beachtet, daß dieselbe als Vertreter des ganzen Falls gelten konnte. Bei den Steinen wurden auch Dünnschliffe durchgemustert. Mit besonderer Sorgfalt wurde nach den Elementen gesucht, die bereits als Bestandteile von Meteoriten angegeben worden sind. Auf die analytischen Befunde kann im einzelnen nicht eingegangen werden, es muß genügen, die Resultate anzuführen. Nicht nachweisbar waren die angeblich aufgefundenen Elemente: Antimon, Arsen, Gold, Blei, Zinn, Wolfram, Uran u. Zink. Das gelegentliche Vorhandensein von Platin wurde außer Zweifel gesetzt. Im Eisen von Perryville, Missouri, wurden nämlich das eine Mal in 25 g 0,004 g Pt, das andere Mal in 100 g 0,0002 g Pt gefunden; Spuren wurden auch im Eisen von Mount Joy, Pennsylvanien, nachgewiesen, das erstere enthielt auch Palladium in unmeßbar kleinen Mengen. Spuren von Vanadium

fanden sich im Pallasit von Mt. Vernon, Kentucky, u. im Meteorstein von Selma, Alabama. Das Eisen von Perryville enthielt außer Platin noch Palladium in unwägbareren Mengen und Ruthenium sowie Iridium (100 g in einem Falle 0,014 g Ruthenium u. 0,028 g Iridium, in einem andern aber nur 0,0009 g Ruthenium und 0,0011 Iridium). Das Fehlen anderer Bestandteile, wie Barium, Strontium u. Zirkon, ist zunächst nicht erklärlich, sie mögen sich noch finden. Gleiches mag von vielen Stoffen gelten, nach denen bis jetzt vergebens gesucht worden ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 35. 509—25. Mai.) ETZOLD.

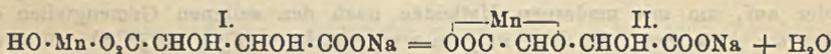
A. G. Miele, *Über die Halit- und Sylvinitmischungen der vesuvischen Fumarolen.* Von acht sehr schönen, wasserhellen, anscheinend vollkommen homogenen Sylvinitkrystallen enthielten fünf Spuren, die andern 3,1, 4,3 und 8,1% NaCl. In einer Mischung von Bromoform und Toluol mit D. 2,10 fiel aus dem Pulver das NaCl (D. 2,17) zu Boden, war also als mechanische Beimischung nicht als feste Lsg. zugegen. (Rend. R. Accad. di Scienze Fis.-Mat. di Napoli 1910. 235—38; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 317—18. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

### Analytische Chemie.

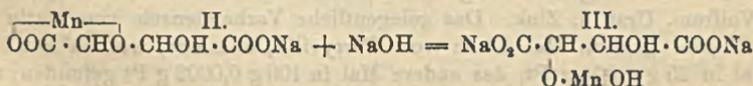
J. J. van Eck, *Über den Gebrauch von Seignettesalz bei der Sauerstoffbestimmung in Wasser.* Die Störungen, welche bei der O-Best. in W. nach WINKLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2843; C. 1888. 1590) u. ROMIJN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 76; C. 96. II. 59) auftreten, führten JORISSEN und RINGER (Chemisch Weekblad 1. 768; 2. 781; C. 1906. I. 275) auf die Wrkg. der anwesenden Mg-Salze zurück. Diese Störungen äußern sich derart, daß 1. zu wenig O gefunden wird, und 2. ist die Endtitration durch „Nachbläuen“ der Fl. ungenau. Vf. untersuchte genauer diese Rkk., um eine Erklärung für diese Störungen zu finden. Vermengt man eine  $MnCl_2$ -Lsg. (1 mg-Mol. pro ccm) mit einer Seignettesalzlsg. (1 mg-Mol. pro ccm), so tritt keine Änderung auf; gibt man aber nach und nach NaOH hinzu, so entsteht ein weißer, kolloidaler Nd. Die Menge dieses nimmt nach Zugabe der Hälfte NaOH, die für die Umsetzung des Mn-Salzes in Hydroxyd nötig ist, nicht mehr zu. Der Nd. ist ein basisches Manganotartrat, welches aus Manganotartrat (wie es in der  $MnCl_2$ -Seignettesalzlsg. gebildet wird) entsteht (I).



Aus I. entsteht (unter Rk. zwischen OH des  $\dots MnOH$  u. OH des Weinsäuremoleküls) die Verb. II.

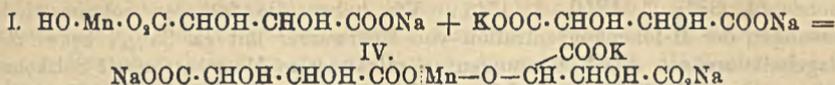


Diese Annahme wird durch Analyse, geringe Oxydierbarkeit von II. und neutrale Rk. des Filtrats bestätigt. Die doch noch auftretende Oxydierbarkeit von II. wird durch teilweise Hydrolyse von II. in I. erklärt. Bei weiterem NaOH-Zusatz findet, unter Lsg. des Nd. und immer stärker werdenden alkal. Rk. der Fl., B. der Verb. III. statt, wobei letztere teilweise dissoziiert.



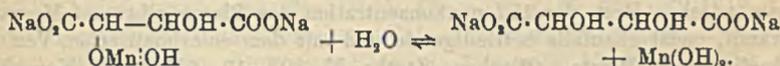
Verb. II. kann auch durch weiteres Seignettesalz in Lsg. gebracht werden.

Diese reagiert aber neutral. Der zu I. hydrolysierte Teil von II. reagierte mit Seignettesalz ebenso wie mit OH des eigenen Moleküls unter B. der Verb. IV.

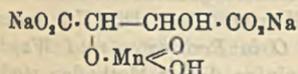


Verb. IV. verhält sich analog der Verb. II. (schwache Oxydierbarkeit, Lsg. reagiert alkal. noch bevor ein Überschuß von NaOH zugesetzt). Die durch ROMIJN bei Anwesenheit von Mg-Salzen beobachtete Störung beruhte darauf, daß zu wenig NaOH zugesetzt war, um III. entstehen zu lassen, — die alkal. Rk. der Fl. war durch Mg(OH)<sub>2</sub> verursacht.

Nur der ionisierte Teil von III. kann O aufnehmen. Je größer die Dissoziation (durch mehr NaOH), desto größer die O-Aufnahme. Die Seignettesalzmenge hat folgenden Einfluß: Bei wenig Seignettesalz findet, da III. sowohl elektrolytisch wie hydrolytisch gespalten ist, folgende Rk. statt:



Hier ist Mn(OH)<sub>2</sub> der O-aufnehmende Stoff. Bei viel Seignettesalz nimmt III. selbst O auf, wobei komplexe Verbb. vom Typus:



entstehen, welche sauer und wenig gefärbt sind. Wenn man der Hydrolyse durch Seignettesalz nicht entgegenwirkt, so entsteht ein Nd. von Mn(OH)<sub>2</sub>. Das erwähnte „Nachbläuen“ bei Titration mit Thiosulfat und KJ erklärt sich folgendermaßen: Ist wenig Seignettesalz zugegen, so wird die gebildete manganige S. (nach Ansäuern mit HCl) mit KJ sofort in MnCl<sub>2</sub> u. Jod umgesetzt. Ist aber eine Mn-Seignettesalzverb. vorhanden, so wird diese mit KJ langsam J abscheiden, so daß man letzteres wegtitriert, noch bevor alles J abgeschieden ist. Solche Verbb. reagieren außerdem direkt mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei eine andere O-Menge verbraucht wird, als bei der Oxydation durch J. So entstehen fehlerhafte Resultate. Die größte Schwierigkeit liegt aber in dem Zerfall der Mn-Weinsäureverbb., unter Reduktion der manganigen S. und Oxydation der Weinsäure. Wenn also viel von solchen Verbb. entsteht, ist die Best. zu verwerfen, wenn sich deren B. durch passende Mengen der Reagenzien nicht vermeiden läßt. Vf. beschreibt noch einen für die Best. geeigneten App., der auf einer Änderung der Wasserpipette von ROMIJN beruht (siehe Zeichnung im Original). (Chemisch Weekblad 10. 455—64. März. Leiden.) SCHÖNFELD.

**St. Kaczynski, Über den Nachweis von Typhusbacillen im Wasser.** Es gelingt, in einem mit Typhusbacillen künstlich infizierten Leitungs- und Brunnenwasser mittels Filtrieren (durch Berkefeldkerzen) und nachherigem Eintauchen der Filter in reine Galle, als Anreicherungsmedium) die Typhusbacillen wiederzufinden. Der Nachweis ist sogar im Verhältnis von 1 auf 175000 Wasserkeime ausführbar, wobei die Menge der Typhusbacillen sehr gering sein kann (8 Keime in 1 l. W.). Auf dieselbe Weise kann man auch in einem Kanalwasser, welches auf natürlichem Wege infiziert wurde, Typhusbacillen finden, wenn man als Anreicherungsfl. die Galle mit Krystallviolett und Kaffein gebraucht (FICKER und HOFFMANN, Arch. f. Hyg. 49. 229; C. 1905. I. 41). Die reine Galle, wenn sie mehrmals im Autoklaven sterilisiert wurde, besonders aber Galle mit den erwähnten Zusätzen ist ein vortreffliches Effektivanreicherungsmedium für Typhusbacillen (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 74. 188—96. 25/4. Lemberg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**S. P. L. Sørensen und S. Palitzsch**, *Über den „Salzfehler“ bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 24. 387; C. 1910. I. 1748.) Vf. haben die früheren colorimetrischen Messungen der H-Ionenkonzentration von Meerwasser mit ca. 35‰, bezw. 20‰ Salzgehalt ergänzt durch Messungen an salzärmerem Meerwasser mit Salzkonzentrationen von 0,2—10,5‰. Auf Grund dieser Unterss. haben sie die Abhängigkeit zwischen Salzgehalt und der wegen des Salzgehalts nötigen Korrektur, der „Salzfehlerkorrektur“, graphisch dargestellt, und zwar für folgende bei der Messung anzuwendenden Kombinationen: Boratmischungen und Phenolphthalein, Boratmischungen und Naphtholphthalein, Phosphatmischungen und Naphtholphthalein. Eine Kurve für die Kombination: Phosphatmischungen und Neutralrot kann wegen besonderer experimenteller Schwierigkeiten noch nicht gegeben werden. Indessen dürfte bei Messungen von salzarmen Meerwasserproben (10‰ und darunter) die Korrektur gleich Null zu setzen sein. Die von HASSELBALCH (Biochem. Ztschr. 49. 451; C. 1913. I. 1728) angegebene Modifikation seiner Schüttelmethode zur elektrometrischen Best. der H-Ionenkonzentration des Blutes gibt, auf Meerwasser angewandt, meist ebenfalls befriedigende und mit dem colorimetrischen Verf. nahe übereinstimmende Werte. (Biochem. Ztschr. 51. 307—13. 6/6. [6/5.] Kopenhagen. Carlsberg Lab.)  
RIESSER.

**F. M. Litterscheid und P. B. Guggiari**, *Über Bestimmungsmethoden des aktiven Sauerstoffs in Perboraten und in perborathaltigen Waschmitteln.* Die Vf. haben einige bekannte Methoden für die Best. des aktiven O in Perboraten und Waschmitteln einer vergleichenden Prüfung unterzogen, u. einige dieser Methoden modifiziert. Eine neue Methode wurde ausgearbeitet, die auf der Best. des aktiven Sauerstoffs durch Feststellung des Gewichtsverlustes beruht, der sich bei der Rk. zwischen Perborat u. Mangansuperoxyd unter Mitwrg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> infolge der Entbindung gasförmigen Sauerstoffs ergibt. Die Unterss. haben ergeben, daß für die Best. des aktiven Sauerstoffs in Perboraten u. perborathaltigen Waschmitteln eine recht beträchtliche Zahl für die Praxis genügend genauer Methoden zur Verfügung steht. (Chem.-Ztg. 37. 677—79. 5/6. u. 690—91. 7/6. Städt. Untersuchungsamt Hamm [Westf.])  
JUNG.

**Robert Stewart und J. E. Greaves**, *Der Einfluß von Chlor auf die Bestimmung von Nitraten durch die Phenoldisulfosäuremethode.* (Vgl. STEWART, GREAVES, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 756; C. 1910. II. 244.) Aus den weiteren Verss. der Vf. geht hervor, daß die Best. des Salpeter-N mittels der Phenylidisulfomethode stets zu niedrige Werte ergibt. LIPMAN und SHARP (Univ. of Cal. Publication in Agr. Sc. 1. 12.) schlagen zur Best. von Salpeter-N in Böden die Kalkmethode vor. Aus den angestellten Verss. der Vf. geht hervor, daß die Kalkmethode nur ohne Chlf. verwendet werden kann, um genaue Resultate zu erzielen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 579—82. Mai. [22/3.] Utah. Logan. Utah Exp. Station.) STEINHORST.

**Gabriel Klinger**, *Gasanalytische Bestimmung von Stickoxyd und Sauerstoff, beruhend auf der glatten Bildung von Salpetrigsäureanhydrid aus diesen Gasen.* Entsteht Stickstofftrioxyd aus Stickoxyd u. Sauerstoff, bezw. Luft in Ggw. von festem KOH, so wird es glatt unter B. von K-Nitrit absorbiert. Sind Spuren von Feuchtigkeit zugegen, so entsteht salpetrige S., welche, da sie in konz. Zustände unbeständig ist, durch das überschüssige Stickstofftrioxyd zu HNO<sub>3</sub> oxydiert wird, wobei das Stickstofftrioxyd sich zu Stickoxyd reduziert. Damit dies verhindert wird, müssen die Gase, sowie das KOH ganz trocken sein. Diese Rk. hat Vf. zu einer Bestimmungsmethode für O<sub>2</sub> und NO ausgearbeitet. Als KOH kann man die käuf-

lichen Kalistangen benutzen, nur dürfen sie beim Füllen der Pipette nicht zu lange der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt werden und müssen möglichst oft erneuert werden. Das NO trocknet man am besten mit konz.  $H_2SO_4$ , die zugleich etwa vorhandenes  $N_2O_5$  absorbiert. — Zwecks Ausführung der Best. mißt man zuerst das eine Gas ab u. bringt es in eine Pipette, in welcher sich die Kalistangen befinden, und aus welcher die Luft durch Hg verdrängt ist. Dann mißt man das andere Gas ab und bringt es ebenfalls in die Pipette. Dabei ist die Reihenfolge, in welcher die Gase zugeführt werden, gleichgültig; wichtig ist nur, daß beim Mischen KOH zugegen ist, damit das  $N_2O_5$  sofort gebunden wird, ehe es sich weiter oxydiert. Die B. von  $N_2O_5$  und dessen Absorption ist in einigen Sekunden vollendet; man kann somit schon nach kurzer Zeit den Gasrest abmessen. Die Kontraktion:  $4NO + O_2 = 2N_2O_5$  ist 5 Vol.,  $\frac{4}{5}$  der Kontraktion entsprechen dem NO,  $\frac{1}{5}$  dem Sauerstoff. Wendet man  $O_2$  oder Luft im Überschuß an, so verschwindet alles NO u. wird dadurch bestimmbar; bei Überschuß an NO läßt sich der  $O_2$  bestimmen. Bei Verwendung von Luft muß natürlich deren  $CO_2$ -Gehalt berücksichtigt werden (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3231; C. 1913. I. 127). Die Brauchbarkeit der Methode wird an einigen Beispielen erläutert. — Gegenüber KOEHLER, MARQUEYROL (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 69; C. 1913. I. 957) bemerkt Vf., daß man bei Unters. von  $CO_2$ -haltigen Gasgemischen das  $CO_2$  zuerst in der Kalipipette absorbieren muß (und somit zugleich auch bestimmen kann) und dann erst die NO-Best. ausführt. Dagegen führt die  $CO_2$ -Best., wie sie die genannten Autoren angeben, zu falschen Resultaten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1744—48. 7/6. [22/3.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

E. Rupp und H. Mäder, *Zur Bestimmung des Hydroxylamins*. Die Methode von MEYERINGH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1940) ist, wie Vf. bei einer Nachprüfung feststellten, unbrauchbar. Dagegen läßt sich Hydroxylamin durch Brom und Hypobromit rasch und bei gewöhnlicher Temp. im Sinne der Gleichung:  $2NH_2OH + 3O_2 = 2HNO_3 + 2H_2O$  zu Salpetersäure oxydieren. — Bromometrische Best. Ein ca. 30 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. entsprechendes Volumen Kaliumbromatbromidlsg. genau bekannten Titers verd. man mit W. auf 100 cem, versetzt die Fl. mit einer bestimmten, höchstens 0,01 g enthaltenden Menge Hydroxylaminlg. und 10 cem verd.  $H_2SO_4$ , läßt 20—30 Minuten stehen, gibt 1 g KJ hinzu und titriert nach einer Minute das freigemachte Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat in Ggw. von Stärke zurück. Die Differenz zwischen dem Thiosulfatwert der angewandten Bromatbromidlsg. und der zum Zurücktitrieren des Bromüberschusses verbrauchten Thiosulfatmenge gibt, mit 0,00055 multipliziert, die vorhandene Hydroxylaminmenge an. — Best. mit Bromlauge. Alkalifreie Hypobromitlg. oxydiert das Hydroxylamin rasch und glatt zu  $HNO_3$ . Jede beliebige Bromlauge ist zur Best. verwendbar, wenn man vor der Zugabe des Hydroxylamins so lange vorsichtig mit S. versetzt, bis die strohgelbe Farbe in Brombräunlich übergeht. Es kann dann nach ca. 3 Minuten der Hypobromitüberschuß zurückgemessen werden. Etwa die Hälfte des angewandten Hypobromits muß im Überschuß verbleiben. 20 cem der Bromlauge von bekanntem Thiosulfattiter (ca. 35 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. entsprechend) spült man mit ca. 75 cem W. in eine Glasstöpselflasche, tröpfelt verd. HCl hinzu, bis die Farbe von Strohgelb eben in Brombräunlich umschlägt, gibt eine höchstens 0,01 g enthaltende Menge Hydroxylaminlg. hinzu, läßt 5 Min. stehen u. titriert nach Zusatz von 1 g KJ u. 20 cem verd. HCl das freigemachte Jod zurück. Multiplikationsfaktor: 0,00055. (Arch. der Pharm. 251. 295—300. 11/6. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Marino und A. Pellegrini, *Volumetrische Bestimmung der unterphosphorigen Säure und der Hypophosphite*. Die Methode der Vf. lehnt sich ganz an die von

MARINO zur Best. von seleniger S. (vgl. Gazz. chim. ital. 40. I. 210; C. 1910. I. 1550) vorgeschlagene Methode an. Die Oxydation geschieht in alkalischer Lsg. mit überschüssiger  $\text{KMnO}_4$ -Lsg.; der Überschuß wird mit Oxalsäure in saurer Lsg. zurücktitriert. Zur Ausführung der Analyse braucht man folgende Lsgg.: a) eine alkal.  $\frac{1}{5}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., die man so bereitet, daß man 6 g  $\text{KMnO}_4$  in etwa 800 ccm W. löst u. nach Zusatz von 40 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. 0,4 g KOH auf 1 l verd. Der Titer der Lsg. wird mit  $\frac{1}{5}$ -n. Oxalsäure eingestellt. b)  $\frac{1}{5}$ -n. Oxalsäurelsg., bereitet aus 12,6 g kristallisierter S.,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in W. unter Zusatz von 36 g verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3 Vol.) u. Auffüllen auf 1 l.

Zur Best. verd. man die Lsg. des Hyposulfit's mit W., bringt zum Kochen u. fügt alkal. Permanganat bis zum Bestehenbleiben der Rotfärbung hinzu; dann säuert man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3 Vol.) an u. titriert mit Oxalsäure zurück. An Stelle der eben beschriebenen Lsgg. kann man auch die gewöhnlichen  $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat-, bzw. Oxalsäurelsgg. verwenden, nur muß man außerdem eine Lsg., welche 20 bis 25 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. 0,4 g KOH im l enthält, haben u. von dieser Lsg. die gleiche Anzahl ccm hinzusetzen, wie von der  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Die in der zweiten Modifikation genannten Lsgg. sind haltbarer. Bei Ggw. von phosphoriger S. gibt das Verf. in der jetzigen Ausführung nur Näherungswerte. (Gazz. chim. ital. 43. I. 494—97. 24/5. 1913. [Nov. 1912.] Pisa. Allg. Chem. Inst. der Kgl. Univ.) CZENSNY.

Richard Edwin Lee, Roy H. Uhlinger und Frank O. Amon, *Eine Methode für die qualitative Analyse der Zinkgruppe*. Vff. haben die Methoden der Ausfällung und Analyse der Zinkgruppe zusammengestellt u. auf die Ungenauigkeiten und Widersprüche hingewiesen. Eine Methode ist ausgearbeitet, die die Schwierigkeiten der vollständigen Ausfällung von Zink, Mangan, Nickel u. Kobalt beseitigt, ohne das Verf. zu komplizieren. Eine Serie von Analysen hat ergeben, daß 0,0005 g jeden Metalls in Ggw. eines oder aller anderen Metalle dieser Gruppe leicht nachgewiesen werden kann. Das Verf. ist folgendes: Zur neutralen Säurelsg. (oder dem Filtrat der Gruppe III.), welche die Elemente der Zinkgruppe enthält, wird 5-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  hinzugefügt, bis die Lsg. schwach alkal. reagiert. Unter Erwärmen der Lsg. wird für 5 Min.  $\text{H}_2\text{S}$  hindurchgeleitet, nach tüchtigem Durchschütteln wird nochmals erwärmt u. schnell filtriert. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  wird geprüft, ob die Lsg. frei von Metallen der Zinkgruppe ist. Ist das Filtrat dunkelbraun gefärbt, so ist Nickelsulfid kolloidal in Lsg. gegangen. Durch nochmaliges Kochen des Filtrats für 5—10 Min. wird das kolloidale Nickelsulfid abgeschieden. Der Nd. wird sofort mit  $\text{H}_2\text{S}$ -W. gewaschen. Die Analyse muß ohne Verzug vorgenommen werden, da die feuchten Sulfide von Nickel u. Kobalt durch die Luft leicht oxydiert werden. Die Verwendung von stets frischem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ist nötig, da sich  $\text{NiS}$  in Polysulfiden zum Teil löst. Ein großer Überschuß an  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ist gleichbedeutend mit der Verwendung von Ammoniumpolysulfid. Ein größerer Überschuß von  $\text{NH}_4\text{OH}$  ist ebenfalls zu vermeiden, da sonst leicht Anlaß zur B. von Polysulfiden gegeben ist. Doch muß auch dafür Sorge getragen werden, daß die Lsg. während des Einleitens von  $\text{H}_2\text{S}$  stets schwach alkal. bleibt. Wie aus einer Reihe von Verss. hervorgeht, ist die Ausfällung der Metalle dieser Gruppe eine praktisch vollständige.

Die Trennung der vier Metalle der Zinkgruppe erfolgt auf folgendem Wege: Das Sulfidgemisch wird in einer Kasserole mit 10—20 ccm  $\text{HCl}$  (1 : 12) übergossen und 2—3 Min. durchgerührt. Bleibt ein schwarzer Rückstand ( $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ ), so ist etwas  $\text{KClO}_3$  zuzufügen. Nachdem das Gemisch einige Min. gekocht ist, wird mit wenig W. verd., und der S abfiltriert. Das Filtrat wird fast zur Trockne gedampft, mit 10—20 ccm W. versetzt und mit 5-n.  $\text{NaOH}$  schwach alkal. gemacht. Das Gemisch, zu welchem, falls der Nd. gelatinös ist, noch W. zugefügt werden muß, wird mit sehr kleinen Mengen von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  versetzt, bis nach tüchtigem Umrühren eine

stetige Gasentw. eintritt. Es wird bis zu beginnendem Kochen erhitzt und dann filtriert. Das Filtrat, welches Natriumzinkat enthält, wird mit Essigsäure versetzt, auf 70° erhitzt und mit  $H_2S$  gesättigt. Die weitere Verarbeitung geschieht in üblicher Weise. Der mit  $Na_2O_2$  gebildete Nd. von  $MnO(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$  und  $Co(OH)_2$  wird nach gutem Auswaschen in  $HCl$  (1:12) gel., nach dem Filtrieren wird auf ca. 2 ccm eingeeengt. Nach Zugabe von 5 ccm  $HNO_3$  (1:20) wird bis zur B. von braunen Dämpfen erhitzt. Es werden nochmals 10—20 ccm  $HNO_3$  (1:20) hinzugefügt und nach dem Kochen einige Krystalle von  $KClO_3$ . Nach dem Kochen für einige Min. wird abgekühlt u. der abgeschiedene Nd. durch Asbest filtriert. Das Filtrat wird mit  $KClO_3$  auf Abwesenheit von Mangan geprüft. Das ausgeschiedene  $MnO_2$  ist quantitativ.

Das Ni, Co und event. noch Mn enthaltende Filtrat wird mit 20 ccm  $HNO_3$  (1:40) wenige Min. gekocht, und 1 g  $PbO_2$  zugefügt, und nochmals 2—3 Min. gekocht. Eine rote oder violette Färbung zeigt Mn an. Das Filtrat, welches frei von Mn ist, wird auf 5 ccm eingeeengt, 10—15 ccm W. hinzugefügt u., falls trübe, filtriert. Mit  $NaOH$  wird dann tropfenweise neutralisiert. Die neutrale Lsg. wird in zwei gleiche Teile geteilt, von denen der eine auf Ni, der andere auf Co geprüft wird. Die eine Hälfte wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit der gleichen Menge gesättigter  $KNO_3$ -Lsg. versetzt. Nach dem Erwärmen der Lsg. und 1-stdg. Stehen zeigt ein gelber Nd. Co an  $[K_2Co(NO_3)_6]$ . Mit der Boraxperle wird eine Nachprüfung vorgenommen. Zum Nachweis von Ni versetzt man die andere Hälfte der neutralen Lsg. mit  $KCN$ , bis sich die ausgeschiedenen Cyanide wieder lösen. Die Lsg. wird erwärmt (aber nicht gekocht) und filtriert. Das Filtrat wird mit relativ viel  $NaOH$  versetzt und dann mit Bromwasser.  $Ni(OH)_2$  von schwarzer Farbe deutet auf Ni. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 566—79. Mai. [13/3.] Meadville, Pa. Chem. Lab. of Allegheny College.)

STEINHORST.

Félix Pancier, *Toxikologischer Nachweis und Bestimmung des Bleis in einem tödlichen Falle von Bleiencephalopathie*. Die Zerstörung der organischen Substanz wurde nach dem Verf. von DENIGES, aber ohne Zusatz von  $KMnO_4$ , durchgeführt. Die am Schlusse dieser Operation erhaltene farblose, schwefelsaure Fl. wurde mit W. auf das ursprüngliche Gewicht des betreffenden Organs gebracht und mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens an A. versetzt, wobei ein Nd. von  $CaSO_4$  u.  $PbSO_4$  erhalten wurde. Dieser Nd. wurde mit schwach schwefelsäurehaltigem, wss. A. ausgewaschen, sodann in einer ammoniakalischen Ammoniumtartratlsg. gel., das  $PbS$  durch Auswaschen mit  $H_2S$ -Wasser vom  $CaSO_4$  befreit, auf dem Filter in w.  $HNO_3$  gel., die Lsg. eingedampft, der Rückstand in W. gel. und das Pb von neuem als Sulfat gefällt und gewogen. Gefunden wurden in der Leber pro 100 g 2,846 mg, im Gehirn 1,913 mg, in den Nieren 3,074 mg Blei. Die ganze Leber enthielt 43 mg, das Gehirn 25,634 mg, die Nieren 9,529 mg Blei. In dem post mortem gesammelten Harn war Blei nur in Spuren vorhanden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 261—63. Mai.)

DÜSTERBEHN.

Th. von Fellenberg, *Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol*. I. Eine quantitative Bestimmungsmethode von Methylalkohol auf physikalischem Wege. Wenn ein auf einen bestimmten Prozentgehalt verd. A. mit Ä. ausgeschüttelt wird, so stellt sich die Trennungsschicht beider Fl. anders ein, je nachdem Methyl- oder Äthylalkohol vorliegt. Bei ersterem hat die wss.-alkoh. Schicht zu-, die Ätherschicht abgenommen; bei dem Äthylalkohol tritt, von einem gewissen Prozentgehalte an, das umgekehrte Verhältnis ein. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Best. alle mit Alkoholen von 40 Raumprozent vorzunehmen. Die Best. wird derart ausgeführt, daß 50 ccm des 40%ig. A., bei Branntwein nach bestimmter Vorbehandlung zur Entfernung von Aldehyden, Estern, Terpenen u. a. (vgl. Vf.

Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 311; C. 1911. I. 1254), bei 15° mit 50 ccm Ä. in einem dem RÖSEschen Fuselölbestimmungsapp. ähnlichen App. geschüttelt werden, u. der Unterschied, den die Lage der Trennungsfäche gegenüber dem ursprünglichen Stande des A. einnimmt, festgestellt wird. Dieser Unterschied beträgt bei reinem *Methylalkohol* + 4,15, bei reinem *Äthylalkohol* — 6,48. Innerhalb dieser Grenzen liegen die Trennungsfächen bei Gemischen aus Methyl- und Äthylalkohol. Wegen der Einzelheiten der Grundlagen und der Ausführung des Verf. vgl. Original.)

II. Über die Verwendbarkeit der Bestimmungsmethode bei Branntweinen. Bei Mischungen reinen Äthyl- u. Methylalkohols läßt sich eine Genauigkeit von + 0,2 bis 0,4% Methylalkohol, bezogen auf Gesamtalkohol, erreichen. Auch bei Unters. von Kognak und Rum und vielleicht auch bei den meisten Branntweinen werden mit vorstehend beschriebenem Verf. richtige Ergebnisse erzielt. Bei gewissen Branntweinen, insbesondere bei solchen, die aus Trester und Drusen enthaltenden Maischen vergoren und destilliert wurden, entstehen Fehler bis zu einigen Prozent, es sei denn, daß man eine weitgehende Reinigung durch Dest. der Best. vorausgehen läßt. Über die Art des Körpers, der diese Störung verursacht, ist nichts weiter bekannt, als daß er beim Verdünnen des zu untersuchenden A. auf 40% Opalescenz verursacht und leicht in den Ä. übergeht. Von den verschiedenen Verff. zum *Nachweise des Methylalkohols* ist die Rk. von DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 832; C. 1910. I. 1992) empfehlenswert wegen ihrer Zuverlässigkeit und einfachen Ausführbarkeit; ihre Empfindlichkeit beträgt etwa 1 : 1000. Bei kleinen Mengen Methylalkohols läßt sie sich auch zur colorimetrischen Best. verwenden. In gewissen Fällen, bei Drusen- und Obsttresterbranntwein, liefert die Rk. nach DENIGÈS ein positives Ergebnis, das vorgenannte Verf. ließ dagegen Ggw. von Methylalkohol nicht erkennen. Um dem Einwande zu begegnen, daß durch das colorimetrische Verf. Methylalkohol vorgetäuscht wird, wurde in einem Obsttresterbranntwein der A. in das Jodid übergeführt u. dieses der fraktionierten Dest. unterworfen; aus 5 l Branntwein konnten 13,2 g bei 42,5—43,5° (unkorrig.) unter 710 mm Druck sd. *Methyljodid* gewonnen werden, womit in Übereinstimmung mit WOLFF (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 1323; C. 1901. I. 261) das natürliche V. von Methylalkohol in Obsttresterbranntwein neuerdings mit völliger Sicherheit erwiesen ist.

III. Ein Anreicherungsverfahren für Methylalkohol zum Zwecke seines Nachweises. Es besteht im Aussalzen des Äthylalkohols u. der höheren Alkohole mit  $K_2CO_3$ , wobei eine außerordentliche Anreicherung an Methylalkohol stattfindet, von dem dann noch Mengen von 1 : 100000 und noch weniger nach DENIGÈS nachgewiesen werden können.

IV. Methylalkohol das Zerfallsprodukt eines Tresterbestandteils. Der natürlich in einzelnen Branntweinsorten vorkommende Methylalkohol entsteht, wie festgestellt werden konnte, während der Gärung aus gewissen, noch unbekanntem Tresterbestandteilen, wahrscheinlich durch Hydrolyse (vgl. nachf. Ref.). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 122—46. Lab. des Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: SCHAFFER.] RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Analysen einiger Branntweine aus Obst.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Analysen der in vorstehender Arbeit auf Methylalkohol geprüften Branntweine (2 Obstweindestillate, 2 Obstdrusen-, 4 Obsttresterbranntweine, je 2 Weindrusen und -tresterbranntweine) werden angegeben. Ein Obsttresterbranntwein (vorwiegend Äpfel) enthielt bedeutende Mengen von *Benzaldehydcyanhydrin*. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 146—49. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: SCHAFFER.]) RÜHLE.

**Lucien Robin**, *Identifizierung von Benzoesäure in Gegenwart von Phenolen und Salicylsäure*. Nitriert man Benzoesäure und reduziert die entstandene m-Dinitrobenzoesäure mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , so entsteht eine rot gefärbte Aminoverb. Diese Rk. gibt jedoch auch Salicylsäure, Phenol und viele andere Phenolderivate. Trotzdem ist sie zum Nachweis von Benzoesäure brauchbar, da die anderen Verb. durch  $\text{KMnO}_4$  in schwefelsaurer Lsg. zerstört werden, während erstere nicht angegriffen wird. Dem Nachweis hat zunächst eine möglichst exakte *Extraktion der Benzoesäure aus den Nahrungsmitteln* voranzugehen. Vf. gibt hierfür nachstehende Methoden: 1. Aus Fetten, Butter etc.: 25–30 g des geschmolzenen Fettes verrührt man mit einer Mischung aus 50 ccm W., 15 ccm A. (95%ig) und 0,4–0,5 g  $\text{NaHCO}_3$ . Nach einigen Minuten alkal. wss.-alkohol. Fl. dekantieren, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  eben ansäuern und bis zum Sieden erhitzen, heiß mit etwas Talkum versetzen und durch ein angefeuchtetes Faltenfilter filtrieren. Erkalte Fl. mit 40 ccm Ä. ausschütteln. äth. Lsg. mit einer Mischung von 20 ccm W. + 5 ccm A. durchschütteln und dann die Benzoesäure aus dem Ä. mit einer Mischung aus 20 ccm W., 0,2 bis 0,3 g  $\text{NaHCO}_3$  und 50 ccm A. ausschütteln. — 2. Aus Milch: In eine Mischung von 10 ccm 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 20 ccm 95%ig. A. läßt man unter kräftigem Rühren 50 ccm Milch in dünnem Strahle einfließen. Nach 5 Min. langem Stehen gibt man die ganze M. auf einmal auf ein genügend großes Faltenfilter, schüttelt das Filtrat mehrmals mit Ä. aus, wäscht die äth. Lsg. mit schwach alkoholhaltigem W. und schüttelt dann die Benzoesäure wie bei 1. aus. — 3. Aus vergorenen Getränken: Wein, Bier etc.: 50–60 ccm werden nach dem Ansäuern mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 40–50 ccm Ä. ausgeschüttelt und aus der äth. Lsg. die Benzoesäure mit Bicarbonatlsg. ausgezogen. — Die so erhaltenen wss.-alkoh. Lsgg. des  $\text{NaHCO}_3$  werden gegebenen Falles Benzoesäure, Salicylsäure und Phenole enthalten. Sie werden zur Trockne verdampft, der Rückstand wird in wenig W. gel. und nach starkem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $80^\circ$  so lange mit 10%ig. wss.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. versetzt, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet. Nach dem Abkühlen schüttelt man die Fl. mit Ä., die äth. Lsg. wiederum mit schwacher Bicarbonatlsg. aus und verdampft die Fl. auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird nach der offiziellen Vorschrift nitriert und das Nitroderivat mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  reduziert. Man kann jedoch auch mit dem Rückstand die Rk. mit  $\text{FeCl}_3$  anstellen, da ja keine Gefahr mehr vorliegt, daß die Fällung des Eisenbenzoats durch die Blaufärbung der Salicylsäure verdeckt wird. (Ann. des Falsifications 6. 277–78. Mai. Paris. Städt. Unters.-Amt.)

GRIMME.

**E. Durier**, *Bestimmung von Glycyrrhizin in Lakritzbonbons und -Säften*. 20 g der zerkleinerten Bonbons werden in einem 300 ccm-Kolben mit 50 ccm Ammoniakwasser (1 : 10) unter Verschluss 10–15 Stdn. unter öfterem Schütteln stehen lassen, dann gibt man unter Schütteln 150 ccm 95–96%ig. A. in kleinen Portionen zu und läßt die Mischung ca. 5 Stdn. unter öfterem Umschwenken stehen. Fl. durch einen mit Flanell beschickten Büchnertrichter abfiltrieren und ungel. Rückstand mit 70%ig. A. bis zur Farblosigkeit der Waschl. auswaschen. Fl. in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen, Rückstand in 50 ccm W. unter Erwärmen lösen, nach dem Abkühlen 1 ccm  $\text{NH}_3$  ( $22^\circ$  Bé.) zugeben,  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen lassen u. dann unter Rühren 2 ccm  $\text{HCl}$  zuzießeln lassen. Nach 24 Stdn. Fl. durch ein glattes Filter gießen, 5 mal mit je 5 ccm W. ungel. waschen, Filter u. Rückstand  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $95$ – $100^\circ$  trocknen, Rückstand dann mit 10%igem  $\text{NH}_3$  lösen und in ein gewogenes Kölbchen filtrieren, Fl. verdampfen und Rückstand 6 Stunden bei  $95$ – $100^\circ$  trocknen. Zur gewogenen Menge addiert man 0,023 g als Waschverlust und berechnet auf 100 g Ausgangsmaterial. — Zur Best. des Glycyrrhizins in Lakritzen gibt man 2 g mit 10 ccm  $\text{NH}_3$  (1 : 10) in ein Zentrifugenglas, läßt unter öfterem Schütteln bis zur Lsg. stehen, fällt mit 30 ccm A. und läßt 5 Stdn. ab-

sitzen. Fl. abgießen, Rückstand mit 70%ig. A. auszentrifugieren, Rückstand zweimal mit je 10 ccm NH<sub>3</sub> (1:10) aufnehmen, nach dem Versetzen mit 30 ccm 95 bis 96%ig. zentrifugieren und die vereinigten Lsgg. in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen. Rückstand wie oben mit NH<sub>3</sub> und HCl weiterbehandeln. (Ann. des Falsifications 6. 252—55. Mai. Paris. Labor. Central de la Répression des Fraudes.) GRIMME.

E. Durier, *Nachweis von Gelatine in Gummibonbons*. Die offizielle Methode läßt den Nachweis führen durch Fällen der konz. Lsg. mit A. und Glühen eines Teiles des Nd. mit Kalk. NH<sub>3</sub> zeigt Gelatine an. Der Rest des Nd. wird in wenig W. gel. und mit Pikrinsäure- oder Tanninlsg. versetzt. Gelatine erzeugt eine Fällung. Die erste Prüfung gibt leicht zu Trugschlüssen Veranlassung, da Gummi naturell 0,35—0,45% N enthält. Vf. arbeitet daher wie folgt: Lösen des Materials in möglichst wenig W., fällen mit dem vierfachen Volumen 95%ig. A., Nd. in sehr wenig W. lösen u. mit Pikrinsäure, Tannin u. der Biuretrk. prüfen. Vergleich mit einer Gelatinelsg. Fallen die Rkk. positiv aus, bestimmt man im Originalmuster den N nach KJELDAHL. Gelatine enthält ca. 15% N. (Ann. des Falsifications 6. 255—56. Mai. Paris. Lab. Central du Ministère de l'Agriculture.) GRIMME.

Ed. Gury, *Beitrag zum Studium der Mehle*. Vf. beschäftigt sich hauptsächlich mit der Feststellung des Wassergehaltes der Mehle (Weizen, Roggen, Hafer, Gerste, Reis, Bohne), der zwischen 10,13 u. 15,80% schwankt. Der im „Schweizerischen Lebensmittelbuche“ hierfür angegebene Höchstwert von 15% ist also nicht zu hoch angesetzt, es wäre im Gegenteil die geforderte Herabsetzung dieses Wertes auf 13% zu niedrig gegriffen (vgl. RAMMSTEDT, Chem.-Ztg. 34. 337; C. 1910. I. 1810). Die Verf. zur Best. des W. im Mehl werden erörtert und anschließend daran ein Verf. zur *Best. des Wasserbindungsvermögens von Mehl*, das im Gegenteil zu den bisher hierfür gebräuchlichen Verf. bei großer Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung große Genauigkeit erreicht. Es besteht darin, daß man in einem besonderen Glas, das in seinem unteren gradierten Teile in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt ist, 1—2 g, je nach dem Mehle, mit W. mischt, zentrifugiert und das Volumen (a) des Nd. abliest. Hierbei zeigen Weizen-, Bohnen- und Kartoffelmehl zwischen 26,5 und 34,0 schwankende Werte, die übrigen Mehle Werte zwischen 42,0 u. 76,0. Es entspricht dies einem Wasserbindungsvermögen nach ARAGON (Zusatz von W. zu Mehl oder Mehl zu W. u. durchkneten) für Mehl aus Weizen von 49—58%, Bohnen 43%, Gerste 99%, Roggen 62%, Hafer 130%, Reis 118%. Werden die Mehle in gleicher Weise mit A. von 96% geschüttelt und die danach eingenommenen Raumeile (b) festgestellt, so zeigt der Unterschied a—b wesentliche Verschiedenheit zwischen Weizen- und Bohnenmehl einerseits und den anderen Mehlen andererseits. Bei ersteren ist er negativ, er schwankt bei Weizenmehl von —3,0 bis —8,5, bei Bohnenmehl ist er —5,0; bei dem anderen Mehl ist er positiv, und zwar schwanken die Werte bei Gerste zwischen +11 und +13, bei Hafer +28 und +32, bei Roggen +6,0 und +30,0, Reis +15,0. Es konnte bei Weizenmehl festgestellt werden, daß, je größer der negative Unterschied ist, je besser das Mehl ist. Dieser Unterschied Wasser-Alkohol erklärt sich durch den höheren oder geringeren Gehalt an in W. l. Stoffen und durch den Gehalt an *Gluten*. Die Ergebnisse der Unterss. sind in einer Tabelle zusammengefaßt, zusammen mit Bestst. des N, des Glutens u. der Cellulose, für deren Best. ein besonderes Verf. angegeben wird. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 113—21. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: SCHAFFER.]) RÜHLE.

A. Rosam, *Eine einfache mikroskopische Beurteilung des Gehaltes der Milch an Mikroorganismen*. Auf einem kleinen Löffel wird ein Tropfen Milch mit einem

gleichgroßen Tropfen Methylenblau, das etwas Pyridin enthält, zum Sieden erhitzt, und davon ein Tröpfchen mittels einer Öse von bestimmter Größe u. bestimmtem Gewichte auf ein Objektglas gebracht und unter einem Deckgläschen gleichmäßig verteilt. Die Zahl der auf der ganzen Fläche des Deckgläschens vorhandenen Mikroorganismen wird durch Zählung in üblicher Weise ermittelt. Das durchschnittliche Gewicht der Öse samt dem Milchtröpfchen ist bekannt; nach dem Abstreichen des Tröpfchens auf dem Objektglas wird die Öse zurückgewogen. Somit läßt sich der Gehalt der Milch an Mikroorganismen berechnen (vgl. Vf. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 193; C. 1913. I. 1723). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 333 bis 334. 1/6. Pilsen. Milchvers.-Station.) RÜHLE.

E. Feder, *Eine Grundlage zur Erkennung eines übermäßigen Wasserzusatzes zu zerkleinerten Fleischwaren*. Wenn bei Herst. gewisser Wurstwaren (Bratwurst, Knackwurst usw.) ein Wasserzusatz innerhalb gewisser Grenzen aus technischen Gründen zuzulassen ist, so muß Hackfleisch, lediglich zerkleinertes Fleisch, ohne jeden Wasserzusatz sein. Dies ist aber oft nicht der Fall. Nach REINSCH (Sep. vom Vf., C. 1909. I. 1106) lag der Wassergehalt von Hackfleisch des Handels zwischen 45,2 und 70,8%, er betrug bei selbsthergestelltem 75,2%; bei dem Nachweise eines Wasserzusatzes ist auf den Fettgehalt Rücksicht zu nehmen. Vf. bestimmte den Wassergehalt von Hackfleisch nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Vortrocknen auf dem Wasserbade unter Zugabe kleiner Mengen A. (nach LOWENSTEIN, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 330; C. 1910. II. 1683) durch Trocknen im Vakuumtrockenschranke bei hohem Vakuum. Dazu werden in einem Sn-Schälchen 10 g Fleischmasse mit 10–15 g ausgeglühtem Seesande verrieben u. wie vorstehend angegeben behandelt. In der Regel ist nach 8 Stdn. Gewichtskonstanz erreicht. Die danach gefundenen Werte weichen nur wenig von den durch Trocknen der gleicherweise mit Sand verriebenen Fleischmasse im gewöhnlichen Trockenschranke erhaltenen Werten ab. Das Fett wurde durch Ausäthern der mit Sand verriebenen Fleischmasse erhalten; Dauer 14–16 Stdn. Die Asche wurde durch Veraschen von 5 g Substanz in einer Pt-Schale ermittelt und die N-Substanz („organisches Nichtfett“) als Unterschied der Summe (W. + Fett + Asche) von 100 berechnet.

Hackfleisch. Im Fleische fällt der Wassergehalt mit steigendem Fettgehalte, also mit abnehmendem Gehalte an organischem Nichtfette. Es hat sich an Hand mehrerer Hundert auf das Verhältnis: „Wasser zu organischem Nichtfett“ berechneter Analysen gezeigt, daß dieses Verhältnis ein ziemlich gleichbleibender Wert ist, der völlig unabhängig ist von der Menge des in einer Probe Fleisch enthaltenen Fettes und sonstiger Zusätze, wie z. B. NaCl. Als oberste Grenze für diese Verhältniszahl glaubt Vf., die Zahl 4 bezeichnen zu dürfen. Bei 7 selbstbereiteten Proben Rinderhackfleisch schwankten die Werte für: W. zwischen 57,62 und 71,15%, Fett 6,15 und 23,44%, Asche 0,76 und 1,24%, organisches Nichtfett 18,18 und 21,85%, die Verhältniszahl 3,15–3,34. Bei 35 Proben selbstbereitetem Schweinehackfleisch (einschl. 11 Proben magerem Speck u. 4 Proben Schinken) schwankten die Werte für: W. zwischen 23,45 und 68,15%, Fett 10,23 und 59,94%, Asche 0,66 und 0,88%, organisches Nichtfett 10,45 und 20,45%, die Verhältniszahl 1,84 und 3,91. Nach Erfahrungen des Vfs. unterliegt das Rinderhackfleisch bei weitem nicht in gleichem Maße der Verfälschung durch Wasserzusatz wie das Schweinehackfleisch. Von 17 Proben des letzteren, aus dem Handel entnommen, hatten 10 Verhältniszahlen von 4,11 bis 5,86%, entsprechend einem geringsten Wasserzusatz von 1,4–18,8%. Die Art der Berechnung des Grades der erfolgten Wässerung ausgedrückt in g Wasser in 100 g gewässertem Hackfleisch und in g Wasser auf 100 g reinem Hackfleisch wird angegeben.

Wurstwaren. Hier schwankt der Wassergehalt in noch weiteren Grenzen

als beim Hackfleische. Die „Vereinbarungen“ setzen als Höchstgrenze für Dauerwürste 60%, für andere 70% fest; vgl. auch KREIS, Chem.-Ztg. 32. 1042; C. 1908. II. 1831. Es wird auch hier die für Hackfleisch benutzte Verhältniszahl zur Grundlage der Begutachtung dienen können, nur muß sich diese nach der Art der Wurst richten; für frische Brat- und Leberwurst scheint der höchste Wert dafür auch etwa bei 4 zu liegen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 25. 577—88. 15/5. [8/3.] Aachen. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Heinrich Fincke, *Über die Unterscheidung von Jamaica rum und Kunstrum*. V. Mitteilung der „Beiträge zur Bestimmung der Ameisensäure in Nahrungsmitteln“ (IV. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 25. 386; C. 1913. I. 1632). Es erschien zweifelhaft, daß der Ameisensäuregehalt von Rum einerseits u. von Kunstrum andererseits innerhalb der gleichen Werte schwankt. Es wurden deshalb Bestat. der freien und der als Ester gebundenen Ameisensäure in Rum, Rumverschnitt, Kunstrum und Rumessenz ausgeführt und dabei, um Störungen durch Aldehyd und andere nicht saure Bestandteile auszuschließen, Wasserdampfdest. durch  $\text{CaCO}_3$ -Aufschwemmung angewandt und der mit  $\text{HgCl}_2$  zu erhaltenden Lsg.  $\text{NaCl}$  zugesetzt. Es zeigte sich, daß die Best. der Ameisensäure vielfach mit Erfolg zur Unterscheidung von Rum, Rumverschnitt und Kunstrum von einander dienen kann.

Die Unters. erstreckte sich auf den Gehalt an Riechstoff, Teerfarbstoff, Alkohol, Estern, freier und veresterter Ameisensäure. Die Prüfung auf Riechstoff nach MICKO (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 19. 305; C. 1910. I. 1555) hat sich als ein wertvolles Mittel zur Rumbeurteilung erwiesen. Zur Best. des A. wurden 25 ccm der Probe mit 25 ccm W. verd. und in einem 50 ccm Pyknometer etwa 45 ccm Destillat aufgefangen. Die Best. des Estergehaltes wurde mit der Best. der Ameisensäure derart verbunden, daß bei Originalrum u. Kunstrum 100 ccm, bei Rumverschnitt 200 ccm mit 1 g Na-Acetat versetzt wurden, um das Übergehen freier Ameisensäure möglichst zu verhindern; es wurden im schwachen Wasserdampfstrom 125, bzw. 200 ccm abdestilliert und dabei das Volumen der Flüssigkeit im Kolben auf 50 ccm verringert. Die Bestimmung der freien Ameisensäure wurde dann nach dem Ansäuern der Flüssigkeit im Kolben mit 2 g Weinsäure im kräftigen Dampfstrom vorgenommen. Im Esterdestillat wurde, wie üblich, die zur Verseifung der Ester nötige Menge Alkali bestimmt und aus der dabei erhaltenen neutralen Fl., nach dem Einengen auf dem Wasserbade auf 30 bis 40 ccm, und Ansäuern mit Phosphorsäure, wie vorstehend angegeben die freie Ameisensäure, die Esterameisensäure abdestilliert u. bestimmt. Es betrug ausgedrückt in ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und bezogen auf 100 g A., in:

	6 Jamaica- rums			6 Rum- verschnitten			7 Kunstrums		
die Gesamtmenge der Ester	99	55	50	7,2	7,8	15,0	26,8	32,9	82,7
	144	61	110	6,4	2,5	6,1	13,7	45,3	59,5 87,2
freie Ameisensäure . . .	1,9	1,2	1,6	1,2	0,7	—	16,9	17,1	8,4
	1,6	1,2	1,2	1,0	0,4	0,6	4,3	16,3	3,8 2,4
Esterameisensäure . . .	1,6	1,3	1,6	—	—	—	2,9	3,1	2,5
	1,3	1,2	1,5	0,3	—	—	1,1	2,8	— 1,6.

Mit den eingangs erwähnten Bestat. wird man im allgemeinen in allen hier in Frage kommenden Fällen zu einem sicheren Urteile kommen. Der Rumriechstoff ist nach starker Verdünnung des Originaljamaicarums (noch 1:100) wahrnehmbar. Bei der Best. der freien Ameisensäure können aus 2 Gründen zu hohe Werte gefunden werden, und zwar teils durch Zuckerzers. bei der Dest., teils dadurch,

daß das zum Färben von Rumverschnitt u. Kunstrum verwendete Caramel meist geringe Menge Ameisensäure enthält. Der durch beide Ursachen bedingte Fehler scheint, nach verschiedenen Verss. zu urteilen, keineswegs 2 mg für 100 ccm, entsprechend 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, zu übersteigen u. ist in Abzug zu bringen. Die für die in Esterform vorhandene Ameisensäure erhaltenen Werte sind dagegen einwandfrei.

Vielfach wird eine einwandfreie Beurteilung von Rum ohne Best. der freien und gebundenen Ameisensäure möglich sein; zuweilen wird diese gute Dienste leisten, zumal bei gleichzeitiger Ggw. von Rum und künstlichen Rumestern. In der Abhängigkeit des Ameisensäuregehaltes von der jeweiligen Zus. der künstl. Rumessenz liegt natürlich ein Mangel des Verf. Die Ergebnisse der Unters. von 19 Rumproben u. von 2 Rumessenzen werden erörtert. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.-u. Genußmittel 25. 589—96. 15/5. [14/3.] Cöln. Nahrungsmittelunters.-Anst. d. Stadt. [Direktor: GROSZE-BOHLE.] RÜHLE.

Léon Ronnet, *Analyse von Schaumweinen der Champagne*. Vf. beschreibt zunächst eingehend die Herst. der Champagnerweine. Zur Unters. empfiehlt er folgenden Gang: Druck im Inneren der Flasche. Die verschlossene Flasche wird 1 Stde. ganz in W. von 10° eingelegt, dann treibt man durch den Stopfen ein Aphrometer, welches mit Manometer bis 10 Atmosphären Druck versehen ist. Das Instrument zeigt nicht nur den Druck, sondern auch die Menge des Gases an. Seine Graduierung beginnt bei 1 Atm. Man schüttelt die Flasche häufig um, bis der Manometer einsteht. Arbeitet man genau bei 10°, kann man direkt ablesen, bei anderen Temp. ist eine Korrektur nach der Tabelle von SALLERON anzubringen. — Der CO<sub>2</sub>-freie Wein wird nach den offiziellen Vorschriften analysiert. — Interpretierung der Analysenwerte: Berechnung des Verhältnisses Alkohol:Extrakt (100°). Die Berechnung erfolgt analog wie bei den gezuckerten oder gespriteten Weinen, da der vor der Flaschengärung zugesetzte Zucker vollständig in CO<sub>2</sub> und Alkohol übergeführt ist. Deshalb läßt sich aus der Menge der CO<sub>2</sub>, der zugesetzte Zucker berechnen. Nach SALLERON entstehen bei der Flaschengärung aus 1 g Zucker 0,247 l CO<sub>2</sub> und 0,646 ccm A., d. h. es sind 15,5 g Zucker zur B. von 1° A. nötig. Ist somit die Menge des zugesetzten Zuckers bekannt, läßt sich leicht der Überschuß an A. berechnen. Die so erhaltenen Werte sind von den in Berechnung zu setzenden in Abzug zu bringen, um die Zus. des zur Herst. des Schaumweines benutzten Weines zu ermitteln. Die Methode wird an einem Beispiel erläutert. (Ann. des Falsifications 6. 285—87. Mai. Reims. Städt. Unters.-Anst.) GRIMME.

G. W. Chlopin und P. J. Wassiljewa, *Die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit als Methode zur Unterscheidung von natürlichen und künstlichen Farbstoffen. I.* Das Verf. beruht auf der durch den Vers. bestätigten Erwägung, daß die natürlichen pflanzlichen u. tierischen Farbstoffe auf Grund ihrer komplizierten Zus. und der sie begleitenden organischen Beimengungen eine geringere Leitfähigkeit besitzen müssen als die meist einfacher zusammengesetzten künstlichen Teerfarbstoffe, die mehr oder weniger deutlich ausgeprägte basische oder saure Eigenschaften besitzen oder salzartige Verbb. bilden. Die in den künstlichen Farbstoffen sich findenden Beimengungen sind meist mineralische Stoffe, die die Leitfähigkeit noch mehr erhöhen müssen. Der Unterschied der elektrolytischen Leitfähigkeit zwischen natürlichen u. künstlichen Farbstoffen tritt sehr stark in wss. Lsg., noch stärker in alkoh. Lsg. zutage. Es verhielt sich z. B. der in „Ohm“ bestimmte Widerstand entsprechender wss. Lsgg. von:

Catechu und Pikrinsäure . . . . .	wie 22 : 1
Catechu und Auramin . . . . .	„ 6 : 1
Cochenille und Pikrinsäure . . . . .	„ 18 : 1
Cochenille und Chrysoidin . . . . .	„ 4 : 1

und alkoh. Lsgg. von:

Catechu und Auramin . . . . .	wie 14 : 1
Quercitin und Chrysoidin . . . . .	„ 40 : 1
Orleans und Pikrinsäure . . . . .	„ 9 : 1
Safran und Auramin . . . . .	„ 8 : 1

Weiterhin bietet die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit ein Mittel zur Aufdeckung von Beimengungen künstlicher Farben zu natürlichen (Zusatz von Teerfarbstoffen zu Nahrungsmitteln u. Getränken mit eigener, natürlicher Färbung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 596—98. 15/5. [6/3.]) RÜHLE.

**A. Leclère**, *Bemerkung zur Bestimmung des Morphins (Methode des Kodex)*. Vf. weist nach, daß bei der Morphinbest. nach der Kalkmethode des Kodex in den 52 ccm Mutterlauge 32 mg Morphin gel. bleiben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 521—25. 1/6.) DÜSTERBEHN.

**Justin Dupont und Louis Labaune**, *Zur Analyse des Citronellöles*. Vf. beschäftigen sich mit der Kritik, welche die von ihnen und von BOULEZ (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND fils [3] 5. 3; Bull. Soc. Chim. Paris [4] 11. 915; C. 1912. II. 389. 1948) ausgearbeiteten Methoden durch SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht Oktober 1912; C. 1912. II. 1774) erfahren hat. In Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen von SCHIMMEL & Co. erhält man nach Ansicht der Vf. zurzeit die beste Vorstellung über die wirkliche Zus. eines Citronellöles, wenn man bestimmt: 1. direkt das Geraniol, und zwar mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid, 2. aus der Differenz das Citronellal, und zwar indem man von dem sog. Gesamtgeraniol den nach der Oximierungsmethode der Vf. ermittelten Gehalt an alkoholartigen Bestandteilen in Abzug bringt. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [3] 7. 13—21. April.) DÜSTERBEHN.

**Ernst Beutel**, *Nachweis und Bestimmung von Richterol in Benzin*. Für den qualitativen Nachw. von Richterol in Benzin verdampft man eine Probe, versucht u. glüht den Rückstand. Die Asche kann Carbonate von K u. Na, sowie Magnesiumcarbonat u. -oxyd enthalten. Sie wird in verd. HCl gelöst, u. Mg als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt. Bei sehr kleinen Proben bedient man sich des mikrochemischen Nachweises, indem man mit etwas Chlorammon und hierauf mit Ammoniak versetzt und ein Körnchen Natriumphosphat in die Lsg. bringt. Bei Anwesenheit von Mg entstehen dendritische Krystalle, sechsstrahlige Sterne, X-förmige Gestalten u. sog. Sargdeckel. Zur quantitativen Analyse ist eine Menge von etwa 2 l nötig. Die Best. des Mg erfolgt als Magnesiumpyrophosphat. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 150. 1/6.) JUNG.

**H. Haefelin**, *Kleine Laboratoriumsmitteilungen*. Vf. berichtet über die Prüfung von *Motorenbenzin*, welches an und für sich in bezug auf Kp. und D. zu leicht war, dessen D. mit Bzl. jedoch in die Höhe gebracht war. — Zur Herst. von klar filtrierendem *Pepsinwein* ersetzt man die Tinctura Aurantii am besten mit Sirupus Aurantii und zieht die Sirupmenge vom Zuckersirup ab. Dann empfiehlt es sich, das Pepsin im Wein zu lösen und erst zum Schluß die mit W. verd. HCl zuzu-

geben. Zum Filtrieren hat sich als sehr praktisch das SEITZsche Weinastbestfilter erwiesen. (Pharmaz. Ztg. 58. 471—72. 14/6. Straßburg-Neudorf.) GRIMME.

E. Schmidt, *Über Hydrargyrum oxycyanatum*. Vf. empfiehlt, zur Wertbest. des Hydrargyrum oxycyanatum 0,5 g des fein zerriebenen Präparates unter Zusatz von 0,5—0,6 g NaCl in 10—20 g k. W. zu lösen, die Lsg. mit 30—40 ccm. W. zu verdünnen und in Ggw. von 2 Tropfen 1‰ig. alkoh. Dimethylaminoazobenzollsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zum Eintritt der blaßnelkenroten Färbung zu titrieren. 0,5 g reines Oxycyanid,  $[\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{HgO}]$ , erfordern 21,4—21,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl; 1 ccm = 0,0234 g Oxycyanid. (Apoth.-Ztg. 28. 431. 14/6. Marburg.) DÜSTERBEHN.

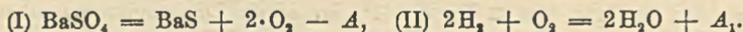
Richard Penecke, *Erfahrungen mit der quantitativen Komplementbindungsreaktion nach Dr. B. P. Sormani*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 11. Heft 2). Die von SORMANI angegebene quantitative Methodik für die WASSERMANNsche Komplementablenkungsrk. gibt gleichmäßige exakte Resultate. Eine Unters. der Patientensera im nicht erhitzten Zustande liefert in manchen Fällen empfindlichere Ergebnisse, ist jedoch nur dann anzuwenden, wenn eineluetische Infektion vorausgegangen war. Für die Differentialdiagnose ist sie nur mit großer Vorsicht zu verwenden. Vf. verwandte auch ein im Eiskasten (Frigo) konserviertes Meerschweinchen Serum, welches sich für die Rk. gut eignete. Bei Parallelunters. mit alkoh. Meerschweinchen-Herzmuskelextrakt u. alkoh.luetischem Fötalleberextrakt war kein wesentlicher quantitativer Hemmungsunterschied zu bemerken. Mittels der von R. MÜLLER angegebenen Capillartropfpipette läßt sich der Vers. mit kleinen Serumengen schnell und exakt durchführen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 112—25. 7/6. [3/4.]. Graz. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

H. Matthes und F. König, *Über die Bestimmung der Rohfaser und der Cellulose*. Es wurden die verschiedenen Methoden der Rohfaserbest. nochmals an dem gleichen Material (Chinarinde, Filtrierpapier) geprüft, die nach dem HENNEBERG-WEENDESchen, dem J. KÖNIGschen und dem Chlorverf. von CROSS und BEVAN gewonnenen Rohfasern u. Reincellulosen nochmals nach den verschiedenen Verf. behandelt und die Prodd. eingehend untersucht. Die Ergebnisse waren folgende. Es wurde auf analytischem Wege der Beweis erbracht, daß „wahre Cellulose“ bei den verschiedenen Verf. von J. KÖNIG zertört wird. Die beiden Verf. von J. KÖNIG (Glycerin-Schwefelsäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) können wohl als „konventionelle“ Bestimmungsmethoden der Rohfaser und der Cellulose beibehalten werden, sie sind aber für wissenschaftliche Zwecke durchaus nicht verwendbar und gestatten nicht, „die quantitative Best. der wahren Cellulose, frei von ihren sämtlichen Begleitsubstanzen, ebenso einfach wie sicher zu ermöglichen“. Da sie nur bedingt richtige, keine wissenschaftlich exakten Werte liefern und gleichzeitig zeitraubender und kostspieliger sind, als das Chlorverf., so ist diesem unbedingt der Vorzug zu geben. — Es folgt eine genaue Beschreibung des Chlorverf. und ein die analytischen Daten enthaltender, experimenteller Teil. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. 251. 223—45. 12/4. u. 11/6. [12/3.]. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

L. Marino, *Untersuchungen über die technische Herstellung von Baryt*. I. Mitteilung. Die Verwendung von Baryt zur Entzuckerung von Melasse scheiterte bisher an den zu hohen Herstellungskosten für BaO. Durch ein neues Verf. Re-

duktion des  $BaSO_4$  mit Hilfe reduzierender Gase, ist es Vf. gelungen, diesen Übelstand zu beheben. Über Literatur, aus der hervorgeht, daß das Verf. technisch bisher noch nicht angewandt wurde, vgl. Original. Der eigentliche Reduktionsvorgang setzt sich aus zwei Phasen zusammen, der Dissoziation (I), wobei  $A$  die dazu nötige Energie bezeichnen soll, u. der Verbrennung des entstandenen O durch das Reduktionsmittel, also z. B. H (II) (die freiwerdende Energie =  $A_1$ ).



Da nun  $A$  mit steigender Temp. kleiner wird, so wird die Reduktion beginnen, sobald  $A$  kleiner geworden ist als  $A_1$ . Diese Temp. fällt nach den Verss. des Vfs. ziemlich annähernd mit der Entzündungstemp. des betreffenden Gases in reinem O zusammen, auch Mischungen verschiedener Gase machen hiervon keine Ausnahme (experimentelle Daten, sowie Entzündungstemp. verschiedener Gase nach MALLARD, LE CHATELIER vgl. Original). Die besten Resultate werden mit Wassergas und mit Leuchtgas erhalten, weil bei diesen die günstigste Reduktionstemp. schon zwischen 525 und 540° liegt, technisch ist ersteres natürlich vorzuziehen seines niedrigeren Preises halber. Am besten wäre Wasserstoff, der aber für die Technik zu teuer ist. Aber auch andere Gase sind brauchbar, können sogar, wenn sie billig beschafft werden können, von ausschlaggebender Bedeutung werden. Vf. hat außerdem in dieser Beziehung untersucht: Kohlenoxyd, Methan, Luftgas und Mischgas. Die Reduktionstemp. läßt sich evtl. durch Verwendung geeigneter Katalysatoren noch weiter herabsetzen. Zum Schluß wird eine Rentabilitätsberechnung für das alte und das neue Verf. aufgestellt, aus der sich die Überlegenheit des letzteren klar ergibt. Hier sei daraus angeführt, daß Vf. für Reduktion einer Tonne  $BaSO_4$  im Mittel 500 cbm Wassergas rechnet. (Gazz. chim. ital. 43. I. 416—22. 24/5. 1913. [Nov. 1912.] Pisa. Allg. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.)

CZENSNY.

L. Marino und D. Danesi, Untersuchungen über die technische Herstellung von Baryt. Reduktion der Sulfate der Erdalkalien mit verschiedenen Gasen. 2. Mitteilung. (1. Mitteilung s. vorsteh. Ref.) Vff. haben ihre Unterss. auf die ganze Gruppe der Erdalkalien ausgedehnt. Als Reduktionsraum diente ein Porzellanrohr, das von außen durch einen Röhrenofen elektrisch geheizt wurde. Die Substanz befand sich in einem Porzellanschiffchen, der gewaschene, gereinigte und über  $P_2O_5$  getrocknete Gasstrom wurde aus einem Gasometer zugeleitet. Zur Temperaturmessung diente ein LE CHATELIERSches Pyrometer. Am äußersten Ende der Porzellanröhre befand sich ein mit Bleiacetat getränkter Papierstreifen, um sich entwickelnden  $H_2S$  anzuzeigen. Als Kriterium für den Anfang der Reduktion diente das Auftreten von  $H_2S$  (Bleiacetatpapier vgl. oben), bzw.  $H_2O$ ; bei Reduktion mit C-haltigen Gasen auch die B. von  $CO_2$  in den Abgasen. Analog wurde das Ende der Rk. bestimmt. Im Endprod. wurde der Gewichtsverlust bestimmt, falls die Analyse nur das Vorhandensein von Sulfid (neben Sulfat) ergeben hatte; z. B. beim Barium, im anderen Falle wurde der Sulfidschwefel nach FELD mit  $\frac{1}{10}$ -n. J titriert.

Reduktion mit  $H_2$ .  $BaSO_4$ : Auftreten von  $H_2S$  bei 525°, von  $H_2O$  bei 610°, Dauer der Rk. 3 Stdn., nicht reduziert 3,8%. Für  $SrSO_4$  sind die entsprechenden Zahlen:  $H_2S$  535°,  $H_2O$  610°, 3 Stdn. bei 700°, die Umwandlung ist fast quantitativ.  $CaSO_4$ :  $H_2S$  bei 550°, Dauer 2 Stdn., das Endprod. besteht aus:  $CaO$  3,9%,  $CaS_2O_3$  2,1%,  $CaS$  93,2%. Das Auftreten von  $CaO$  wird durch Einw. von  $H_2O$  auf  $CaS$  erklärt. Ähnliche Ergebnisse liefert die Reduktion mit Methan, Kohlenoxyd, Wassergas und Leuchtgas. (Einzelheiten vgl. Original.) Aus den Verss. folgt, daß die Reduktion der Sulfate der Erdalkalien mit den genannten Gasen bei nur wenig

höherer Temp. erfolgt als die B. des W. Das Prod. der Rk. ist beim *Barium* stets BaS; beim *Strontium* SrS mit Spuren von Oxyd und Hyposulfit; beim *Calcium* CaS mit geringen Mengen Oxyd und Hyposulfit. Die Reduktionstemp. ist bei den verschiedenen Gasen verschieden und besitzt bei Gasgemischen einen in der Mitte der Werte aus den Komponenten liegenden Wert; beim Barium ist sie am niedrigsten und beim Calcium am höchsten. Sie liegt für alle drei Erdalkalisulfate in der Nähe der Explosionstemp. des betreffenden Gases. Da demnach eine bestimmte Beziehung zwischen der Reduktionstemp. und der Explosionstemp. des betreffenden Gases zu bestehen scheint, wird sich die erstere wohl durch geeignete Katalysatoren noch herabsetzen lassen. (Gazz. chim. ital. 43. I. 423—34. 24/5. 1913. [November 1912.] Pisa. Chem. Inst. der K. Univ.) CZENSNY.

L. Marino und D. Danesi, *Untersuchungen über die technische Herstellung von Baryt. Über einen rotierenden Ofen zur kontinuierlichen Produktion von Bariumsulfid durch Reduktion von Sulfat mit gasförmigen Substanzen.* 3. Mitteilung. (2. Mitt. s. vorsteh. Ref.) Durch Bewegen der M. während der Rk. läßt sich die Reduktionstemp. auf 600—650° herabsetzen. Dies geschieht durch Rotation des Ofens. Dieser besteht aus einem gegen die Horizontale geneigten Eisenrohr, welches durch Zahnrad und Schnecke in langsame Umdrehung versetzt werden kann. Es bewegt sich mittels zweier gasdicht eingeschliffrer Konen in zwei Widerlagern, von denen das untere zur Zuleitung des reduzierenden Gases und zur Wegführung des fertigen Reaktionsprod., das obere zur Zuführung des Sulfates und zur Ableitung der Abgase — Gegenstromprinzip — dient. Der Ofen wird von außen elektrisch geheizt (Abbildung vgl. Original). Das Sulfat bewegt sich durch die Drehung in dem geneigten Rohr nach unten; Rotation und Neigung werden der Reaktionsdauer so angepaßt, daß das Prod. fertig reduziert den Ofen verläßt. Das Endprod. wird in einem geschlossenen Gefäß aufgefangen und vor Einw. der Luft geschützt erkalten gelassen. Die erzielten Ausbeuten liegen zwischen 95 und 98%. (Gazz. chim. ital. 43. I. 434—39. 24/5. 1913. [November 1912.] Pisa. Allg. Chem. Inst. der K. Univ.) CZENSNY.

H. Burchartz, *Versuche über den Einfluß von Dichtungsstoffen auf die Erhärtung (Festigkeit) von Kalk-Traß-Zementmörteln.* Es sollte der Einfluß verschiedener Schutzmittel, Anstriche und Zusätze, die Mörtel wasserdicht machen sollen, auf die Erhärtung (Druckfestigkeit) einer bestimmten Mörtelmischung festgestellt und der Einfluß eines bestimmten Flußwassers auf die Erhärtung des Mörtels im Vergleiche zu Leitungswasser ermittelt werden. Die verwendeten Materialien und die Versuchsausführung werden eingehend beschrieben und die Ergebnisse in Tabellen und graphischen Darst. zusammengefaßt. Es ergibt sich, daß sämtliche Schutzmittel einen mehr oder weniger schädlichen, die Erhärtung verzögernden Einfluß ausüben. Die in Leitungswasser gelagerten Probekörper zeigten durchweg höhere Festigkeiten als die in dem Flußwasser gelagerten; es ließ sich diese Erscheinung indes auf die niedrigere Temp. des Flußwassers zurückführen, u. es scheint sich diese schädliche Wrkg. mit zunehmendem Alter der Proben zu verringern. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 69—79. Abt. 2 [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

H. Burchartz, *Versuche mit Mörtel und Beton. Einfluß von Traßzusatz, sowie des Anmachens mit Kalkwasser und Seifenlösung auf die Festigkeit und Wasserdichtigkeit von Mörtel und Beton.* Der Zweck der Unters. ist aus der Überschrift ersichtlich. Die Best. der Festigkeit erstreckte sich auf die Zug- und Druckfestigkeit. Die verwendeten Materialien u. die Versuchsausführung werden eingehend be-

schrrieben u. die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Es ergibt sich allgemein, daß Zusatz von Traß die Erhärtung der Mörtel- und Betonmischungen etwas verlangsamt; er wirkt sehr günstig auf die Erhärtung der mit Kalkwasser ange-machten Mischungen und verringert den nachteiligen Einfluß der Seifenlag.; er erhöht die Wasserdichtigkeit. Kalkwasser ist ohne Einfluß auf die Festigkeit und Wasserdichtigkeit der ohne Traß bereiteten Mischungen; es begünstigt die Erhärtung der mit Traß versetzten Mischungen. Seifenlösung verringert die Erhärtungsfähigkeit der Mischungen ohne Traß; sie macht den Mörtel u. Beton wasser-dicht. (Vgl. Vf. „Beton und Eisen“ 1911. 348.) (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 80—92. Abt. 2 [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

W. W. Haldane Gee, *Elektrolytische Verfahren zur Verhinderung der Korrosion von Metallen.* (Auszug.) Kurze, zusammenfassende Besprechung der hierfür in Betracht kommenden Verff. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 520—21. 31/5. [4/4.\*]) RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Eine neue chemische Ursache des Rostens von Eisen.* Verss. über die Wrkg. von Nitraten auf Eisen haben gezeigt, daß Ammoniumnitrat vor allen anderen Nitraten auf Eisen zerstörend einwirkt. Sind Nitrate im W. vorhanden, so werden diese durch Berührung mit metallischem Fe zu  $\text{NH}_3$  teilweise reduziert, somit ist überall, wo Nitrate in Ggw. von metallischem Fe vorhanden sind, die B. von Ammoniumnitrat zu erwarten. Bei Einw. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auf Fe entsteht Eisenoxydul, bezw. Eisenoxydhydrat, außerdem geht ein Teil des Eisens in Lsg., u. zwar in Form eines komplexen Ions. Die Lsg. ist je nach der Konz. u. anscheinend der Oxydationsstufe farblos bis schwärzlich oder gelblich. Alkalische Ammoniumnitratlsgg. wirken nur sehr wenig auf Eisen, ebenso Alkalinitrate und Alkalinitrite und Ammoniumnitrit. Der Vf. ist der Ansicht, daß die von DROSTE (Chem.-Ztg. 36. 678; C. 1912. II. 373) erörterte Möglichkeit der Reduktionsvorgänge  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NH}_3$  bei der Rostbildung durch die vorliegenden Unterss. zur Gewißheit geworden sind. Calciumnitrat wirkt ebenfalls auf Eisen ein, wobei sich wieder  $\text{NH}_3$  bildet, u. erneuert die Möglichkeit der Entstehung von Ammoniumnitrat gegeben ist. Es können beim Rosten des Eisens durch die Wrkg. der Eisenoxydhydrate auf die Luft Nitrite, und vielleicht auch Nitrate entstehen, u. aus letzteren durch Einw. auf metallisches Eisen Ammoniak und schließlich Ammoniumnitrat. Damit würde eine neue Theorie zur B. des Eisenrostes gegeben sein. (Chem.-Ztg. 37. 693—94. 10/6. Darmstadt.) JUNG.

P. Oberhoffer, *Die Bedeutung des Glühens von Stahl. II.* Die Fortführung der Verss. (Stahl u. Eisen 32. 889; C. 1912. II. 462) mit zwei Qualitäten (0,23, bezw. 0,66% C) ergab eine Bestätigung des Gesetzes, daß zur Erzielung der besten Eigenschaften die Erreichung der Temp. des Beginns der Ferritausecheidung unerläßlich ist. Die mkr. Unters. gestattet einen Rückschluß auf die Glühbehandlung insofern, als durch Glühen bei der erwähnten Temp. alle Spuren des Gußgefüges (insbesondere das grobe Netzwerk) verschwinden, und körniges Gefüge erscheint. (Stahl u. Eisen 33. 891—96. 29/5. Breslau. Eisenhüttenmännisches Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

O. Mohr, *Gefährdung von Aluminiumgefäßen durch Quecksilber.* Al-Gefäße werden bei direkter Berührung mit Hg stark angegriffen. Es genügt die aus einem geplatzten Thermometer ausfließende Hg-Menge, um an den Al-Wänden starke Korrosionserscheinungen hervorzurufen. Die durch Abbildungen erläuterten Verss. ergaben, daß das durch Hg aktivierte Al-Blech bereits durch den Wasserdampf der Luft angegriffen wird und an Al Aufblähungen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auftreten.

Hg-Thermometer müssen deshalb bei Anwendung von Al-Gärbottichen in der Brauerei vermieden werden. (Wchschr. f. Brauerei 30. 309—10. 31/5.) SCHÖNFELD.

H. Will, *Beobachtungen an den Krystallen in Bierhefen und in Faßgelägern*. Die in Bierhefen u. Faßgelägern vorkommenden Krystalle bestehen in der Hauptsache aus *Ca-Oxalat*. Je größer die Konzentration der Stammwürze des Bieres, desto größer die Zahl der Krystalle. Alle Krystallformen des *Ca-Oxalats* sind ohne wesentlichen Unterschied in 10—20%ig. KOH l. Bei dieser Rk. treten als sichtbares Prod. sechsseitige, dünne Täfelchen von zuweilen beträchtlichem Umfange auf. In konz. Essigsäure sind die k. gefällten Krystalle leichter l., als die h. gefällten. Durch dest. W. werden die Krystalle wohl gel., die Lsg. ist aber eine indirekte, indem vermutlich beim Kochen der Hefe aus dieser Stoffe frei werden (z. B. der sauer reagierende Vakuoleninhalt usw.), welche die Krystalle auflösen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 253—58. 24/5. 269—73. 31/5. 285—89. 7/6. München.) SCHÖNFELD.

W. Hoepfner, *Gärungsessig und Essigessenz*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen WITTES (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 472; C. 1913. I. 644) über „Essenzessig“. Zwischen „Gärungsessig“ und „Essenzessig“ hat das Publikum bisher keinen Unterschied gemacht; es sollten deshalb auch neuerdings beide Arten Essig, die beide verd. Essigsäure von wesensgleicher Beschaffenheit sind, nicht verschieden beurteilt werden. Es geht nicht an, den Essenzessig als ein Kunstprod. dem Gärungsessig, als ein Naturprod. gegenüberzustellen, denn der zur Essigbereitung dienende Branntwein ist ein künstlich erzeugter Stoff, und somit ist der Gärungsessig selbst auch ein Kunstprod. Ein wirklicher „Naturessig“ liegt nur in Form von echtem Weinessig oder Obstweinessig vor. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 183—85. 30/5. [19/4.] Hamburg.) RÜHLE.

C. Stiepel, *Die vegetabilen Öle*. Angaben über die Gewinnung, die Eigenschaften und Verwendungszwecke der wichtigsten pflanzlichen Öle. (Farbenzeitung 18. 2001—3. 18/6.) GRIMME.

G. Maue, *Seife zum Waschen mit Seewasser*. Nach eingehenden Unterss. des Vfs. stellt die mit Seewasser schäumende Seife eine aus Cocosfett u. überschüssiger NaOH hergestellte, kaltgerührte Seife mit normalem Wassergehalt dar, die als Füllstoff NaCl und als Wasserenthärtungsmittel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  enthält. (Pharmaz. Ztg. 58. 471. 14/6.) GRIMME.

*Bologneser Kreide*. Angaben über Fundorte, Gewinnung und Verarbeitung der Bologneser Kreide zu Farben und Zeichenstiften. (Farbenzeitung 18. 2000—1. 14/6.) GRIMME.

Krumbhaar, *Trockenwirkung und Peroxydgehalt des Terpentinöls*. Der Beweis für die O-Aufnahme und *Peroxydbildung*, sowie die quantitative Best. des aufgenommenen O wird durch Oxydation des Cymolsulphhydrats durch die vorhandenen Peroxyde und Feststellung des nicht oxydierten Sulphhydrates durch Titration mit alkoh. Jodlsg. bis zur deutlichen Gelbfärbung vorgenommen. Der Gehalt an superoxydartig gebundenem Sauerstoff schwankt in Terpentinöl verschiedener Herkunft um 1 mg pro 1 cem und hält sich bei längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen auf gleicher Höhe. Durch heftiges Durchrühren mit Luft läßt sich unter Temperaturerhöhung der Gehalt an Peroxydsauerstoff bedeutend steigern. Vf. belegt an Verss., daß durch Erhitzen der Peroxydgehalt und damit die trocken-

beschleunigende Wrkg. des Terpentingöles verringert wird. Auch *Benzoylsuperoxyd* zeigt eine wesentliche Trockenwrkg., die ebenfalls durch Erhitzen abnimmt. Sowohl Terpentingöl wie Benzoylsuperoxyd benötigen, um ihre Trockenwrkg. auszuüben, ein trockenanregendes Sikkativ. Vf. weist darauf hin, daß die als Ersatzprodd. in Vorschlag gebrachten KW-stoffe, wie Benzin, Benzol, Naphtha, nicht imstande sind, O zu aktivieren. (Farbenzeitung 18. 1280—83. 15/3. [Januar.] Lab. HERBIG-HAARHAUS. Cöln-Bickendorf.) ELLMER.

Wilhelm Massot, *Faser- und Spinnstoffe*. Bericht über Fortschritte im Jahr 1912 auf folgenden Gebieten: Nitro-, Kupferoxydammon- und Viscoseseiden, Acetylcellulosen und Acetatseiden, Allgemeines über Kunstseide und in Frage kommende Celluloseverbb.; Naturseide, Baumwolle, Wolle. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 257—71. 9/5. [25/3.]) HÖHN.

G. Ekert, *Naturseide und der künstliche Seidenersatz*. Eine historische Übersicht über die Gewinnung von Natur- und Kunstseide. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 317—23. 31/5. Karlsruhe-Mühlburg.) GRIMME.

William McD. Mackey, *Schnelles Verfahren zur Prüfung von Kohlen, die zur Sauggasherstellung dienen sollen*. Solche Kohlen können auf zweierlei Weise Störungen verursachen: Es kann die Asche sintern, und es kann sich ein teeriger Nd. auf den Ventilen abscheiden. Das fragliche Verfahren soll sich mit der Prüfung der Kohlen hinsichtlich Störungen der zweiten Art befassen; es ist eine Abänderung des amerikanischen Verf. zur Best. flüchtiger Substanz in Kohle. In einem Pt-Tiegel (1,5 Zoll hoch,  $1\frac{3}{8}$  Zoll oberer Durchmesser) werden 3 g der gepulverten Kohle eingetragen und der Tiegel mit einem geeigneten Glasgefäße bedeckt, das 20 ccm W. enthält. (Uhrglas von 4 Zoll Durchmesser.) Der Tiegel wird dann in eine mit entsprechend großem Loche versehene Asbestplatte eingesetzt und 7 Minuten auf einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzt. Bei einer zu gedachtem Zwecke geeigneten Kohle darf sich auf dem Boden des Glases kein teeriger Nd. abscheiden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 523. 31/5. [14/4.\*]) RÜHLE.

Ch. M. van Deventer, *Leuchtgas ohne Kohlenoxyd*. Vf. schlägt für die Entgiftung des Leuchtgases 1. die Anwendung der Rk. von MERZ u. WEITH vor, nach der bei bestimmten Temp. CO sich nach folgender Gleichung entfernen läßt:



2. wendet er sich an die Gasfabrikanten mit der Frage, ob man die Mischung des Leuchtgases mit dem sehr viel CO enthaltenden Wassergas nicht lassen könnte. (Chemisch Weekblad 10. 464—66. Mai. Utrecht.) SCHÖNFELD.

## Patente.

Kl. 10a. Nr. 261361 vom 2/5. 1912. [20/6. 1913].

Hermann Charles Woltereck, London, Westminster, *Verfahren der Entschwefelung von Koks durch Einwirkung von Luft und von Wasserdampf in der Wärme*. Wenn man ein Gemisch von Luft und Wasserdampf bei einer 400° nicht übersteigenden Temp. über h. Koks leitet, so verbrennt wenig oder gar kein Kohlenstoff, solange Schwefel oder oxydierbare Schwefelverbb. im Koks zugegen

sind. Der Schwefel verbrennt hauptsächlich zu schwefliger S., welche mit den Austrittsgasen entweicht.

**Kl. 12i. Nr. 261633** vom 4/1. 1911. [27/6. 1913].

**Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf**, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung leichtlöslicher, haltbarer Perboratpräparate*, dadurch gekennzeichnet, daß man Perboratsalze, wie Natriumperborat, Magnesiumperborat usw., mit neutralen Salzen solcher organischen SS., die befähigt sind, mit Boraten komplexe Salze zu bilden, und deren Base nicht katalytisch auf Superoxyde und Persalze einwirkt oder mit fertig gebildeten, annähernd neutral reagierenden komplexen Salzen dieser Metalle mischt. Die Herst. dieser Verbb. geschieht in der Weise, daß die Komponenten in berechnetem Verhältnis in W. gel. werden und die Lsg. darauf zur Trockne eingedampft wird. So wird *Natriumboratartrat* hergestellt, indem man Borax mit Weinsäure löst, die berechnete Menge Soda oder Natronlauge hinzufügt und eindampft. Statt Borax kann Borsäure, statt Weinsäure ein weinsaures Natriumsalz genommen werden. Analog erfolgt die Herst. des *Natrium- und Magnesiumborocitrats*. *Aluminiumnatriumtartrat* wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge und Zusatz von Weinsäure, bezw. Natriumtartrat dargestellt.

**Kl. 12i. Nr. 261634** vom 19/9. 1911. [26/6. 1913].

**Aktien-Gesellschaft der Chemischen Produktenfabrik Pommerensdorf**, Stettin, und **Georg Schüler**, Pommerensdorf, *Vorrichtung zur kontinuierlichen Darstellung von flüchtigen Säuren aus Salzen und stärkeren Säuren*, bestehend aus einer Retorte, welche durch rotierende, messerartig wirkende Schraubflächen derartig in Abteilungen zerlegt ist, daß der Retorteninhalt von dem kalten Ende der Retorte gleichmäßig nach dem heißen Ende vorrückt.

**Kl. 12k. Nr. 261507** vom 2/12. 1911. [23/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249447; frühere Zus.-Patt. 254437, 258146 und 260992; C. 1913. II. 188.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen mit Hilfe von Katalysatoren*, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Verwendung von Mischungen von Metallen oder von Metallverbb., die unter den in Betracht kommenden Verhältnissen Metalle, bezw. Stickstoff- oder Wasserstoffverbb. von Metallen liefern, die Mischungen so wählt, daß nebeneinander Metalle oder Metallverbb. vorhanden sind, die, bezw. deren Metalle verschiedenen Teilgruppen einer Gruppe, zweckmäßig verschiedenen Vollgruppen des periodischen Systems angehören, wobei die Mischungen außerdem so gewählt werden, daß nicht die eine Metallkomponente für sich vorwiegend oder ausschließlich Wasserstoff, und die andere für sich vorwiegend oder ausschließlich Stickstoff bindend wirkt, und wobei ferner die Verwendung von Uranmangan ausgenommen ist. Um die Mischung besonders innig zu machen, kann man in der allerverschiedensten Weise verfahren, z. B. kann man die entsprechenden Amalgame mischen u. das Quecksilber verdampfen oder ein Chloridgemisch mit Wasserstoff oder Ammoniak behandeln, oder ein Oxydgemisch durch geeignete Mittel in das Metall oder dessen Carbid-, Nitrid-, Amid-, Hydrürgemisch o. dgl. überführen, die in der Regel ohne weiteres in den Kontaktofen eingefüllt werden können usw.

**Kl. 12i. Nr. 261411** vom 20/10. 1911. [23/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 186398; C. 1907. II. 758.)

**Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen**, *Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von trockenem Chlorwasserstoff*

und Kaliumbisulfat aus Chlorkalium und Schwefelsäure. Läßt man auf die Oberfläche einer Schicht von heißfl. geschmolzenen Kaliumbisulfat Chlorkalium und Schwefelsäure von etwa 93%  $H_2SO_4$  fließen, so findet die Zers. des Chlorkaliums lebhaft statt, u. der Abfluß des heißfl. Kaliumbisulfats erfolgt ähnlich wie der des Natriumbisulfats bei einer Temp. von etwa 300°. Das erhaltene Kaliumbisulfat ist ein leicht erstarrendes sprödes Salz, das im Gegensatz zum Natriumbisulfat kaum hygroskopisch ist und sich auch leichter wie dieses mahlen läßt. Sein Gehalt an freier Schwefelsäure läßt sich leicht zwischen 24—26%  $SO_3$  halten (berechnet: 29%  $SO_3$  für  $KHSO_4$ ).

Kl. 12 n. Nr. 261460 vom 8/5. 1912. [21/6. 1913].

Karl Hofmann, Charlottenburg, Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher und alkalibeständiger Quecksilberverbindungen der Amidosulfonsäure. Es wurde gefunden, daß man ll., gegen Alkalien u. Seifen beständige Quecksilberverb. der Zusammensetzung  $HgNSO_3K$ , bezw.  $HgNSO_3Na$  erhält, wenn man die Alkalisalze der Amidosulfonsäure in alkal. Lsg. mit Quecksilberoxyd oder mit einem Quecksilbersalz behandelt. Die quecksilberamidosulfonsauren Salze eignen sich zur Herstellung von desinfizierenden Lsgg. oder anderen wegen ihres Quecksilbergehaltes wirksamen Präparaten in den Fällen, wo alkal. Rk. zulässig ist.

Kl. 12 o. Nr. 261588 vom 23/12. 1910. [25/6. 1913].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, Verfahren zur Darstellung der Methyläther von Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole mit oder ohne indifferente Lösungsmittel mit Methylierungsmitteln bei Ggw. wässriger Alkalien behandelt. Benzylalkohol liefert beim Turbinieren mit Dimethylsulfat und wss. Natronlauge Benzylmethyläther, Kp. 167—168°, Isoamylalkohol gibt Isoamylmethyläther, Borneol in äther. Lsg. den Borneolmethyläther.  $\gamma$ -Methylmorphimethinjodmethylat ergibt das Jodmethylat des  $\gamma$ -Methylmorphimethinmethyläthers ( $\gamma$ -Dimethylmorphimethinjodmethylat), F. 259° (korr.);  $\epsilon$ -Methylmorphimethinjodmethylat liefert die analoge  $\epsilon$ -Verb., F. 277,5° (korr.). Aus Morphin wird mit Natronlauge und Jodmethyl Methyl-Codeinjodmethylat, weiße glänzende Stäbchen (aus W. und A.), Zersp. 263°, erhalten,  $\alpha$ -Dimethylmorphimethinjodmethylat, Nadeln (aus W.), zers. sich bei 263°,  $\beta$ -Dimethylmorphimethinjodmethylat, Nadeln (aus W.), zers. sich bei 320—330°. — Zimt-methyläther, Kp.<sub>15</sub> 115°.

Kl. 12 o. Nr. 261589 vom 25/3. 1911. [25/6. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron und Nathan Grünstein, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Essigsäure. Es wurde gefunden, daß man Acetaldehyd äußerst schnell mit Hilfe von Sauerstoff oder Luft zu Essigsäure oxydieren kann, wenn man von Anfang an bei der Oxydation des Aldehyds diesem Eisessig, seine Chlorderivate, Essigsäureanhydrid, ihre Homologen oder ein Gemisch derselben zusetzt. Durch Zusatz von Katalysatoren wird die Rk. wesentlich begünstigt, so daß die Oxydation sowohl bei niederer Temp. als auch mit größerer Geschwindigkeit durchgeführt werden kann. Geeignete Katalysatoren sind Vanadinpentoxyd, Uranoxyd, geglühtes Eisenoxyduloxyd. An Stelle von Acetaldehyd kann man auch seine Polymerisationsprodd. anwenden. Man kann die Oxydation in Rohren, Türmen oder in anderen Reaktionsräumen durchführen, welche mit Glasstücken, Tonscherben oder ähnlichen Materialien gefüllt und zugleich mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid benetzt sind, wobei Katalysatoren zugesetzt werden können.

Kl. 12 o. Nr. 261642 vom 24/12. 1911. [26/6. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Dar-

stellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei konjugierten Doppelbindungen. Es wurde gefunden, daß die technisch wichtigen KW.-stoffe mit zwei konjugierten Doppelbindungen, wie Erythren, Isopren,  $\alpha$ -Methylethyren,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethylethyren usw. leicht aus 1,3-Glykolen durch Wasserabspaltung erhalten werden können. Neben den KW.-stoffen entstehen sauerstoffhaltige Körper durch Abspaltung nur eines Mol. W. Als wasserabspaltende Mittel kann man Schwefelsäure, aromatische oder aliphatische Sulfosäuren, ihre sauren oder sauer reagierenden Salze, Phosphorsäure, Aluminiumchlorid usw. verwenden. Man hat darauf zu achten, daß der gebildete KW.-stoff dem reagierenden Gemenge möglichst schnell entzogen wird. Zweckmäßig verfährt man so, daß man das Glykol mit dem wasserabspaltenden Mittel destilliert. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Erythren aus Butan-1,3-diol (1,3-Butylenglykol) durch Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure auf 170—180° oder mit Phosphorsäure bei 300° oder mit Magnesiumsulfat bei 300 bis 400°, ferner von Isopren aus  $\beta$ -Methylbutan-1,3-diol und Kaliumbisulfat bei 160 bis 170°, sowie von  $\alpha$ -Dimethylethyren aus  $\alpha$ -Dimethylbutan-1,3-diol u. Aluminiumchlorid bei 160°.

Kl. 12o. Nr. 261677 vom 14/4. 1911. [27/6. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe. Die Monohalogenderivate der mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden Paraffine lassen sich in sehr guter Ausbeute und Reinheit gewinnen, wenn man zunächst das dampfförmige Paraffin, zweckmäßig im Überschuß, mit dem Halogen im Dunkeln oder bei beschränkter Lichtzufuhr mischt und diese Mischung sodann einem künstlich erzeugten, an chemisch wirksamen Strahlen reichen Licht aussetzt; als solches ist vor allem das Licht der Quecksilberlampe (z. B. Uviollicht) geeignet. Es gelingt auf diesem Wege leicht, die tief siedenden Paraffine, wie das Butan, Pentan, Hexan, Heptan usw., bezw. ihre verschiedenen Isomeren in ihre Chlor- u. Bromderivate überzuführen. Analog verfährt man, wenn man Monohalogenparaffine in höherhalogenierte KW.-stoffe überführen will. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. eines Gemenges von 1- und 2-Chlorhexan aus Normalhexan, von 1- und 2-Bromhexan, sowie von 2-Methyl-3,4-dichlorbutan (neben isomeren Dichlorisopentanen) aus Monochlorisopentan. Verwendet man an Stelle von Monochlorisopentan Monochlornormalpentan, so erhält man ein Dichlorierungsprodukt vom F. 130—150°. Man kann auch die Dichlorierung ohne Isolierung der Monochlorderivate in einer Operation ausführen.

Kl. 12o. Nr. 261775 vom 18/11. 1911. [27/6. 1913].

Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, Verfahren zur Herstellung von Benzoesäure aus Toluol. Die Ausbeute an chlorfreier Benzoesäure beträgt etwa 70—90% vom Gewicht des verbrauchten Toluols. Wenn man Toluol in Dampfform durch zahlreiche feine Öffnungen in das auf 85—100° erwärmte Oxydationsgemisch von Chromsäure u. Schwefelsäure strömen läßt. Hierbei läßt man vorteilhaft bei dem Chromsäuregemisch eine gewisse Menge Toluol in fl. Zustand, welches die gebildete Benzoesäure fast vollständig in sich aufnimmt.

Kl. 17g. Nr. 261735 vom 5/3. 1911. [30/6. 1913].

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Filiale München in München, Verfahren zur Gewinnung von möglichst reinem Wasserstoff aus Gasgemischen durch Abkühlung des unter Druck gesetzten Gasgemisches und Zerlegung in einen fl., aus den Nebenbestandteilen bestehenden und in einen gasförmigen, wesentlich aus Wasserstoff bestehenden Teil. Nach dieser Zerlegung wird nur der verflüssigte Teil auf atmosphärischen Druck entspannt, und dabei die zur Durchführung des

Verfahrens erforderliche Kälte erzeugt, während der gasförmig gebliebene Teil unter dem Druck, unter dem die Zerlegung stattgefunden hat, abgeleitet wird.

**Kl. 21n. Nr. 261554** vom 19/6. 1912. [23/6. 1913].

**Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.**, Duisburg-Meiderich, *Verfahren zur Herstellung von Schutzhüllen auf Kohlenelektroden, insbesondere für elektrische Öfen*. Es werden in die Oberflächen der Elektroden vor dem Brennen möglichst dicht aneinander körnige, gegen oxydierende Gase, besonders bei höheren Temp., unempfindliche Materialien eingedrückt, eingewalzt, eingehämmert oder sonstwie eingebettet.

**Kl. 22a. Nr. 261555** vom 7/12. 1911. [23/6. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines walkechten roten Wollfarbstoffs*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tetrazoverb. des m-Tolidins auf 2 Mol. 2-Naphthol-6-sulfosäure einwirken läßt.

**Kl. 22a. Nr. 261650** vom 29/11. 1911. [27/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257689; C. 1913. I. 1248.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß man einerseits die Pyrazolonderivate durch andere Azokomponenten (z. B. acylierte und arylierte 2,5-7-Aminonaphtholsulfosäuren, 2,6,8-Aminonaphtholsulfosäure, sauer und alkalisch angekuppelt, Salicylsäure) ersetzen und andererseits mit den Azokomponenten direkt den diazierten Harnstoff der *p*-Aminobenzoyl-*p*-phenylendiaminsulfosäure vereinigen kann, anstatt die entsprechenden aminobenzoylierten Farbstoffe durch Phosgen zu verbinden. Den Harnstoff selbst erhält man durch Einleiten von Phosgen in eine wss. Suspension von *p*-Aminobenzoyl-*p*-phenylendiaminsulfosäure bei Anwesenheit säurebindender Mittel.

**Kl. 22a. Nr. 261557** vom 14/6. 1912. [25/6. 1913].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines grünen Küpenfarbstoffs*. Es wurde gefunden, daß der durch Schwefeln von 2-Methylbenzanthron gemäß Verf. der Patentschrift 243751; C. 1912. I. 867 erhältliche grünblau färbende Küpenfarbstoff durch Behandlung mit Salpetersäure in einen neuen wertvollen Farbstoff übergeführt werden kann, welcher die Textilfaser aus alkal. Küpe nicht mehr in grünblauen, sondern in reinen grünen Tönen anfärbt.

**Kl. 22a. Nr. 261651** vom 24/10. 1911. [26/6. 1913].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder Schwefel in Abwesenheit eines Kondensationsmittels oder Alkalipolysulfide in Ggw. oder Abwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels auf 4-Oxydiarylamine oder solche Derivate dieser Körper einwirken läßt, welche keine Sulfogruppen, und welche in der 4'-Stellung keinen Stickstoff und in dieser Stellung auch keine freie Hydroxylgruppe enthalten, und unter Ausschluß des Kondensationsprod. von 1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzol mit *p*-Aminophenol. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *p*-Oxydiphenylamin, *p*-Oxyphenyl- $\alpha$ -naphthylamin, *p*-Oxy-*m*-carboxyphenyl- $\beta$ -naphthylamin, *p*-Oxy-*m*-methyldiphenylamin und von *p*-Oxy-*m*-chlordiphenylamin.

**Kl. 22e. Nr. 261558** vom 20/3. 1912. [23/6. 1913].

**Emil Hagen**, Breslau, *Verfahren zur Erhöhung der Ausgiebigkeit wasserlöslicher vegetabilischer Farbstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktions-

mittel Zinkstaub unter Zusatz geringer Mengen eines Tonerdesalzes verwendet. Soll der Farbstoff auch noch gegen organische SS., wie Frucht-, Wein- und Citronensäure, widerstandsfähig gemacht werden, dann wird neben Alaun oder schwefelsaurer Tonerde noch Formaldehyd zugefügt.

**Kl. 22h. Nr. 261403** vom 27/9. 1912. [20/6. 1913].

**A. Beringer**, Charlottenburg, *Verfahren zur Verhütung des Gerinnens von Holzöl beim Erhitzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man demselben Schwefel, Sulfide, Selen, Selenide für sich oder in Mischungen zusetzt. Nach Verlauf einer halben Stunde läßt das Schäumen nach, und die Umwandlung ist beendet. Nach dem Erkalten hat man ein Prod. von goldgelber Farbe und Honigkonsistenz. Die Umwandlung scheint eine Polymerisation zu sein, denn die isolierten Fettsäuren zeigen einen bedeutend tieferen F. als die aus dem rohen Öl.

**Kl. 30h. Nr. 261464** vom 23/7. 1911. [23/6. 1913].

**Otto Neugebauer**, Hannover, *Verfahren zur Herstellung antiseptischer Zahnemente*, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Phosphatzementbereitung Silbersalze als Antiseptica verwendet werden.

**Kl. 30h. Nr. 261516** vom 19/8. 1911. [21/6. 1913].

**Ernst Teichmann** und **Hugo Braun**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines genau dosierbaren Dauerpräparats zum Immunisieren gegen die Infektion durch Trypanosomen und andere Parasiten protozoischer Natur*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Blut derartig infizierter Tiere in eine Mischung eines agglutinierenden Antiserums u. 10%iger Natriumcitratlösung bringt, die über den zusammengeballten Blutkörperchen befindliche Fl. abgießt u. zentrifugiert, die dabei gebildete Oberschicht von Trypanosomen u. dgl. abhebt, mit Kochsalzlg. wäscht u. bei Zimmertemp. in bewegter Luft trocknet, worauf man das trockene Präparat zu feinem Pulver zerreibt u. event. in üblicher Weise durch Schütteln mit Kochsalzlg. aufschließt.

**Kl. 30h. Nr. 261517** vom 16/1. 1912. [21/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261516, s. vorst. Ref.)

**Ernst Teichmann** und **Hugo Braun**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Immunisierungspräparats*. Um die Gefahr der ungenügenden Immunisierung zu beseitigen, verfährt man in der Weise, daß man ein zweites Präparat darstellt, mit dessen Hilfe auch diejenigen Trypanosomen abgetötet werden können, die der immunisierenden Wirkung des ersten Vaccins entgangen sind.

**Kl. 30h. Nr. 261518** vom 16/4. 1912. [21/6. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261516; früheres Zus.-Pat. 261517; s. vorst. Ref.)

**Ernst Teichmann** und **Hugo Braun**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines genau dosierbaren Dauerpräparats zum Immunisieren gegen die Infektion durch Trypanosomen und andere Parasiten protozoischer Natur* dadurch gekennzeichnet, daß man von einem in Fliegen gezüchteten, in dem ursprünglichen Zustand sich befindenden Trypanosomenstamm ausgeht u. die Prod. event. mit denjenigen des Verfahrens des Patents 261517 mischt.

**Kl. 40a. Nr. 261522** vom 21/2. 1912. [21/6. 1913].

**Hermann Charles Woltereck**, London, *Verfahren zum Entzinnen von Weißblech oder Weißblechabfällen unter Verwendung von Hitze und Wasserdampf*, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gut der Einw. von überhitztem

Wasserdampf bei etwa 400° ausgesetzt wird, wodurch das Zinn geschmolzen und durch die gleichzeitige B. von Eisenoxyd, bezw. durch den dabei auftretenden Wasserstoff von der Oberfläche der Eisenbleche abgestoßen wird.

**Kl. 40 a. Nr. 261523** vom 2./5. 1912. [23/6. 1913].

**Hermann Charles Woltereck und Julius Moeller, London, Verfahren zum Aufschließen von Silicaten durch Wasserdampf.** Wenn man Silicate und besonders als Mineralien vorkommende Metallsilicate mit überhitztem Wasserdampf ohne erhöhten Druck bei etwa 600—800° behandelt, werden die Silicate chemisch in der Weise zersetzt, daß sie in die entsprechenden Oxyde oder Hydroxyde und Kieselsäure zerfallen. Um erhitzten Wasserdampf ohne erhöhten Druck verwenden zu können, muß man denselben während der Überhitzung expandieren lassen. — Garnierit (Nickmagnesiumsilicat), mit überhitztem Wasserdampf bei 700° behandelt, zerfällt in Magnesia, Nickeloxyd u. Kieselsäure.

**Kl. 57 b. Nr. 261161** vom 16/11. 1912. [17/6. 1913].

**Compagnie Générale des Établissements Pathé Frères Phonographe et Cinématographe, Paris, Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von staubförmigen Körnchen aus gefärbten Harz- oder anderen kolloidalen Lösungen für die Buntphotographie.** Um bei dem Erstarren der Tröpfchen der zerstäubten Lsgg. gleichzeitig ein Sortieren der gewonnenen Körnchen nach Korngröße zu ermöglichen, wird das Erstarren gleichzeitig beim Zerstäuben der Lsgg. in einem senkrecht aufsteigenden Strome eines gasförmigen Stoffes, z. B. Luft, bei geeigneter Temp. bewirkt.

**Kl. 57 b. Nr. 261342** vom 10/5. 1910. [20/6. 1913].

**George William Leighton und Charles Samuel Babcock, Chicago, Photographisches Papier, dessen empfindliche Schicht Eisenoxalat und ein Silbersalz enthält.** Es wird eine Quecksilberverb. in kleiner Menge zugesetzt.

**Kl. 75 c. Nr. 260790** vom 31/8. 1912. [6/6. 1913.]

**Günther Wagner, Hannover, Verfahren zur Ausführung von Malereien mit zinkweisempfindlichen bunten Farben.** An Stelle von Zinkweiß werden wl., wolframsaure Salze verwendet.

**Kl. 78 r. Nr. 260843** vom 20/12. 1911. [9/6. 1913].

**C. Dreymann, Düsseldorf, Verfahren zum Härten von Cer und Cer-Legierungen für pyrophore Zwecke.** Das Metall wird in einer indifferenten oder reduzierenden Atmosphäre oder in einem indifferenten Körper eingebettet erhitzt und dann mehr oder weniger rasch abgekühlt.

**Kl. 80 b. Nr. 261445** vom 6/9. 1912. [19/6. 1913].

**Alfred Bruno Schwarz, Spandau, Verfahren zur Herstellung hochfeuerfester, dichter und im Feuer standfester Geräte.** Die Geräte werden aus einer im Garbrande dicht werdende M. geformt, vorgebrannt, allseits mit einer porösen, hochfeuerfesten Deckschicht versehen und fertig gebrannt.

**Kl. 85 a. Nr. 260836** vom 23/1. 1912. [11/6. 1913].

**Wilhelm Boehm, Charlottenburg, Transportabler Apparat zur Frischdestillation von Wasser, insbesondere für Injektionszwecke.** Die Dampfkondensation erfolgt in einer durch zweckmäßig kegelförmige Vertiefungen eine erhebliche Vergrößerung ihrer Oberfläche aufweisenden Vorlage, die in einem ein Kühlmittel aufnehmenden Behälter ruht.