

Chemisches Zentralblatt.

1913 Band II.

Nr. 13.

24. September.

Apparate.

Arnold Schulze, *Einfache Filtriervorrichtung*. Beim quantit. Filtrieren größerer Flüssigkeitsmengen ist es sehr lästig, mit der einen Hand das Becherglas u. mit der anderen den Glasstab, an welchem entlang die Fl. auf das Filter laufen muß, zu halten. Dieser Übelstand wird dadurch beseitigt, daß man den Glasstab mittels zweier Gummiringe auf dem Becherglase festhält, wie dies an einer Abbildung gezeigt wird. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 149—50. Aug.)

PROSKAUER.

R. Weldert, *Der Preschlin'sche Apparat zur fortlaufenden Feststellung der Reaktion eines Wassers oder Abwassers*. (Vgl. D.R.P. 293391.) Der App. befindet sich seit mehreren Jahren in der Fabrik der ELMORES-Metallaktiengesellschaft in Schladern a. d. Sieg in Tätigkeit. Vf. beschreibt den App., welcher als selbstregistrierendes Instrument aufzufassen ist. Zur Feststellung der Rk. ist der App. nicht auf die Anwendung von Lackmuspapier beschränkt, sondern es läßt sich mittels desselben eine große Anzahl Rkk. anstellen und verfolgen. Durch Anbringung eines Schöpfbechers am schwingenden Arm und unter Weglassung der Ab- und Aufrollvorrichtung läßt sich der App. in eine Vorrichtung zur Entnahme von Durchschnittsproben verwandeln. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 30—35. Aug.)

PROSKAUER.

Julius Wilhelmi, *Instrumentarium zur Entnahme biologischer Wasserproben*.
I. Die Planktonpumpe. Mittels der Schöpfmethode lassen sich quantitativ-planktonologische Unterss. nicht in allen Fällen einwandfrei ausführen. Für solche quantit. Unterss., namentlich an größeren Vorflutern über die vertikale Verbreitung des Planktons und überhaupt des Sestons eignet sich die Anwendung der in der Abhandlung beschriebenen Planktonpumpe. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 128—40. Aug.)

PROSKAUER.

F. E. Kretzschmar, *Über einen Apparat zur bequemen Ablesung von Akkumulatorensäuremessern*. Um das Kleben des Aräometers bei der Best. der D. der Akkumulatorensäure und das störende Drehen der Spindel zu verhindern, und um das lästige Bücken beim Ablesen zu vermeiden, wird der Querschnitt der Aräometerspindel oval gestaltet und durch ein ebenfalls oval geschnittenes Loch in einem Zelluloidblättchen geführt, welches das Drehen verhindert. Das Zelluloidblättchen ist mit zwei kleinen Führungsschienen versehen und in einen Schwimmer aus Kork eingelassen. An diesem Schwimmer ist, um ein Ablesen der Aräometerskala von oben zu ermöglichen, ein vergrößernder Hohlspiegel angebracht, der durch einen geeigneten Lack oder Kitt u. einen darüber angebrachten Bleimantel vor der Einw. der Säure geschützt ist. Der Säuremesser, der weder kleben, noch sich drehen oder untergehen kann, ist durch DRP. 251733 u. 253251 geschützt u.

von der Firma KUNO UESSELER in Elberfeld zu beziehen. (Elektrochem. Ztschr. 20. 121—23. August.) MEYER.

Franz Peter Defregger, *Über ein von H. Th. Simon angegebene Spektralphotometer für Ultraviolett*. Das von SIMON im Jahre 1896 angegebene Spektralphotometer bestand im wesentlichen aus einem Spektralapparat, dessen Spalt in seiner oberen Hälfte von der weniger intensiven, in der unteren durch die intensivere Lichtquelle beleuchtet wurde, wobei das auf die letztere auffallende Licht durch eine geeignete Vorrichtung allmählich geschwächt werden konnte. Dieses Instrument wurde einer eingehenden Prüfung unterzogen und verschiedene Verbesserungen durch Umkonstruktion angegeben. Die Einzelheiten sind im Referat nicht wiederzugeben. (Ann. der Physik [4] 41. 1012—54. 5/8. [19/4.] Göttingen. Inst. f. angewandte Elektrizität.) SACKUR.

H. Lütke, *Neue Meßgeräte für Druck und Geschwindigkeit von Gasen und Dämpfen*. Es wird ein Zug- und Druckmesser, ein Vakuummeter mit Barometerkorrektur, ein Hochdruckmesser, ein Differenz-, Über- und Unterdruckmesser in verschiedener Ausführung, von PILLER konstruiert, beschrieben. Alle App. haben einfache, übersichtliche Bauart, sind sehr empfindlich gegenüber Druckschwankungen bei größter Dehnbarkeit für die Anwendung im Betrieb, werden in ihren arbeitenden Teilen von Gasen, SS. etc. nicht angegriffen, erlauben schnelle und genaue Einstellung, beliebige Veränderung des Meßbereiches, und erzeugen einen gleichmäßig geteilten, planimetrierbaren Diagrammstreifen. (Stahl u. Eisen 33. 1307—10. 7/8. Düsseldorf.) LEIMBACH.

Grimm, *Berkefeldfilter mit mechanischer Reinigung (D.R.P. Enderl)*. Der geprüfte App., der eingehend beschrieben und an Abbildungen erläutert wird, wurde durch Verss. mit Spreewasser geprüft und ergab ein bakterienfreies Filtrat. Die mechanische Reinigung sämtlicher Filterzylinder (31) ist in 10 Min. ausführbar, u. wird dadurch der ursprüngliche Filtrationseffekt wieder hergestellt (vgl. übrigens AUMANN, S. 3). (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 40—60. Aug.) PROSKAUER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Madelung, *Kinetische Theorie des Gesetzes von Eötvös*. Im Gegensatz zu den bisherigen Ableitungsverss. des Gesetzes von EÖTVÖS, die von der Betrachtung der Fl. als eines Kontinuums mit einer hypothetischen Oberflächenschicht ausgehen, wird hier eine Ableitung auf molekulartheoretischer Grundlage gegeben. Dabei wird angenommen, daß die Molekularkräfte nur bis zu den nächsten Nachbarmolekülen reichen, und daß die Anordnung der Moleküle auch in Fl. innerhalb kleinerer Bereiche durch Raumgitter darstellbar ist. Es resultiert in der Tat das Gesetz von EÖTVÖS, aber mit einem von der Erfahrung abweichenden Zahlenfaktor. Jedoch läßt sich der richtige Zahlenfaktor durch Berücksichtigung der Wrkg. auf die zweite Molekülschicht oder durch eine andere Wahl des Raumgitters, wie sie etwa NERNST für den atomistischen Aufbau des Diamanten verwandt hat, erhalten. (Physikal. Ztschr. 14. 729—30. 15/8. [2/7.]) BYK.

M. Born und R. Courant, *Zur Theorie des Eötvösschen Gesetzes*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Vff. verfolgen mathematisch den Gedanken, daß die thermischen Schwingungen einer Fl. unter der Wrkg. der molekularen Kohäsionskräfte sich in

Inneren durch die Kompressibilität, an der Oberfläche als Oberflächenspannung äußern. Sie sollen so berechnet werden, als wäre die Fl. ein wahres Kontinuum, wobei die Gesetze der Hydrodynamik und der Capillarität in formaler Weise benutzt werden. Die molekulare Vorstellung tritt dabei nur an einer einzigen Stelle in Wirksamkeit; von den unendlich vielen Schwingungen des Kontinuums werden nämlich die ersten 3 N (N Gesamtzahl der Moleküle) abgeschnitten und mit den molekularen Schwingungen identifiziert. Hat man auf diese Weise die Verteilung der Schwingungen gefunden, so erhält man die freie Energie der Fl. aus den PLANCKSchen Resonatorformeln in derselben Weise wie beim festen Körper. Aus der freien Energie ergeben sich nach den Regeln der Thermodynamik der Energieinhalt u. die Zustandsgleichung des Inneren u. der Oberfläche; dabei beschränken sich die Vff. auf die Oberfläche, und erhalten so für deren Zustandsgleichung eine Formel, die das Gesetz von EÖTVÖS als speziellen Fall enthält. Die Konstante von EÖTVÖS wird nach dieser Theorie von einer für die Substanz charakteristischen Temp. abhängig und ein wenig veränderlich. Doch liegen die theoretischen, mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit berechneten Werte sehr nahe bei dem für u. Substanzen gefundenen Mittelwerte 2,2. Für anomale Substanzen, die nach WALDEN und SWINNE (Ztschr. f. physik. Ch. 82. 271; C. 1913. I. 1257) meist kompliziertere Moleküle haben, lassen sich der Erfahrung entsprechend höhere Werte der Konstanten durch Annahme einer größeren Anzahl von Freiheitsgraden im Molekül erhalten. (Physikal. Ztschr. 14. 731—40. 15/8. [2/7.]; Die Naturwissenschaften 1. 674—75. 11/7. [24/6.] Göttingen.)

BYK.

Alexander Findlay und George King, *Geschwindigkeit der Entwicklung von Gasen aus übersättigten Lösungen*. Teil I. *Einfluß von Kolloiden und Kohlesuspensionen auf die Entwicklung von Kohlendioxyd*. (Vgl. S. 247.) Nach der Entspannung des Gases über einer gesättigten, unbewegten CO_2 -Lsg. tritt bald ein Stillstand der Gasentw. ein, falls die Gefäßwand völlig rein ist, und in der Fl. sich keine festen Teilchen befinden. Dieser metastabile Zustand wird durch entstehende Gasbläschen aufgehoben, worauf die Gasentw. wieder einsetzt und mit abnehmender, periodisch schwankender Geschwindigkeit weiter geht. Solche Beobachtungen können bei W. und wss. Lsgg. von *Dextrin* und *Gelatine* gemacht werden; bei Lsgg. von *Pepton* und *Ferrihydroxyd* setzt die Gasentw. sofort ein, so daß hier die metastabile Region sehr klein ist, u. verläuft beim $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unmeßbar schnell. Da unter diesen Bedingungen jedoch keine reproduzierbaren Resultate zu erhalten waren, wurde das Verhalten bewegter Lsgg. untersucht. Hierbei erwies sich die Geschwindigkeit der CO_2 -Entw. aus reiner wss. Lsg. als dem Grade der Übersättigung nahezu proportional; die Angabe von H. MÜLLER (Journ. Chem. Soc. London 23. 37), daß bei längerer Berührung mit W. die Entw. des Gases langsamer erfolgt, ist nicht richtig. Gel. Elektrolyte (KCl) haben auf die Geschwindigkeit der Entw. keinen Einfluß. Aus wss. Lsgg. von *Gelatine*, *Pepton*, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und *Agar* entwickelt sich anfangs CO_2 viel schneller als aus W. oder wss. Lsgg. von *Dextrin* und *Stärke*; hinsichtlich der Verminderung der Geschwindigkeit bei abnehmendem Übersättigungsgrade bestehen gleichfalls große Unterschiede zwischen den Kolloiden. Die starke Verminderung der Geschwindigkeit bei *Kohlesuspensionen* ist durch die langsame Diffusion des CO_2 aus Holzkohle zu erklären. Bei *Gelatine* und *Agar* wächst der Geschwindigkeitskoeffizient mit Abnahme der Übersättigung. *Pepton*lsgg. geben CO_2 zuerst sehr schnell ab, bis die Übersättigung auf die Hälfte gesunken ist, dann aber nur sehr langsam, was für das Verhalten des *Bieres* wichtig ist. Lsgg. von *Gelatine* und *Stärke* verlieren bei längerer Berührung mit CO_2 ihre besondere Wrkg. und verhalten sich dann wie reines W. Eine Erklärung des Verhaltens der Kolloide kann noch nicht gegeben werden;

jedenfalls ist ihr Einfluß auf Viscosität und Oberflächenspannung zur völligen Erklärung nicht ausreichend. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1170—93. Juni. Birmingham. Univ. Chem. Department. Aberystwith. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Lab.) FRANZ.

Edward W. Washburn und Earle K. Strachan, *Die Gesetze „konzentrierter“ Lösungen. V. Teil I.: Das Gleichgewicht zwischen arseniger Säure und Jod in wässriger Lösung; Teil II.: Ein allgemeines Gesetz für chemisches Gleichgewicht in Lösungen mit Ionen; Teil III.: Die Energieverhältnisse der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod.* Bei unendlicher Verdünnung ist die Verteilungskonstante für Jod J_2 zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff $[J_2]_{CCl_4} : [J_2]_{H_2O} = 85,0$. Die äquivalenten Leitfähigkeiten für HJ-Lsgg. bei 25° betragen: in 0,15-n. Lsg. 389,5, in 0,1-n. Lsg. 395,6, in 0,08-n. Lsg. 398,5, in 0,05-n. Lsg. 404,3. Diese Werte sind alle um mehr als 2% höher als die OSTWALDschen Werte. Der Wert der Konstanten $\frac{[J_2][J^-]}{[J_2^-]}$ bei 25° in Lsgg. von HJ ist $(1,30 \pm 0,015) \cdot 10^{-3}$ für die Gesamtionenkonzentration, welche zwischen 0,05 und 0,15 Äquivalent per Liter liegt. In einer Mischung von HJ u. HJ_2 sind beide SS. zum selben Grad ionisiert. Der Wert von Λ_0 für das $H_2AsO_4^-$ -Ion bei 25° ist 36 reziproke Ohms. Die Ionisation von H_3AsO_4 bei 25° kann durch die Beziehung:

$$\frac{[H^+][H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = 10^{-3} \cdot (4,32 + 4C_i^{1/2})$$

ausgedrückt werden, worin C_i die Gesamtionenkonzentration in der Lsg. ist.

Die basische Ionisationskonstante für arsenige Säure bei 25° ist:

$$\frac{[AsO^+][OH^-]}{[H_3AsO_3]} = 0,15 \cdot 10^{-14}$$

in einer Lsg. mit 0,1 Äquivalent pro Liter Ionenkonzentration. Der Wert des

Gleichgewichtsausdruckes: $\frac{[H_2AsO_4^-][H^+]^2[J^-]^3}{[H_3AsO_3][J_2^-]} = K_c$ wurde bei 25° durch direkte

Messung bestimmt, und zwar durch Zusammenbringen einer wss. Lsg. von H_3AsO_3 und einer Lsg. von J_2 in CCl_4 . Trotz großer Variationen in der Konzentration blieb der Wert K_c innerhalb der Versuchsfehler konstant, im Mittel = $5,5 \cdot 10^{-2}$ mit einer durchschnittlichen Abweichung von nur 3,5% und einer maximalen von nur 6%. Das steht in starkem Gegensatz zu den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes, wie sie in der Ionisation eines starken Elektrolyten aufgewiesen worden sind. Dieser Widerspruch ist aber nur scheinbar, weil die Gesetze der verd. und idealen Lsgg., also auch das Massenwirkungsgesetz zur Voraussetzung haben, daß die „thermodynamische Umgebung“ in der Lsg. nicht variabel ist, diese Voraussetzung aber von wss. Lsgg., welche Ionen bei Konzentrationen unter 0,001-n. enthalten, nicht erfüllt wird, wenn die Ionenkonzentration wechselt.

Als Ausdruck des Gesetzes, welches das Gleichgewicht zwischen arseniger Säure und Jod beherrscht, nimmt eine erst allgemein entwickelte Gleichung nachstehende Form an:

$$\frac{[H_2AsO_4^-][H^+]^2[J^-]^3}{[H_3AsO_3][J_2^-]} = \frac{k_c (1 + k'_{As} C_i^h) (1 + k'_{J_2^-} C_i^h)}{(1 + k'_{As'} C_i^h) (1 + k'_{H^+} C_i^h)^2 (1 + k'_{J_2^-} C_i^h)^3} = K_c$$

Der Wert, den K_c annimmt, wenn C_i zu Null wird, ist die Größe $k_c =$

ca. $2,4 \cdot 10^{-2}$. Die Reaktionswärme ist 1360 cal. Der allgemeine Ausdruck für K_c ist: $\log^{10} K_c = -1,3495 + 0,00372 t$, die freie Energie der Rk. ist:

$$-\Delta F^0 = R T \log K_c = 5690 + 5,42 T,$$

das Potential der „normalen“ Arsenelektrode ist 0,293 Volt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 681—714. Juni. [29/3.] 880. Juli. Urbana, Ill. Lab. of Physical Chem. of the Univ. of Illinois.)

LEIMBACH.

W. Reinders, *Die Verteilung eines suspendierten Stoffes auf zwei Flüssigkeitsphasen und ihre praktische Bedeutung.* Es wird untersucht, welche Lage ein fester Stoff einnimmt, wenn seine Suspension in einer fl. Phase mit einer zweiten fl. Phase geschüttelt wird. In der folgenden Tabelle bedeutet ein Pfeil von links nach rechts \rightarrow , daß der feste Stoff anfangs in W. suspendiert war, ein Pfeil von rechts nach links, daß er in der nichtwss. Phase suspendiert war, *w* bedeutet, daß er sich nach dem Schütteln im W., *gr*, daß er sich in der Grenzfläche, *o*, *alk* etc., daß er sich in der zweiten Fl. befindet. Die Reihe I. bezieht sich auf das System Wasser-Paraffinöl, II. auf Wasser-Amylalkohol, III. auf Wasser-Tetrachlorkohlenstoff, IV. auf Wasser-Benzol, V. auf Wasser-Äther:

Suspendierter Stoff	I.	II.	III.	IV.	V.
Kaolin	\rightarrow <i>w</i>	<i>w (gr)</i>	<i>w (gr?)</i>	<i>w</i>	<i>w (gr)</i>
	\leftarrow <i>w</i>				
Calciumfluorid	\rightarrow <i>w, gr</i>	<i>w, gr</i>	<i>w, gr</i>	<i>w (gr?)</i>	<i>w (gr)</i>
	\leftarrow <i>w, gr, o</i>				
„ (sauer)	\rightarrow <i>w (o)</i>	<i>w (gr)</i>	—	—	—
	\leftarrow <i>w (o)</i>				
Gips	\rightarrow <i>w</i>	<i>w, gr</i>	<i>w</i>	<i>gr, w</i>	<i>w (gr)</i>
	\leftarrow <i>w, gr</i>				
Bariumsulfat	\rightarrow <i>w (gr)</i>	<i>w, gr</i>	<i>w, gr</i>	<i>gr, w</i>	<i>w, gr</i>
	\leftarrow <i>w (gr)</i>				
„ (sauer)	\rightarrow <i>w</i>	<i>gr, w</i>	—	—	—
	\leftarrow <i>w (gr?)</i>				
Magnesium	\rightarrow <i>w, gr</i>	<i>w, gr</i>	<i>w, gr</i>	<i>w, gr</i>	<i>w, gr</i>
	\leftarrow <i>w, gr</i>				
Bleioxyd	\rightarrow <i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr, w</i>	<i>gr</i>	<i>gr, w</i>
	\leftarrow <i>gr, o</i>				
Malachit	\rightarrow <i>gr, o</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr, w</i>
	\leftarrow <i>gr, o</i>				
Zinkblende	\rightarrow <i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr, w</i>
	\leftarrow <i>gr, o</i>				
Bleiglantz	\rightarrow <i>gr, o</i>	<i>gr, alk.</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>
	\leftarrow <i>o</i>				
Quecksilberjodid	\rightarrow <i>gr, o</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>
	\leftarrow <i>o</i>				
Graphit	\rightarrow <i>o (gr?)</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>
	\leftarrow <i>o (gr)</i>				
Selen	\rightarrow <i>gr, o</i>	<i>gr, alk.</i>	<i>gr, tetra</i>	<i>gr</i>	<i>gr</i>
	\leftarrow <i>o</i>				
Schwefel	\rightarrow <i>gr, o</i>	<i>gr, alk.</i>	<i>tetra (gr)</i>	<i>gr, b</i>	<i>gr</i>
	\leftarrow <i>o</i>				

Es zeigt sich, daß bei den untersuchten Stoffen die Neigung, aus dem W. in die zweite Fl. überzugehen, zunimmt in der Richtung Kaolin \rightarrow Schwefel und Äther \rightarrow Paraffin. Salze und Oxyde der Leichtmetalle bleiben leicht im W. u. werden höchstens in geringen Mengen in der Grenzschicht zurückgehalten. Verbh.

der Schwermetalle, vor allem die Sulfide, ferner die Nichtmetalle, wie S, Se u. C, gehen leicht in die Grenze oder in die zweite Fl. über.

Die hier behandelte Erscheinung hat eine große praktische Bedeutung, weil auf ihr eine Trennungsmethode fester Stoffe gegründet werden kann. In der Tat beruht darauf z. B. der Elmoreprozeß zur Scheidung von Erzen, die erste Zubereitung der Bleiweißfarbe nach dem Verf. der Firma GREVE in Utrecht, sowie die Waschrkg. der Seife. (Chemisch Weekblad 10. 700—9. 9/8. [Juni.] Delft.)

LEIMBACH.

Wilhelm Biltz, *Einige thermometrische und optische Elementar konstanten als Funktionen der Atomgewichte*. Trägt man die Härte, Schmelzpunkte u. Siedepunkte der Elemente, soweit sie bekannt oder aus anderen Eigenschaften geschätzt werden können, als Funktionen der Atomgewichte graphisch auf, so erhält man periodische Kurven, die qualitativ sehr nahe übereinstimmen. Dies gilt besonders für die Kurven der FF. und Kpp., doch treten einige Abweichungen auf. Auch das galvanische Leitvermögen der Metalle, ihre Brechungsexponenten u. die eindringenden Lichtintensitäten sind analoge periodische Kurven. Diese Verhältnisse werden durch zahlreiche Kurvenbilder erläutert. Es ergibt sich also, daß fast sämtliche physikalischen Eigenschaften der Elemente durch ihre Stellung im periodischen System bedingt sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 613—17. 15/8. [19/6.] Clausthal i. H.)

SACKUR.

F. X. Loring, *Einige merkwürdige Atomgewichtsbeziehungen*. Vf. setzt seine Unterss. über mathematische Beziehungen zwischen den Atomgewichten (Chem. News 101. 12; C. 1910. I. 1478; Physikal. Ztschr. 12. 107; C. 1911. I. 943) fort. Aus den Beziehungen von Argon, Eisen, Brom, Silber und Thallium nimmt Vf. die Existenz eines inaktiven Gases vom Atomgewicht 9,75 an. (Chem. News 108. 95—96. 22/8.)

STEINHORST.

Carl L. Wagner, *Über zeitliche Hydrolyse*. (2. Mitteilung.) (1. Mitteilung s. Monatshefte f. Chemie 34. 95; C. 1913. I. 1164.) Vf. hat die zeitliche Hydrolyse von Eisenchloridslgg. im Ultramikroskop verfolgt. Die Beobachtungen bestätigen die in der 1. Mitteilung gegebene Theorie. Verss. über die zeitliche Hydrolyse von Zirkonitratlsgg. zeigen, daß diese sich hinsichtlich Leitfähigkeit, Empfindlichkeit gegen Sulfatzusatz, sowie optisches Verhalten den Eisenchloridslgg. analog verhalten. (Monatshefte f. Chemie 34. 931—48. 30/6. [13/3.] Prag. Physik.-chem. Inst. d. deutschen Univ.)

GROSCHUFF.

J. Boussinesq, *Neue Ableitung der Formel der potentiellen Oberflächenenergien bei vollkommenen Flüssigkeiten*. Rein theoretische Darlegungen, die im Original nachzulesen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 171—76. [21/7.*]) MEYER.

C. Ferdinand Nelson, *Untersuchungen über Osmose*. Es wurde die Löslichkeit einer Reihe von Stoffen in reinem Pyridin bestimmt. Ll. waren Galactose, Lactose, Harnstoff, Silberchlorid, Silbersulfat, Bleichlorid, Bleibromid, Strychninsulfat, Kupfernitrat und Kupferkaliumchlorid; l. sind Dextrose, Lävulose, d-Fructose, Mannit, Thymol, Phenol, Resorcin, Campher, Monobromcampher, Hexamethylenamin, Acetanilid, Chloralhydrat, Saccharin, Kakaobutter, Cholesterin, Bittersalze, Silberbromid, Silbercyanid, Silbersulfocyanid, Silberacetat, Silbernitrat, Bleinitrat, Bleiacetat, Bleiabetat, Bleisulfocyanid, Ölsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Borsäure, Hippursäure, Weinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Äpfelsäure, Gallensäure, Citronensäurehydrat, Strychnin, Morphinhydrochlorid, Morphinsulfat, Kupferchlorid, Kupferbromid, Kupferjodid, Kupferacetat, Kupferabetat, Kupferoleat, Kupferpalmitat, Kupferstearat, Lithiumsalicylat; unl. waren: Glykogen, Inulin, Dextrin, Stärke,

Bleicyanid, Bleijodid, Bleijodat, basisches Bleichromat, Bleitartrat, Bleibromat, Bleisulfat, Bleichromat, Albumin, Mucin, Edestin, Casein, Globulin, Vitellin, Gelatin, Cerebrin, Eggentialbumin, Nucleoalbumin, Pepton, Kreatin, Kreatininzinkchlorid, Hypoxanthinsilberchlorid, Leucin, Harnsäure, Glykokoll, Kupfersulfat + 5H₂O, Kupfercarbonat, Kupferammoniumsulfat, Kupferarsenit, Kupferarsenat, Kupferaluminat, Lithiumcarbonat.

Ferner wurde die Richtung der osmotischen Ströme bestimmt, welche zwischen reinem Pyridin u. den Pyridinlsgg. einer Reihe organischer u. anorganischer Stoffe an Gummimembran auftraten. Gelöst waren Calciumabietat, Strontiumabietat, Zinkabietat, Manganabietat, Eisenabietat, Nickelabietat, Kobaltabietat, Cadmiumabietat, Kupferabietat, Silberabietat, Kupfer-, Cadmium-, Mangan-, Kobalt-, Nickelstearat, Kupfer-, Bleioleat, Kupferpalmitat, Phenol, Thymol, Kupferformiat, Cuprojodid, Silbercyanid, Cuprochlorid, Hippursäure, Dextrose, Lävulose, Silbersulfocyanid, Bleinitrat, Rohrzucker, Silbernitrat, Lithiumchlorid. Auch wurde der Einfluß von Wasserzusatz auf beiden Seiten der Membran ermittelt. Von den in Rücksicht auf ihre Brauchbarkeit zu direkten osmotischen Druckbest. untersuchten Stoffen schließt Bleinitrat und Dextrose am engsten an Rohrzucker und Silbernitrat an, soweit Halbdurchlässigkeit gegenüber einer Gummimembran mit Pyridin als Lösungsmittel in Betracht gezogen wird. Die erhaltenen Resultate deuten bestimmt auf eine chemische Grundlage für Osmose hin. Chemische Auslese bestimmt die Richtung der größeren und kleineren osmotischen Ströme mehr als die rein physikalischen Faktoren der Porosität, Capillarität und Oberflächenspannung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 658—71. Juni. [Mai.] Lab. of Physical Chem. Univ. of Wisconsin. Madison.)

LEIMBACH.

Edward W. Washburn und Guy Y. Williams, *Ein Präzisionsviscosimeter für die Messung relativer Viscositäten und der relativen Viscositäten von Wasser bei 0°, 18°, 25° und 50°*. Vff. beschreiben ein von ihnen erprobtes Viscosimeter des Ostwaldtyps. Der 36,5 cm lange App. ist aus geschmolzenem Quarz hergestellt und hat nachstehende Vorzüge: Seine Wasserkonstante ist innerhalb 0,03 Sekunden bei sechsmonatigem Gebrauch des App. völlig konstant geblieben; sie beträgt bei 25° 580 Sekunden und ist auf 0,03 Sekunden reproduzierbar. Das bedeutet, daß die relative Viscosität mit einer Mindestgenauigkeit von 0,01% bestimmt werden kann. Für Drucke innerhalb 130 und 300 mm W. beträgt die Abweichung vom POISEUILLESchen Gesetz weniger als 0,03%. Ein Irrtum um 1 cem bei der in das Viscosimeter eingeführten Fl. ändert die Ausflußzeit um 0,05%. Ein einziges Instrument kann für ein weites Temperaturgebiet gebraucht werden, da sich seine Dimensionen mit der Temperatur nicht ändern.

Mit diesem Viscosimeter ist die *relative Viscosität des Wassers* bei 4 verschiedenen Temp. bestimmt worden: $\eta_{18^\circ}/\eta_{0^\circ} = 0,58978$, $\eta_{25^\circ}/\eta_{0^\circ} = 0,49741$, $\eta_{50^\circ}/\eta_{0^\circ} = 0,30640$ und $\eta_{50^\circ}/\eta_{25^\circ} = 0,61599$. Diese Werte sind wahrscheinlich auf 0,03% genau. Die *relative Viscosität einer normalen Lsg. von Kaliumchlorid* bei 18° ist 0,98130. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 737—50. Juni. [26/4.] 880. Juli. Urbana, Ill. Lab. of Physical Chem. of the Univ. of Illinois.)

LEIMBACH.

Edward W. Washburn und Guy Y. Williams, *Die Viscositäten und Leitfähigkeiten wässriger Lösungen von Raffinose*. In dieser nur vorläufigen Mitteilung werden die Zahlenergebnisse der Messungen mitgeteilt. Zu den Viscositätsmessungen wurde der früher (s. voransteh. Referat!) beschriebene App. benutzt, für die Leitfähigkeitsmessungen war eine besondere Zelle aus Jenaer Glas hergestellt worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 750—54. Juni. [26/4.] Urbana, Ill. Lab. of Physical Chem. of the Univ. of Illinois.)

LEIMBACH.

Ferdinand Bernard Thole, Albert George Mussell und Albert Ernest Dunstan, *Viscositätsmaxima und ihre Interpretation*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 87. 11; C. 1905. I. 791.) Die Viscositätsmaxima (TSAKALOTOS, Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 234; C. 1908. I. 1384) von Gemischen werden meist so gedeutet, daß sie eine Molekularaggregation anzeigen, daß aber ihre Stellung keinen Schluß auf die Zus. der gebildeten Verb. zuläßt, da die Stellung von der Dissoziation der Verb. u. dem Assoziationszustande der Komponenten bei der erwähnten Temp. abhängt. Es wurden nun solche Paare von Fl. untersucht, deren Schmelzkurven bekannt sind; in der Mehrzahl der Fälle entsprach dann einem Maximum der Schmelzkurve ein Maximum der Viscosität. Bei Schwefelsäure-Wasser, *o*-Chlorphenol-Anilin, Phenol-Phenylhydrazin, Anilin-Phenol, *o*-Chlorphenol-Phenylhydrazin schließt sich die Viscositätskurve eng an die Schmelzkurve an; bei Anilin-Essigsäure, *p*-Chlorphenol-Anilin, *m*-Chlorphenol-Anilin, *p*-Kresol-Anilin, *p*-Toluidin-Phenol, α -Naphthylamin-Phenol ist das Maximum vom Punkte der äquimolekularen Konzentration verschoben. Phenol-Diphenylamin und *o*-Toluidin-*o*-nitrophenol haben in der Schmelzkurve nur eutektische Punkte; ihre Viscositätskurven sind nur schwach gekrümmt, so daß kaum eine Verb. entstanden sein kann, umso mehr als *o*-Nitrophenol kaum assoziiert ist, und daher ein entstandener Komplex keine kleinere Viscosität als die Komponenten haben kann. Man wird also sagen können, daß zwei Komponenten mit geringer Affinität eine fast lineare Viscositätskurve haben werden; die Umkehrung braucht jedoch nicht richtig zu sein (vgl. BAKER, Journ. Chem. Soc. London 101. 1409; C. 1912. II. 1527). (Journ. Chem. Soc. London 103. 1108—19. Juni. East Ham. Technical College.)

FRANZ.

N. Kurnakow und S. Shemtschushni, *Die innere Reibung der binären Gemische. Charakteristik der bestimmten Verbindungen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 481—506. — C. 1913. I. 765.)

FISCHER.

B. Weinberg, *Über die innere Reibung binärer Systeme*. Die von KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1964—91; C. 1913. I. 765) erhaltenen Resultate der Messungen der inneren Reibung der Systeme: Allylsenföl, $CS \cdot NC_3H_5$ — Piperidin, $NH(C_2H_5)_2$; Phenylsenföl, $CSN(C_2H_5)_2$ — Diäthylamin und Allylsenföl, $CSN(C_2H_5)_2$ — Methylanilin gestatten eine andere Deutung als diejenige oben genannter Autoren. Vf. berechnet aus den Messungen die Temp.-Koeffizienten der inneren Reibung nach $\eta_1 = \eta_0 \cdot a^{t-t_0}$, und erhält für a Werte, welche denjenigen für Fl., die tief unterkühlt waren, sehr ähnlich sind. Dies führt zu der Annahme, daß beim Vermischen der angeführten Komponenten in molekularen Mengen die entsprechenden Verb. in stark überkaltetem Zustande entstehen. Bei anderen als molekularen Mischungsverhältnissen der Komponenten kann das System betrachtet werden als eine Lsg. der Verb. im Überschuß der anderen Komponente, deren Fluidität bedeutend geringer ist als diejenige der gebildeten Verb., so daß die innere Reibung dadurch erniedrigt wird. Die Werte für $p = \frac{\log \eta_m - \log \eta_1}{\log \eta_0 - \log \eta_1}$, wo η_m die innere Reibung des Systems mit m g-Mol. der einen Komponente als Lösungsmittel und $1 - m$ g-Mol. der gebildeten gelösten Verb. bedeuten, werden berechnet und ergeben, daß $p = m$ ist, was der Annahme entspricht, daß in der Formel von ARRHENIUS $\eta_x = \eta_1 \cdot A^x$ die Potenz x gleich ist den Mol.-% des gel. Stoffes. Hieraus läßt sich weiter folgern, daß die beiden Äste der Kurven für die innere Reibung von KURNAKOW u. SHEMTSCHUSHNI nicht einer Kurve entsprechen, sondern zwei gerade Linien darstellen, welche sich bei der Zus. der Mol.-Verb. schneiden, denn trägt man als Abszissen die Quotienten von $\frac{a-b}{a}$ in $\frac{b-a}{b}$

(a = Mol. der Komponente A und b = Mol. der Komponente b) u. als Ordinaten die Werte von $\log. \eta$ auf, so resultieren zwei gesonderte sich schneidende gerade Linien. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 701—6. 20/7. [2/2.] Tomsk. Techno-logisches Inst. Physikal. Lab.)

FISCHER.

Albert P. Mathews, *Die inneren Drucke von Flüssigkeiten*. Die Berechnung der van der Waalsschen Konstanten a oder des inneren Druckes der Fl. hat bisher nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt. Es soll daher dieser innere Druck nach verschiedenen Methoden ausgewertet werden. Der erste Weg geht von der Oberflächenspannung der Fl. aus und führt zu der Gleichung:

$$a = 3 \Gamma V_1^{3/2} \cdot N^{1/2} \cdot M \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{0,76} \frac{1}{d_1 - d_v}$$

M ist das Mol.-Gew., d_1 u. d_v sind die D.D. der Fl. und des Dampfes, N ist die Anzahl der Moleküle in einem Grammol und gleich $6,21 \cdot 10^{23}$, Γ ist die Oberflächenspannung in Dynen. Nach der zweiten Methode geht man ebenfalls von der Oberflächenspannung unter Benutzung der EÖTVÖSSchen Regel aus. Es ergibt sich damit:

$a = 3 T_c \cdot V_c \cdot N^{1/2} \cdot \frac{\Gamma \cdot V_1^{3/2}}{(T_c - T) S}$, wo $S = \frac{R \cdot T_c}{V_c \cdot T_c}$ ist. Die nächste Methode beruht auf der Anwendung einiger Beziehungen von THOMAS YOUNG, aus denen folgt: $a = 3 \cdot 2,27 \cdot N^{1/2} V_c \frac{T_c}{S}$. Die VAN DER WAALSSche Gleichung ergibt:

$a = (S^2 - S + 2) \frac{P_c \cdot V_c^2}{(S - 2)}$, ein Wert, der sich auch nach der vorhergehenden Methode erhalten läßt. Mit Hilfe der inneren latenten Verdampfungswärme λ erhält man:

$\lambda = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_c} \right)$, und schließlich folgt a auch noch aus der Beziehung

zwischen der Anzahl der Valenzen u. dem Mol.-Gew. (vgl. S. 838) $a = C(M \cdot n)^{2/3}$, wo M das Mol.-Gew., n die Anzahl der Valenzen im Mol., und C eine Konstante $1,259 \cdot 10^{11}$ ist. Mit Hilfe dieser Formeln werden nun die Werte des inneren Druckes für eine größere Anzahl organischer u. anorganischer Fl. berechnet u. miteinander verglichen. Die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für a ist meistens befriedigend. (Journ. of Physical Chem. 17. 603—28. Okt. Univ. Chicago.)

MEYER.

W. Kistiakowski, *Über eine Gesetzmäßigkeit der capillaren Steighöhe*. Bereits früher konnte der Vf. zeigen, daß der Quotient der molekularen Steighöhe in die absolute Temp. für nichtassozierte Fl. eine Konstante darstellt, d. h.:

$$\frac{a'' \cdot M}{T} = \text{Konst.} = K,$$

(Ztschr. f. Elektrochem. 12. 513; C. 1906. II. 741). Nunmehr wird eine ausführliche theoretische Begründung obiger Gesetzmäßigkeit abgeleitet und dieselbe an 141 nichtassozierten Fl. geprüft. Des weiteren wird gezeigt und abgeleitet, daß das Mol.-Gew. nichtassoziierter Fl. aus obiger Regel berechnet, sich nicht nur auf die Fl., sondern auch auf die Dampfphase bezieht. Die Konstante K , kann nicht unmittelbar benutzt werden zur Berechnung des Assoziationsgrades von Fl. Durch die Best. der capillaren Steighöhe läßt sich das Mol.-Gew. sowohl der Dampf-, als auch der Flüssigkeitsphase folgender Stoffklassen bestimmen: KW-stoffe der aliphatischen und aromatischen Reihe, der Halogensubstitutionsprodd. derselben, der Amine und Aniline, Äther und Ester, sowie der aromatischen Ketone u. Aldehyde.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 782—801. 20/7. [März.] St. Petersburg. Polytechnisches Inst. Phys.-Chem. Lab.) FISCHER.

Knud Estrup, *Studien über Elektrolytadsorption. III.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 299; 10. 161; 11. 8; C. 1911. I. 612; 1912. I. 1951; II. 2008; Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1912. Nr. 2. 127; C. 1912. II. 2007.) Vf. teilt Verss. zur *Best. des Reinheitsgrades von Adsorbentien* (Blut-, Bein- und Zuckerkohle) auf rein chemischem Wege mit und diskutiert die Resultate von physikalischem, speziell capillarelektischem Standpunkt. Der Grad der Reinheit kann bestimmt werden durch Zusatz von KOH oder HCl, bis die beiden Ionen eines Neutralsalzes (Ammoniumdichromat, Ammoniumnitrat, Ammoniumjodat) von je 2 g Adsorbens gleich stark absorbiert werden; schneller gelangt man zum Ziel durch Schütteln von 2 g Adsorbens mit 100 ccm W., dem man so viel KOH oder HCl zugesetzt hat, daß das Filtrat sich gegen Phenolphthalein neutral verhält. Die zugesetzte Menge KOH, bezw. HCl gibt in beiden Fällen den Grad der Unreinheit an. Die Methode kann auch benutzt werden, um die *Eigenreaktion unlöslicher Stoffe zu bestimmen*.

Weitere Verss. beschäftigen sich mit der *Adsorption von Elektrolytgemischen mit einem gemeinsamen Ion*. Die Adsorption kann nur ganz ausnahmsweise durch eine Isotherme repräsentiert werden; an Stelle der Isotherme gilt die Gleichung

$$x/m = \alpha \sqrt{K + C^2} \cdot \frac{1}{n}$$

In der Regel wird ein Ion weniger adsorbiert, wenn ein anderes mit dem gleichen Vorzeichen zugegen ist. Cl^- in Ggw. von CH_3CO_2^- , sowie K^+ in Ggw. von NH_4^+ werden unabhängig von den anderen absorbiert; vielleicht hängt dies damit zusammen, daß Essig u. Ammoniak schwach dissoziiert sind. H^+ in Ggw. von NH_4^+ u. JO_3^- in Ggw. von SO_4^{--} [oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] werden stärker als ungemischt adsorbiert. Bei zwei Ionen mit dem gleichen Vorzeichen, aber verschiedener Valenz bringt das Ion mit der höchsten Valenz die größte Adsorptionerniedrigung hervor. Höchst wahrscheinlich gilt auch, daß ein polyvalentes Kation die gleiche Wrkg. wie Wasserstoffionen u. ein polyvalentes Anion die gleiche Wrkg. wie Hydroxylionen auf den Adsorptionsverlauf von dem nur monovalente Ionen enthaltenden Neutralsalz zeigen kann. Bezüglich der sauren u. basischen Salze, Doppelsalze, Molekularverbb. gilt im allgemeinen, daß sie sich wie gewöhnliche Gemische verhalten; doch besteht die Möglichkeit, daß Verbb. existieren, von denen komplexe Ionen als solche absorbiert werden, so daß event. Adsorptionsbestst. zum *Nachweis der Existenz komplexer Ionen* dienen können.

Aus Bestst. über negative Adsorption (ESTRUP, Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1912. Nr. 4. 239) kann man einen Minimumswert für die absorbierte Wassermenge ableiten und diesen zur Berechnung der *Größenordnung des Dispersitätsgrades von Kohle* verwenden; unter der Annahme, daß die Partikelchen würfelförmig sind, findet Vf. einen Dispersitätsgrad von $6 \cdot 10^6$ bis $6 \cdot 10^7$. Diese etwas große Zahl veranlaßt den Vf. zu Betrachtungen über den idealen porösen Körper und den Dispersitätsgrad im allgemeinen. (Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1913. Nr. 1. 13—45. [Nov. 1912]; Sep. vom Vf. 21/4. 1913. Kopenhagen. Chem. Lab. d. polytechn. Lehranstalt.) GROSCHUFF.

W. Titow, *Über das Hydrodiffusionsgesetz des Gemenges KCl + NaCl.* (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 15—32. — C. 1913. II. 116.) FISCHER.

B. Iljin, *Eine Prüfung der Anwendbarkeit des Gesetzes von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac auf Emulsionen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 592—98. — C. 1911. II. 1095.) FISCHER.

J. J. Thomson, Strahlen positiver Elektrizität. Der Verfasser gibt eine zusammenfassende Darstellung der experimentellen und theoretischen Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der *positiven* Strahlen. Besonders berücksichtigt wird die vom Vf. ausgebaute Verwendung der positiven Strahlen als Mittel chemischer Analyse (vgl. Philos. Magazine [6] 21. 225; C. 1911. I. 948). Zu erwähnen sind noch einige neue Resultate, welche die Unters. des vom Vf. entdeckten Gases mit dem At.-Gew. 3 („X₃“) ergeben hat (vgl. S. 215). X₃, das aus den meisten Metallen, aus Graphit, Calciumcarbid, Diamant, Glimmer, Lithiumchlorid etc. durch „Bombardement“ mit Kathodenstrahlen in Freiheit gesetzt wird, kann mehrere Wochen lang über Quecksilber aufbewahrt werden (nach einer gewissen Zeit nimmt seine Menge ab). Es kann mehrere Stunden lang ohne nennenswerte Veränderung in einem Quarzrohr erhitzt werden, es wird durch Funken mit Sauerstoff u. Phosphor nicht zerstört, es kann mit Natriumdampf erhitzt werden, ohne sich mit ihm zu verbinden; durch Überleiten über metallisches Natrium wird es nicht verändert, beim Stehen über Pottasche wird es nicht absorbiert. Chemische Verbb. scheint es einzugehen mit Quecksilberdampf unter der Wrkg. einer elektrischen Entladung u. mit Kupfer, wenn man letzteres auf Rotglut erhitzt. Wird ein Gemisch von X₃, Wasserstoff und Sauerstoff durch Funken zur Explosion gebracht, so verschwindet X₃. Diese Eigenschaften kennzeichnen X₃ als ein Gas, das große Ähnlichkeit mit den inerten Gasen Helium u. Argon hat, in manchen Fällen aber doch eine geringe Reaktionsfähigkeit zeigt. Das von MENDELEJEV vorausgesagte Element mit dem At.-Gew. 3 müßte Eigenschaften ähnlich denen des Fluors besitzen; mit dieser Voraussage stimmt das Verhalten von X₃ nicht überein. Allenfalls könnte X₃ eine stabile Verb. eines Gases mit dem At.-Gew. 2 mit Wasserstoff sein.

Die Emission von X₃ (u. von *Helium*) aus Metallen unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen ist in den meisten Fällen geringer, wenn die Metalle frisch abgeschieden sind. Salze von Li, Na, K oder Rb geben beim Bombardement mit Kathodenstrahlen Helium und X₃ in einem Betrage ab, der nicht darauf schließen läßt, daß es sich um Freiwerden von nur absorbierten Gasen handelt; die entwickelte Heliummenge ist größer als diejenige, die aus heliumhaltigen Substanzen, wie Monazitsand, Thorianit etc., erhalten wird. Andererseits haben Salze von Ca, Ammonium u. Ag nicht in besonderem Maße die Fähigkeit, He zu emittieren; sie produzieren aber etwas mehr X₃. Verschiedene Verss. deuten darauf hin, daß bei der Emission von He u. X₃ aus Salzen die Ggw. von W. eine wesentliche Rolle spielt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 1—20. 1/8. [22/5.* 14/6. 10/7.])

BUGGE.

A. Anderson, Über elektrische Ströme, die durch dünne Luftschichten gehen. (Vgl. ANDERSON, MORRISON, Philos. Magazine [6] 23. 750; C. 1912. II. 223.) Von Morrison wurde folgender Vers. ausgeführt: Im Innern eines geschlossenen, geerdeten Kupferkastens befinden sich zwei Messingplatten, die, auf Paraffin isoliert aufgestellt, sich derart gegenüberstehen, daß zwischen beiden eine Luftschicht von ca. 0,002 cm Dicke liegt. Die eine Platte ist mit einem der Pole einer Batterie, die andere mit einem Quadrantelektrometer verbunden; die Luft in dem App. ist getrocknet u. durch Glaswolle filtriert. Man beobachtet nun, daß sich das Elektrometer auflädt; der Strom kann so gemessen werden. Bestehen die beiden Platten aus verschiedenen Metallen, u. ist die eine geerdet, so lädt sich das Elektrometer ebenfalls auf, und die schließliche Ablenkung ergibt die Kontaktpotentialdifferenz. Daß die beobachtete Leitfähigkeit der Luftschicht auf Staubteilchen oder Ionen in der Luft zurückzuführen ist, wird durch das Resultat besonderer Verss. (die im Original nachgelesen werden müssen) unwahrscheinlich gemacht. Es scheint demnach in der Oberfläche der Luftschicht an der Berührungsebene der Metallpole B. von Ionen stattzufinden, die als Elektrizitätsträger fungieren, sobald die beiden

Flächen nahe genug zusammen sind. Möglicherweise existieren derartige Ionenschichten an den Oberflächen aller Körper, die sich in Berührung mit der Atmosphäre befinden. (Philos. Magazine [6] 26. 351—53. August.) BUGGE.

P. Kandidow, *Über elektrocapillare Erscheinungen an der Grenze nichtmischbarer Flüssigkeiten.* (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 587—91. — C. 1911. II. 1095.) FISCHER.

F. Krüger und H. Krumreich, *Über die Gestalt der idealen Elektrokapillarkurve.* Die LIPMANN-HELMHOLTzsche Theorie verlangt bekanntlich, daß die Elektrokapillarkurve eine Parabel sein soll. Alle bisherigen Unterss. zeigen jedoch Abweichungen von diesem Typus, und zwar um so größere, je leichter das in der Lsg. befindliche Anion mit den Hg-Ionen Komplexe bildet. Die Vf. konnten feststellen, daß die Elektrokapillarkurve des Hg in Lsgg. von Kaliumnitrat fast völlig eine Parabel ist, also der Theorie entspricht. Hierbei erwies es sich als ziemlich belanglos, ob der Lsg. kleine Mengen von Mercuronitrat beigemischt werden oder nicht, da ja durch spontane Auflösung des Hg in der Nitratlsg. schon geringe Mengen von Hg-Ionen entstehen. Die Versuchsanordnung war die übliche, es wurden jedoch, um eine große Polarisierbarkeit zu erzielen, sehr enge Kapillaren verwendet. Die Verss. zeigen daher, daß die Grundlagen der alten Theorie und somit der Tropfelektrode zu Recht bestehen, u. daß die Abweichungen, welche die meisten Lsgg. zeigen, wahrscheinlich nur auf sekundäre Störungen zurückzuführen sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 617—22. 15/8. [25/6.] Physik. Chem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.) SACKUR.

H. Krumreich, *Experimentelle Bestimmung der Tropfelektrodenpotentiale in Wasser-Alkoholgemischen.* Wie durch die vorstehend referierte Unters., sowie andere Arbeiten gezeigt wurde, gibt die Tropfelektrode unter gewissen Bedingungen das absolute Potential Null, nämlich dann, wenn eine Depolarisation der tropfenden Elektrode durch hinduzudiffundierende Hg-Ionen möglichst vermieden wird. Dies wird nur dann möglich sein, wenn die Konzentration der Hg-Ionen in der Lsg. möglichst klein und ihre Diffusion möglichst langsam ist. Schon die gesättigten Lsgg. des schwerlöslichen Sulfats und Chlorids des einwertigen Hg enthalten eine so große Hg-Ionenkonzentration, daß die Tropfelektrode gegen die ruhende Hg-Elektrode eine viel kleinere Potentialdifferenz aufweist, als dem Maximum der Elektrokapillarkurve entspricht. Doch kann man, wie Verss. zeigen, diese Differenz durch Verdünnen der gesättigten Hg-Salzlsgg. verringern.

Günstiger liegen die Verhältnisse in Alkohol-Wassergemischen, da in diesen die Löslichkeit der Hg-Salze kleiner u. die Diffusionsgeschwindigkeit geringer ist. Daher erschien es aussichtsvoll, Tropfelektroden in solchen Gemischen zu untersuchen und damit die Frage nach dem absoluten Lösungsdruck der Metalle in nichtwässrigen Lsgg. in Angriff zu nehmen. Die Verss. wurden nach der etwas modifizierten Methode von PASCHEN in verschiedenen alkoholisch wässrigen Lsgg. von KNO_3 ausgeführt u. ergaben, daß die Potentiale der Tropfelektroden mit den Maxima der Elektrokapillarkurven, die in den gleichen Lsgg. aufgenommen wurden, sehr nahe übereinstimmen.

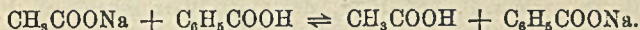
Die absoluten Potentiale der ruhenden Hg-Elektroden nehmen mit wachsendem Alkoholgehalt ständig ab, doch ist das Hg stets positiv gegen die Lsg. Dies kann durch die Abnahme des osmotischen Druckes der Hg-Ionen in der Lösung erklärt werden — und eine solche Abnahme tritt mit zunehmendem Alkoholgehalt auch zweifellos ein —, wahrscheinlich findet aber auch eine Änderung des Lösungsdruckes selbst mit Variation des Lösungsmittels statt. Vorläufig lassen sich diese

beiden Erscheinungen noch nicht quantitativ trennen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 622—36. 15/8. [21/6.] Danzig. Physik. Chem. Lab. Techn. Hochsch.) SACKUR.

James M. Bell und Alexander L. Feild, *Elektromotorische Kraft von Silbernitratkonzentrationszellen*. Die Messungen haben ergeben, daß die EMK. von Konzentrationszellen, welche wss. Lsgg. von AgNO_3 bei 25° enthalten, in Übereinstimmung stehen mit den NERNST'schen Formeln für verd. Lsgg. Wo höhere Konzentrationen angewandt werden, ist der berechnete Wert der EMK. größer als der beobachtete, weil das Wanderungsverhältnis v bei höherer Konzentration geringer ist. Das unter Berücksichtigung dieser Resultate berechnete v in wss. Lsg. stimmt mit dem direkt gemessenen gut überein; in alkoh. Lsg. bei Konzentrationen unter 0,1-n. aber wechselt es offenbar. Aus den verdünntesten Lsgg. berechnet war es 0,62. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 715—18. Juni. [3/4.] Chapel Hill, N. C. Univ. of North Carolina.) LEIMBACH.

L. Riéty, *Untersuchungen über die elektromotorische Kraft, die durch das Strömen von Elektrolytlösungen in capillaren Röhren hervorgerufen wird, und über die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle Glas-Elektrolyt*. Ausführliche Wiedergabe der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1215—17; C. 1912. II. 6; C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1411—14; C. 1912. II. 313; C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1368—70; C. 1913. II. 207) referierten Unterss. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 5—63. September.) MEYER.

Nilratan Dhar, *Dissoziationskonstante schwacher Säuren und Basen aus Löslichkeitsdaten*. Es ist bekannt, daß sich eine Base stärker als in reinem W. in einer Lsg. des Salzes einer schwachen Base und einer starken S. löst und ebenso, daß die Löslichkeit einer S. zunimmt auf Zusatz der Lsg. eines Salzes aus einer schwachen S. und einer starken Base. Darauf gründet Vf. seine Methode zur Best. der Dissoziationskonstante. In einer mit Benzoesäure versetzten wss. Lsg. von Natriumacetat sind OH' -Ionen, welche von der Hydrolyse herrühren und sich mit den H' -Ionen der S. verbinden, und ebenso Benzoationen. Außerdem setzt sich die Benzoesäure mit dem Acetat um:



Die Dissoziationskonstante der Benzoesäure wird als bekannt angenommen. Ist a die Löslichkeit der Benzoesäure in W. u. b ihre Löslichkeit in einer Lsg. von Natriumacetat der Konzentration c , $c-a$ also die Konzentration der Benzoationen in der Lsg. zugleich aber auch die Konzentration der undissoziierten Essigsäure in der Lsg., so ergibt sich die Konzentration der H' -Ionen in der Lsg. aus der folgenden Beziehung:

$$\frac{\text{H}' \times \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}'}{\text{HC}_6\text{H}_5\text{COO}} = 6 \times 10^{-5} \text{ oder:}$$

$$\text{H}' = \frac{6 \times 10^{-5} \times \text{HC}_6\text{H}_5\text{COO}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}'} = \frac{6 \times 10^{-5} \times a}{b-a}.$$

Die Konzentration der Acetationen ist $c-(b-a)$, also die Dissoziationskonstante der Essigsäure = $\frac{(6 \times 10^{-5} \times a)(c-b+a)}{(b-a)^2}$. Die Methode wird angewendet

auf die Best. der Dissoziationskonstante von *Natriumbutyrat*, *Natriumacetat*, *Natriumformiat*, *Natriummonochloracetat*, *Natriumsalicylat*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 800—2. Juni. [23/3.] Calcutta. India. Chem. Lab. Presidency College.)

LEIMBACH.

A. Ssachanow, *Über die elektrische Leitfähigkeit konzentrierter wässriger Lösungen. Vorläufige Mitteilung.* Wie der Vf. früher zeigen konnte (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 13; C. 1912. II. 571), ist die Abnahme der Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung für Lösungsmittel mit kleinen DEE. charakteristisch. In solchen mit größerer DE. findet diese Anomalie, mehr oder weniger scharf ausgeprägt, im Zusammenhang mit der B. der Minima der Molarleitfähigkeit statt. In anderen Fällen bilden sich die verborgenen anomalen Veränderungen der Leitfähigkeit. Die vorliegende Unters. weist darauf hin, daß die anomale Veränderung der Leitfähigkeit auch in sehr konz. wss. Lsgg. der vom Vf. untersuchten Salze, AgNO_3 , LiCl und LiClO_3 , und der von KOHLRAUSCH (Ann. der Physik 6. 1) und SPRUNG (POGGENDORFS Ann. 159. 1) untersuchten $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, KBr u. KJ auftritt. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 588—89. 1/8. [3/6.] Moskau.) FISCHER.

B. von Szyskowski, *Colorimetrische Untersuchung der Neutralsalzwirkung.* II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 78. 426; C. 1912. I. 629.) Nach der bereits beschriebenen Methode wurde die *Empfindlichkeit des Methylorange* gegen HBr -Wasserstoffionen in Ggw. von verschiedenen Konzentrationen von KBr und NaBr untersucht. Tabellarisch sind unter C_1 (H_2O) und C_2 (KBr oder NaBr) die relativen Bromwasserstoffkonzentrationen, die denselben Farbenton in der wässrigen (C_1) und salzhaltigen (C_2) Lsg. hervorrufen, zusammengestellt. C_1/C_2 stellt ihr Verhältnis dar, welches gewissermaßen als Maß der durch Salze bewirkten Steigerung der Methylorangeempfindlichkeit betrachtet werden kann. Die Methylorangekonzentration betrug in allen Verss. $6,55 \cdot 10^{-6}$ Mol./Liter.

Der Vergleich der C_1/C_2 -Werte für KCl (vergl. frühere Arbeit) mit denjenigen für KBr und NaCl läßt leicht erkennen, daß Natrium stärker als Kalium u. Brom stärker als Chlor wirkt; der Charakter der Erscheinung ist somit additiv. Geht man zum NaBr über, so verschwindet jede Spur von Additivität, da NaBr , welches zwei am stärksten wirkende Ionen enthält, von allen Salzen die kleinste Wrkg. aufweist. Noch unerwarteter erscheint die Tatsache, daß von einem bestimmten Werte der NaBr -Konzentration, der zwischen 1- u. $\frac{1}{2}$ -n. liegt, sozusagen die Neutralsalzwirkg. aufhört, so daß eine 2-n. Lsg. schwächer als eine $\frac{3}{2}$ -n. wirkt u. ein stark ausgeprägtes Maximum der Neutralsalzwirkg. nachweisbar ist. Bei kleinen S-Konzentrationen, wie z. B. $1,85 \cdot 10^{-4}$, der C_1/C_2 -Wert schon von $\frac{1}{4}$ -n. mit zunehmender Salzkonzentration stetig herabzufallen beginnt. Zur Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens wird vom Vf. angenommen, daß zwischen dem HBr und NaBr Komplex b von der Form $n\text{HBr} \cdot m\text{NaBr}$ stattfindet, welche die aktive M. der S. vermindert. Mit der Salzkonzentration nimmt die Neutralsalzwirkg., wie auch die Komplexbildung, welche H^+ der Lsg. entzieht, zu; bei einer bestimmten Konzentration, die zwischen 1- u. $\frac{1}{2}$ -n. liegt, kompensieren sich diese Einflüsse gegenseitig, und von dieser Konzentration auf beginnt die verschwächende Wrkg. der Komplexbildung zu überwiegen. Aus der Tatsache, daß bei kleinen S-Konzentrationen das Herabsinken der C_1/C_2 -Werte schon bei niedrigeren Salzkonzentrationen anfängt, schließt Vf., daß der Komplex von komplizierterer Form als $\text{HBr} \cdot \text{NaBr}$ sein muß, da sonst die relative Menge der gebildeten Verb. von der S-Konzentration unabhängig sein würde, während sie im gegebenen Falle für kleinere Konzentration bedeutender als für größere ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 91—97. 1/8. [22/4.] Kiew u. Stockholm. NOBEL-Inst.) FISCHER.

St. Procopin, *Über die Energieelemente.* (Vgl. Bull. de l'Acad. Roum. 1. 151 bis 157; C. 1913. I. 1488.) Es soll versucht werden, die Konstante h in der bekannten Gleichung: $\epsilon = h \cdot \nu$, wo ν die Frequenz u. ϵ das Elementarquantum der Energie bedeutet, auf einem neuen Wege zu berechnen. Man kann sich den

Magnetismus eines Moleküls als das Ergebnis von elektrischen Strömen denken, die um die Oberfläche des Moleküls kreisen. Dasselbe Ergebnis erhält man auch, wenn ein Elektron sich um das Molekül bewegt. Nimmt man nun an, daß dieses zirkulierende Elektron mit dem PLANCKSchen Resonator identisch ist, indem es die Energie nur diskontinuierlich abgibt, so kann man die Gleichung: $\epsilon = h \cdot \nu$ darauf anwenden und die Konstante h berechnen, wenn die Energie ϵ u. die Frequenz ν des zirkulierenden Elektrons bekannt sind. Die Energie ϵ eines Elektrons von der Ladung $\pm e$, das vom Mittelpunkte des Moleküls eine Entfernung r besitzt, ist $\epsilon = \frac{e^2}{r}$, die Frequenz berechnet sich zu $\nu = \frac{M \cdot c}{\pi r^2 e}$, wo M das molekulare magnetische Moment und c die MAXWELLSche Verhältniszahl ist. Dann wird $h = \frac{\epsilon}{\nu} = \frac{\pi \cdot e^2 \cdot r}{M \cdot c}$. Setzt man $e = 4,7 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, M , das Magneton, nach P. WEISZ gleich $1,64 \cdot 10^{-21}$, $c = 3 \cdot 10^{10}$ u. $r = 10^{-9}$ cm, so wird $h = 6,64 \cdot 10^{-27}$.

Man kann auch noch einen anderen Weg zur Berechnung einschlagen, u. erhält dann $h = 4\pi M \frac{m}{e}$, wo m die Masse des Elektrons ist. Setzt man $\frac{e}{m} = 1,2 \cdot 10^7$, so wird $h = 1,73 \cdot 10^{-27}$. Die Geschwindigkeit dieser Elektronen, welche den Magnetismus hervorrufen, läßt sich mit derjenigen der langsamsten Kathodenstrahlen vergleichen und ist ungefähr $2 \cdot 10^8$ cm. (Ann. scient. Univ. Jassy 7. 290 bis 290. Juli. Elektrizitätslab. an der Univ. Jassy.) MEYER.

HURMUZESCU, *Magnetostriktion. Molekulare Instabilität.* (Ann. scient. Univ. Jassy 7. 313—26. Juli. — C. 1913. I. 1487.) MEYER.

M. WREWSKI, *Über Zusammensetzung und Spannung des Dampfes binärer Flüssigkeitsgemische.* (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 551—86; C. 1913. I. 590 u. früher.) FISCHER.

A. SPERANSKI, *Über den Dampfdruck der ungesättigten Lösungen. III. Die Bestimmung des Dampfdruckes der Lösungen von NaCl nach der Siedemethode.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 78. 86; C. 1912. I. 191 und früher.) Wird der Dampfdruck der gesättigten Lsg. p bestimmt, u. ist der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels p_0 bekannt, so läßt sich die Größe $RT \ln \frac{p_0}{p}$ berechnen; dieselbe ist gleich der Arbeit, die man anwenden muß, um ein Grammolekül des Lösungsmittels von der es sättigenden Menge des gelösten Körpers zu trennen, und auf diese Weise läßt sich die Affinität zwischen den gelösten Körpern und dem Lösungsmittel finden.

Um eine gesättigte Lsg. zu erhalten, war es notwendig, eine konstante Temp. ziemlich lange Zeit zu unterhalten. Vf. beschreibt ausführlich einen App., der gestattet, die Temp. während des Siedens der Lsg. unter einem konstanten, verminderten Druck konstant zu halten. Der konstante Druck wurde mit Hilfe eines Manostaten erreicht. Die Schwankungen des Druckes innerhalb des App. betragen 1,5 mm, was bei 60° einer Temp.-Schwankung von 0,2°, bei 100° — 0,05° entspricht. Um die Gültigkeit der Methode zu prüfen, wurde die Best. des Kp. des reinen W. ausgeführt; sie betrug z. B. bei 399,04 mm Druck 82,9° gegenüber dem in LANDOLTS Tabellen angegebenen 82,88°. Untersucht wurden Lsgg. von NaCl. Es ergab sich, daß die direkt bestimmten Drucke mit denjenigen nach der Formel $p = h \left(\frac{T-1}{T} \right)^{50}$ berechneten ($l = 78,116$; $k = 7,85418$) sehr gut übereinstimmen.

Die Größen $T \ln \frac{p_0}{p}$ werden aus den Messungen berechnet und in einer Tabelle zusammengestellt, dieselben ändern sich nicht linear mit der Temp., sondern wachsen und nehmen dann ab. Wird das *Mol.-Gew. des gelösten NaCl* nach der *RAOULT*-schen Formel $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}$ aus den Druckmessungen berechnet, so ergibt es sich beinahe konstant im Temp.-Bereich 30–100° zu 20,4. Wenn man die Größe $i = \frac{58 \cdot 5}{20 \cdot 4}$ ausrechnet, so erhält man 2,87. Da die Größe i nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nicht größer als 2 sein kann, so ist man gezwungen, eine Hydratbildung anzunehmen, um diese Erscheinung zu erklären. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 84. 160–68. 18/7. [11/4.] Kiew. Univ. Phys.-chem. Lab.) FISCHER.

P. Pawlowitsch, *Die Bestimmung des Dampfdruckes der gesättigten wässerigen Lösungen nach der Siedemethode.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Der Zweck vorliegender Arbeit war, zu untersuchen: 1. wie ändert sich mit der Temperatur die Größe $RT \ln \frac{p_0}{p}$, wo p_0 der Dampfdruck des reinen W. ist, p der Dampfdruck der gesättigten Lsg.; diese Größe ist gleich der Arbeit, die man anwenden muß, um ein Gramm-Mol. W. von dem sie sättigenden Salze zu trennen; 2. die Frage aufzuklären, ob man auf die Dampfdrucke gesättigter Lsgg. bei Temp. höher als 50° die Formeln von *BERTRAND* und *DUPRÉ-HERTZ* anwenden kann, welche für reine Lösungsmittel gelten; 3. die integrale Lösungswärme nach der Größe $\frac{dp}{dT}$ auszurechnen und sie mit den in der Literatur angegebenen Daten zu vergleichen; 4. ob die von *SPERANSKI* gegebene Formel: $\log p = a \log C + b$, wo C die Konzentration ist, ausgedrückt in Gramm pro 100 g Lösungsmittel, auch für andere Salze anwendbar ist. Die Bestst. sind nach der von *SPERANSKI* gegebenen Methode (vgl. vorsteh. Ref.) mittels des von ihm konstruierten App. ausgeführt worden. Untersucht wurden die Lsgg. folgender Salze: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , KClO_3 und KNO_3 .

Es hat sich ergeben, daß in dem Temp.-Bereich von 50° bis zum Kp. unter 760 mm Druck kein Umbiegen der Dampfdruckkurve zu beobachten ist. Im untersuchten Temp.-Bereich ist die *BERTRANDS*che Formel $p = k \left(\frac{T-l}{T} \right)^{50}$ für die gesättigte Lsg. derjenigen Salze anwendbar, deren Löslichkeit sich mit der Temp. wenig ändert. In den Lsgg. von Salzen, deren Löslichkeit schnell mit der Temp. steigt, ist die *BERTRANDS*che Formel mit dem Exponenten kleiner als 50 anwendbar, u. noch besser diejenige von *DUPRÉ-HERTZ*. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die integrale Lösungswärme dieser Salze stark mit der Temp. steigt. Die Formel $\log p = a \log C + b$ läßt sich anwenden bei Lsgg. von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Na_2SO_4 nicht aber bei denjenigen von KClO_3 u. KNO_3 . Die Größe $T \ln \frac{p_0}{p}$ wächst beinahe linear mit der Temp. bei $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bei Na_2SO_4 ist ein schwaches Sinken mit der Temp. zu beobachten, bei KClO_3 , KNO_3 wächst diese Größe schneller als linear mit der Temp. Die Kurven der Dampfdrucke der Lsgg. von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 und KClO_3 liegen sehr nahe beieinander, die Kurve von KNO_3 verläuft viel niedriger. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 84. 169–78. 18/8. [11/4.] Kiew. Univ. Phys.-chem. Lab.) FISCHER.

Wilder D. Bancroft, *Die Elektrochemie des Lichtes. X.* (Vgl. Journ. Franklin Inst. 175. 129–49; C. 1913. I. 1320.) Aus einer Erörterung der beiden *GROTHUSS*-

schen photochemischen Gesetze: 1. Nur diejenigen Lichtstrahlen, welche absorbiert werden, können eine chemische Wrkg. hervorbringen; 2. die Wrkg. eines Lichtstrahles ist analog derjenigen einer galvanischen Zelle, ergeben sich folgende Schlüsse: Es ist richtig zu sagen, daß nur die absorbierten Lichtstrahlen eine chemische Wrkg. hervorrufen; aber es ist falsch hinzuzufügen, daß einige der absorbierten Strahlen keine Tendenz haben, chemische Wrkgg. hervorzubringen. Die Annahme, daß das Licht wie eine galvanische Zelle wirkt, trägt nicht allen Tatsachen Rechnung, obgleich sie bis zu einem gewissen Punkte eine schätzbare Arbeitshypothese ist. Die am meisten befriedigende Formulierung der chemischen Wrkg. des Lichtes ist wohl, daß alle Strahlen, welche von einem Stoffe absorbiert werden, das Bestreben haben, diesen Stoff zu beseitigen. Ob eine Rk. stattfindet, und welches die Reaktionsprodd. sind, ist eine Frage der Chemie. Verschiedene Strahlen können bewirken, daß ein Stoff in verschiedener Weise reagiert. Bis jetzt existiert keine Theorie, welche die verschiedene Wirksamkeit von Licht verschiedener Wellenlänge voraussagen läßt. (Journ. of Physical Chem. 12. 596—602. Oktober 1913. [Sept. 1912. Acht. Internat. Kongreß für angew. Chem. in New-York.] CORNELL Univ.) MEYER.

Wilhelm Biltz, *Beispiele kardioid-ultramikroskopischer Lichtreaktionen*. (Vgl. SIEDENTOPF, Verh. der Deutschen physik. Ges. 12. 33; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 3; C. 1910. I. 981; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 692; C. 1910. I. 1215.) Stark beanspruchte Quarzküvetten lassen sich sehr einfach durch Ausschmelzen mit $K_2S_2O_7$ im Platintiegel reinigen. Vf. teilt einige durch das intensive Licht des Fokus des Kardioidkondensors veranlaßte Reaktionen mit: Ausscheidung von amorphem Schwefel aus einer 1%ig. Lsg. von kristallisiertem Schwefel in CS_2 ; Reduktion FEHLINGScher Lsg.; Ausscheidung grauer Submikronen aus 5%ig. Nitroprussidnatriumlsg.; B. von Submikronen innerhalb einer amikroskopischen Berlinerblaulsg.; Ausscheidung federiger Krystallaggregate aus der Mischung des Quecksilberoxalataktinometers (5%ig. Quecksilberchloridlsg. und 4%ig. Ammoniumoxalatlsg. zu gleichen Teilen im roten Licht gemischt); Ausscheidung von Submikronen aus Bichromatgelatine (Gelatine, bezw. reine Bichromatlsg. allein zeigen keine Ausscheidung); Ausscheidung weißbläulicher Submikronen aus 0,5%ig. Malachitgrünlsg.; Ausbleichen einer 0,005%ig. Uraninlsg. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 296—98. Juni. [16/4.] Clausthal i. H. Chem. Lab. der Bergakademie.) GEOSCHUFF.

P. Debye und A. Sommerfeld, *Theorie des lichtelektrischen Effektes vom Standpunkte des Wirkungsquantums*. In weiterer Ausführung von Vorstellungen, die SOMMERFELD bereits früher entwickelt hat (Physikal. Ztschr. 12. 1057; C. 1912. I. 310), wird eine ausführliche Theorie des selektiven Photoeffekts entwickelt auf Grund folgender Hypothese: Ein Atom häuft solange auffallende Schwingungsenergie in der Bewegung seiner Elektronen auf, bis die Wirkungsgröße $f(T-U) dt$ den Betrag $h/2\pi$ erreicht hat; hier bedeutet wie in der Mechanik T die kinetische, U die potentielle Energie (der quasielastischen Bindung) des Elektrons und h die Konstante der Strahlungsgleichung. Ist die Wirkungsgröße $h/2\pi$ erreicht, so wird das Elektron frei mit der gerade erreichten kinetischen Energie T . Es wird ausführlich gezeigt, daß diese Hypothese mit den bis jetzt bekannten Erfahrungen recht gut verträglich ist. (Ann. der Physik [4] 41. 873—930. 5/8. [7/4.]) SACKUEL.

J. Elster und H. Geitel, *Die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom an Alkalimetallzellen*. Vf. besprechen die Störungen, die bei photometrischer Messung mit Hilfe von Alkalimetallzellen vorkommen können. Insbesondere der Dunkeleffekt und die Nachwrkg. der Belichtung werden auf Ladungserscheinungen

der Glaswand der Zellen zurückgeführt und Mittel zu ihrer Beseitigung angegeben. Weiter werden eine Reihe von Messungsergebnissen angegeben, aus denen die Proportionalität von Photostrom und Beleuchtungsstärke hervorgeht, während die letztere zwischen $\frac{1}{3}$ des Sonnenlichtes und etwa $6 \cdot 10^{-4}$ Meterkerzen abgeändert wird. Die Anwendung der Alkalimetallzellen zur Photometrie von Sternhelligkeiten in lichtstarken Fernrohren liegt innerhalb des Bereiches des Möglichen. (Physikal. Ztschr. 14. 741—52. 15/8. [3/7.]) BYK.

J. Stark, *Elektronisierung und Ionisierung von Kanalstrahlen*. Vf. legt seine an verschiedenen Stellen bereits angedeuteten Vorstellungen über die elementaren Vorgänge an Kanalstrahlen eingehend dar. (Physikal. Ztschr. 14. 768—70. 15/8. [19/6.] Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

G. Wulff und N. Uspenski, *Über die Beschaffenheit der Maxima bei der Interferenz der X-Strahlen*. Die Unterss. werden an Steinsalzplatten ausgeführt. Die Streifen eines Interferenzmaximums sind nur die durch die Inhomogenität des Krystalls hervorgerufenen Teile eines u. desselben Reflexes. (Physikal. Ztschr. 14. 783—85. 15/8. [9/6.] Moskau. Physikal. Inst. d. Handelshochschule.) BYK.

G. Wulff und N. Uspenski, *Über die Interferenz der Röntgenstrahlen*. Die einen Krystall verlassenden Interferenzmaxima werden auf ihr Verhalten gegenüber einem zweiten Krystall untersucht. (Physikal. Ztschr. 14. 785—87. 15/8. [7/6.] Moskau. Physikal. Inst. d. Handelshochschule.) BYK.

R. Swinne, *Über eine Prüfung der Dolezalekschen Gaslöslichkeitstheorie an Radiumemanation*. Unter Zugrundelegung der Messungen der Löslichkeit der Radiumemanation in verschiedenen organischen Lösungsmitteln von Frl. RAMSTEDT (Le Radium 8. 253; C. 1911. II. 1313) prüft Vf. die DOLEZALEKSche Theorie der Gaslöslichkeit (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 204; C. 1910. I. 982). Es zeigte sich, daß diese Theorie für normale Fl. als angenähert gültig betrachtet werden kann; quantitativ zeigt diese Theorie bei stark assoziierten Fl. einen weitgehenden Mangel an Übereinstimmung mit den üblichen Mol.-Gew.-Bestst. reiner Fl. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 348—52. 12/8. [16/6.] Heidelberg.) FISCHER.

Fritz Mayer, *Über die Zerstreung der α -Strahlen*. Die α -Strahlen legen nach allen bisherigen Erfahrungen einen wesentlich längeren geradlinigen Weg zurück, als sich nach der kinetischen Gastheorie erwarten läßt, wenigstens wenn ihre Geschwindigkeit einen gewissen unteren Grenzwert übersteigt. Für den Zusammenprall eines α -Teilchens mit einem neutralen Molekül gelten offenbar nicht die Gesetze des elastischen Stoßes, sondern es tritt eine Ionisation des neutralen Moleküls oder Atoms ein, und das α -Teilchen erleidet hierbei nur eine sehr kleine Richtungsänderung, welche die Streuung (scattering) der α -Strahlen verursacht. Um weiteres Material beizubringen, wurde die Streuung der α -Strahlen des Poloniums nach einer im wesentlichen schon von GEIGER benutzten Versuchsanordnung (Proc. Royal Soc. London 83. Serie A. 492; C. 1912. I. 1278) bei Einschlebung verschiedener Materialien bestimmt und die Resultate GEIGERS im wesentlichen bestätigt und erweitert.

Es wurde ferner festgestellt, daß die Temp. auf die Zerstreung keinen bemerkbaren Einfluß ausübt. Wendet man die Theorien von THOMSON u. RUTHERFORD auf die erhaltenen Werte für die Streuung an, so ergibt sich, daß die Elektronenzahl im Atom von der Größenordnung des Atomgewichts ist. (Ann. der Physik [4] 41. 931—70. 5/8. [28/4.] Freiburg i. B. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

P. W. Burbidge, *Die Schwankung in der Ionisation, die durch γ -Strahlen erzeugt wird.* (Vgl. Laby, Burbidge, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 333; C. 1912. I. 1961.) Vf. registrierte photographisch die Schwankungen in der durch γ -Strahlen von Radium bewirkten Ionisation u. berechnete aus den experimentellen Resultaten den Wert der „absoluten Schwankung“. Die Schwankung ergab sich als angenähert proportional der Ionisation, wenn entweder der Strahlungswinkel oder das Gas in dem Ionisationsgefäß variiert wurde. Die von Campbell entwickelte Theorie (vgl. Physikal. Ztschr. 11. 826; C. 1910. II. 1272) konnte bestätigt werden 1. durch das Versagen von sechs anderen Berechnungsmethoden, 2. durch die Übereinstimmung der Resultate, die bei Verwendung des auf der Campbell'schen Theorie basierenden Korrektionsfaktors erhalten wurden. Eine Erweiterung der Theorien von Schweidler und Campbell ermöglicht, zwischen den für die Erklärung der γ -Strahlen vorgeschlagenen Theorien zu entscheiden; sie führt zu dem Schluß, daß ein γ -Strahl als eine Einheit in dem Sinne aufzufassen ist, daß er eine diskontinuierliche Wellenfront hat. Eine Kritik der von Meyer erhaltenen Resultate (Physikal. Ztschr. 13. 73; C. 1912. I. 704) beschließt die Arbeit. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 45—57. 1/8. [26/6.*] Wellington, New Zealand, Victoria Coll.)
BUGGE.

G. H. Livens, *Über magneto-optisches Rotationsvermögen.* Vf. hat früher (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 268; C. 1912. II. 1259) eine Abänderung der Drude'schen elektromagnetischen Theorie der optischen Erscheinungen vorgeschlagen, die verschiedenen bisher nicht erklärbaren experimentellen Ergebnissen besser Rechnung trägt. In der vorliegenden Arbeit wird eine Theorie des magneto-optischen Verhaltens von einfachen Flüssigkeitsgemischen entwickelt, das bekanntlich — im Gegensatz zu den Folgerungen der ursprünglichen Drude'schen Theorie — nicht einfach additiv ist. Die schließlich erhaltene Formel (siehe Original!), die die Abhängigkeit der Rotation von der D. der aktiven Elektroden wiedergibt, ist komplizierter als die sich aus der elementaren Theorie von Drude ergebende. Diese Formel wird eingehend diskutiert, insbesondere hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Lsgg. von Anilinfarben in Alkohol. (Philos. Magazine [6] 26. 362—66. August. Cambridge.)

BUGGE.

Thomas Martin Lowry, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen.* Teil I. *Das Messen der Rotationsdispersion.* Um eine Methode zum Messen der Rotationsdispersion zu gewinnen, wurde eine Reihe von Unterss. ausgeführt, bei denen als praktisch verhältnismäßig leicht zugängliche, homogene Lichtarten die folgenden benutzt wurden: Li_{rot} 6708, Cd_{rot} 6438, Na_{gelb} 5893, Hg_{gelb} (5790, 5769), Hg_{grün} 5461, Cd_{grün} 5085, Cd_{blau} 4800, Cd_{blau} 4678, Hg_{violett} 4359. Es zeigte sich jedoch bald, daß die meisten Dispersionskurven zu einer Familie gehören, bei denen die Übereinstimmung in zwei Punkten völlige Übereinstimmung bedeutet. War also einmal eine Kurvenform festgelegt, so genügte die Unters. einer geringeren Anzahl von Spektrallinien, wozu aus praktischen Gründen Li_{rot}, Na_{gelb}, Hg_{grün} und Hg_{violett} beibehalten wurden. Schließlich wurde gefunden, daß die Rotationsdispersionskurven durch Gleichungen mit nur zwei Konstanten (vgl. das folg. Ref.) ausgedrückt werden können; hiernach kommt man mit den beiden Hg-Linien aus. Die rote Linie wurde nur noch zur Feststellung der normalen Natur eines Stoffes benutzt, die gelbe nur zum Vergleich mit früheren Messungen herangezogen. Im Original ist ein *Polarisationsapp. mit Quecksilberlampe* beschrieben. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1062—67. Juni.)

FRANZ.

Thomas Martin Lowry und Thomas William Dickson, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen.* Teil II. *Die Form der Rotationsdispersion*

kurven. Die Rotationsdispersion zahlreicher, einfacher organischer Verb. kann durch die Gleichung $\alpha = k/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ ausgedrückt werden, in welcher k die Rotationskonstante und λ_0^2 die Dispersionskonstante des Stoffes ist; k ist numerisch gleich der absoluten Rotation, α_0 , welche die Rotation des Stoffes darstellt für diejenige Wellenlänge, λ , für welche $\lambda^2 - \lambda_0^2 = 1$. Die Dispersion eines Stoffes wird passend durch 100 λ_0^2 als Einheit ausgedrückt. Die Formel gilt für die magnetische und die natürliche Rotation; die Rotationsdispersionskurven normaler Stoffe sind rechtwinklige Hyperbeln mit den Quadraten der Wellenlängen als Abszissen. — Für Quarz ist $\alpha_0 = 0,2809$, $\lambda_0^2 = 0,0173$ (optisch u. magnetisch). — Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol $\alpha_0 = 0,2809$, $\lambda_0^2 = 0,0173$. — Isopropyl-, n. Butyl-, Isobutyl-, sek. Butyl-, Isoamyl-, akt. Amyl-, sek. Amyl-, sek. Hexyl-, n. Heptyl-, sek. Heptyl-, n. Octyl-, sek. Octyl-, sek. Nonyl- (Methylheptyl- und Äthylhexylecarbinol), sek. Decyl-, sek. Undecyl-, sek. Dodecylalkohol, ferner Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isobutter-, Isovaleriansäure, n. Hexan und n. Octan $\alpha_0 = 0,2782$, $\lambda_0^2 = 0,0200$. — Wasser, tert. Amylalkohol, tert. Butylalkohol, Methylisobutylcarbinol $\alpha_0 = 0,2763$, $\lambda_0^2 = 0,0219$.

Für die opt.-akt. Alkohole: sek. Amyl-, sek. Hexyl-, sek. Heptyl-, sek. Octyl-, sek. Nonyl-, sek. Decyl-, sek. Undecyl-, sek. Dodecylalkohol $\alpha_0 = 0,2745$, $\lambda_0^2 = 0,0237$. — Allylalkohol (magn.), Phenyläthylcarbinol (opt.) $\alpha_0 = 0,2688$, $\lambda_0^2 = 0,0293$. — Isovaleriansäure (opt.) $\alpha_0 = 0,2607$, $\lambda_0^2 = 0,0375$. — Phenyläthylcarbinol (magn.), Phenylmethylcarbinol (magn. u. opt.) $\alpha_0 = 0,2553$, $\lambda_0^2 = 0,0429$. — Schwefelkohlenstoff (magn.) $\alpha_0 = 0,2499$, $\lambda_0^2 = 0,0483$. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1067 bis 1075. Juni.) FRANZ.

A. Afanassjew und D. Roschdestwenski, Die Woodsche Methode zur Auf-
findung von Gesetzmäßigkeiten in Spektren. Diese auf dem Auftreten einer bogen-
förmigen Interferenzerscheinung beruhende Methode wird am J_2 -Dampf von den
Vff. realisiert. (Physikal. Ztschr. 14. 780—83. 15/8. [11/6.]) BYK.

S. Valentiner, Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes. II.
Es wird nochmals betont, daß die Kritik GERLACHS (S. 217) an den Messungen
KURLBAUMS und des Vfs. unberechtigt ist. (Ann. der Physik [4] 41. 1056—58. 5/8.
[17/6.] Clausthal.) SACKUR.

F. Kurlbaum und S. Valentiner, Erwiderung an Herrn Gerlach auf die Ab-
handlung: „Zur Kritik der Strahlungsmessung II“. (Vgl. vorst. Ref.) Die kriti-
schen Einwände GERLACHS beruhen darauf, daß er schlecht abgeätzte Bolometer
untersucht hat. Der von GERLACH angegebene Wert für die Strahlungskonstante
besitzt nicht die Zuverlässigkeit, die ihm dieser Autor zuschreibt. (Ann. d. Physik
[4] 41. 1059—63. 5/8. [27/6.] Charlottenburg u. Clausthal.) SACKUR.

Georges Claude, Über die leichte Erzielung von Temperaturen bis zu -211°
durch Verwendung von flüssigem Stickstoff. Nach J. DUCLAUX kann man durch
Einleiten eines raschen Luftstromes in ein verflüssigtes Gas leicht eine Temp.
erreichen, welche etwa der Hälfte der absol. kritischen Temp. der Fl. entspricht.
Füllt man einen D'ARSONVAL-DEWARschen Kolben von 6 cm innerem Durchmesser
u. 30 cm Höhe mit fl. N, hängt in den Kolben eine vorher durch fl. N abgekühlte
Kupferrohrspirale von 6 mm innerem Durchmesser u. 12 Spiralen u. leitet durch
diese Spirale einen möglichst raschen H-Strom in den flüssigen N, so beobachtet
man, daß nach 2 Min. die Temp. auf -200° , nach 6 Min. auf -206° , nach 12 Min.
auf -210° gesunken ist. Mit -211° ist die unterste Grenze erreicht, das ist die
Temp., bei welcher der N langsam zu gefrieren beginnt. Man kann jetzt den

H-Ström abstellen, ohne daß die Temp. in den ersten 8 Min. steigt. Der Kolben ist mit einer Asbestscheibe bedeckt, die ein Loch von 1 cm Durchmesser besitzt. Verbraucht werden hierbei 0,6 cbm H u. 0,8 l N. Mit fl. O läßt sich unter den gleichen Bedingungen nur eine Temp. von -204° erreichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 277—79. [28/7.*])
DÜSTERBEHN.

O. W. Richardson, *Die Emission von Elektronen aus Wolfram bei hohen Temperaturen; ein experimenteller Beweis dafür, daß der elektrische Strom in Metallen von Elektronen transportiert wird.* (Vgl. S. 121.) Vf. beschreibt Verss. mit Wolframlampen, aus denen hervorgeht, daß die *Elektronenemission* aus heißem Wolfram nicht auf irgendwelche Rkk. zwischen dem erhitzten Wo-Draht und umgebenden Gasen oder Dämpfen zurückzuführen ist. Auch kommt für die Erklärung dieser Emission kein Prozeß in Betracht, bei dem ein Verbrauch des Wo stattfindet (abgesehen von dem Verlust, den der Draht durch Verdampfung von Wo erleidet). Es scheint vielmehr, daß die Elektronenemission überhaupt keinen chemischen, sondern einen rein physikalischen Vorgang darstellt (wobei natürlich die Möglichkeit einer Elektronenemission aus Metallen unter dem Einfluß chemischer Reagenzien unter anderen Bedingungen nicht ausgeschlossen ist). Die Elektronen entstehen weder aus dem Wolfram, noch aus dem umgebenden Gas, sondern sie fließen von äußeren Punkten des Stromkreises in das Wolframmetall hinein. (Philos. Magazine [6] 26. 345—50. August; Physikal. Ztschr. 14. 793—96. 1/9. [30/6.] Princeton. N. J. PALMER Phys. Lab.)
BUGGE.

H. Gaudechon, *Beziehung zwischen dem thermischen Effekt, welche das Eintauchen trockner, pulverförmiger Stoffe in Flüssigkeiten begleitet, und der Fähigkeit dieser letzteren, assoziierte Molekeln zu bilden.* Wenn man einen getrockneten und pulverisierten Stoff, der mit W. nicht reagiert, mit W. von derselben Temp. zusammenrührt, so entwickelt sich eine gewisse Wärmemenge, die um so größer ist, je feiner das Pulver ist. Die entwickelte Wärmemenge hängt außerdem von der Natur der Fl. ab. Um ein größeres Versuchsmaterial zu erlangen, wurden *amorphe Kieselsäure, natürliche Tonerde, pulverisierte und gebeutelte Zuckerkohle* und eine *Stärkeprobe* bei 100° getrocknet und bei $12-13^{\circ}$ mit verschiedenen Fl. zusammengebracht, worauf die entwickelte Wärmemenge calorimetrisch bestimmt wurde. In folgender Tabelle beziehen sich die g-Calorien auf ein Gramm Pulver.

Flüssigkeit	K	$\frac{L-M}{T}$	Ton- erde	Kiesel- säure	Stärke	Kohle
Wasser	0,89	26	12,6	15,3	20,4	3,9
Methylalkohol	0,93	25	11,0	15,3	5,6	11,5
Äthylalkohol	1,08	26,5	10,8	14,7	4,9	6,9
Propylalkohol	1,23	27,0	10,2	13,5	7,0	5,6
Amylalkohol	1,40	26,2	10,1	13,5	3,1	3,7
Benzylalkohol	1,40	26,2	9,3	13,5	4,2	3,7
Ameisensäure	0,90	15	12,0	14,5	8—10	ungef. 12
Essigsäure	0,90	15	9,3	13,5	3—4	6,0
Buttersäure	1,57	15	7,8	13,5	3—4	6,0
Aceton	1,57	21,4	8,0	13,5	2,0	3,6
Chloroform	1,57	20,9	9,0	8,0	2,0	2,3
Äthyläther	2,01	21,7	5,8	8,4	2,2	1,2
Benzol	2,10	21,0	5,8	8,1	1,2	4,2
Tetrachlorkohlenstoff	2,21	20,3	1,8	8,1	1,7	1,5
Schwefelkohlenstoff	2,04	20,2	1,7	3,6	0,5	4,0
Gesätt. KW-stoffe (C_8H_{12} , C_8H_{14})	2,04	20—20,5	1,2	3,1	0,3	0,4

In dieser Tabelle bedeutet K die Konstante der EÖTVÖS-RAMSAY-SHIELDSschen

Regel und $\frac{L \cdot M}{T}$ den Koeffizienten der PICTET-TROUTON'schen Regel. Die nach EÖTVÖS und TROUTON erfolgende Einteilung der Fl. in normale und anomale spiegelt sich auch in den Benetzungswärmen wider. Je anomaler eine Fl. ist, desto größer ist die Wärmeentw. Bei den normalen Fl. nähert sich die Benetzungswärme der Null.

In homologer Reihe wächst die *Neigung zur Assoziation* und damit die Größe der Benetzungswärme mit der Molekulargröße. Die Wärmeentw. selbst muß man wohl darauf zurückführen, daß sich die Fl. an der Oberfläche der Pulver polymerisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 209—11. [21/7.*]) MEYER.

F. Henning, *Berichtigungen zu der Arbeit: „Wasserstoff und Widerstandsthermometer zwischen 0 und -195°“*. (Ann. der Physik [4] 40. 635; C. 1913. I. 1856.) In der genannten Arbeit sind einige Druckfehler enthalten, die nunmehr korrigiert werden. (Ann. d. Physik [4] 41. 1064. 5/8. [14/6.] Physik.-techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Thomas Fred Eric Rhead und Richard Vernon Wheeler, *Der Vorgang der Verbrennung der Kohle: der Einfluß des Trocknens des Sauerstoffs*. Die Arbeit von ARMSTRONG u. COLGATE (S. 15) veranlaßte die nachträgliche Veröffentlichung von VESS., die mit lange über P_2O_5 getrockneter Luft angestellt wurden (vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 461; C. 1913. I. 2085), und praktisch dasselbe Resultat wie die mit nichtgetrockneter (über H_2SO_4 getrockneter) Luft ergaben. Mit getrockneter Luft erhält man auch bei 200° unter schnellem u. vollständigem Verbrauch des O kein CO, was insofern wichtig ist, als BAKER gezeigt hat, daß O und CO sich trocken nur langsam vereinigen. Nach BAKER wird ferner die Verbrennung der Kohle durch Feuchtigkeit beschleunigt; da aber die Komplexbildung nicht beeinflußt zu werden scheint, muß die Zers. desselben durch das Fehlen von Feuchtigkeit verhindert oder verzögert werden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1210—14. Juni. Eskmeals.) FRANZ.

F. A. Lindemann und F. Schwers, *Eine neue Methode zur Messung von wahren spezifischen Wärmen*. Die Methode von NERNST und EUCKEN (Ann. der Physik [4] 36. 395; C. 1911. II. 1718), bei welcher die Substanz selbst als Calorimeter dient, erfordert eine sehr genaue Kenntnis des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes des Heizdrahts. Vff. versuchen, diese Schwierigkeit durch eine direkte Temperaturbest. mittels eines H_2 -Thermometers zu umgehen. Doch ist die Methode nur selten anwendbar, weil die meisten in Betracht kommenden pulverförmigen Substanzen den H_2 bei tiefer Temp. zu stark adsorbieren. (Physikal. Ztschr. 14. 766—67. 15/8. [Mai.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

A. von Baalte, *Gefrierpunktsbestimmung*. Vf. schützt das Glasgefäß mit der Substanz durch eine mit vielen Löchern versehene zylindrische Metallhülse. (Chemisch Weekblad 10. 709. 9/8. Dordrecht.) LEIMBACH.

E. Abel, *Katalytische Studien. IV. H⁺-Ionenkatalyse und -autokatalyse der katalytisch abgelenkten Wasserstoffsuperoxydthiosulfatreaktion*. (Forts. von ABEL u. BAUM, Monatshefte f. Chemie 34. 425; C. 1913. I. 2086.) Die durch MoO_3 aus der Richtung gegen Tetrathionat in die Richtung gegen Sulfat abgelenkte Reaktion (vergl. Mitteilung III) wird durch H⁺-Ionen proportional ihrer Konzentration beschleunigt; der Beschleunigungskoeffizient bei 25° ist $(3,5 \cdot 10^2)$, wenn die Zeit in Minuten, die Konzentration in g-Formel-, bzw. g-Äquivalentgeww. $\frac{1}{2}H_2O_2$, $Na_2S_2O_3$

und MoO_3 ausgedrückt werden. Mithin ist die Geschwindigkeit der (reinen) Sulfatbildung in ihrer Abhängigkeit von sämtlichen sie beeinflussenden Faktoren gegeben durch die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = (1,5 \cdot 10^3 + 3,5 \cdot 10^7 [\text{H}^+]) [\text{MoO}_3] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3].$$

Da die Sulfatreaktion selbst H^+ -Ionen liefert, so wird die katalytische Wirksamkeit der H^+ -Ionen zu einer autokatalytischen. Bei Ggw. von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (zur Schaffung wohldefinierter H^+ -Ionenkonzentrationen) lautet mithin die Geschwindigkeitsgleichung bei (praktischem) Ausschluß der Tetrathionatbildung:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{dy}{dt} = \left\{ 1,5 \cdot 10^3 + 3,5 \cdot 10^7 \cdot k \frac{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) + y/4}{\alpha [(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}) - y/4]} \right\} [\text{MoO}_3] [\text{Na}_2\text{SO}_3] - y/8,$$

wenn die Größen in () die Anfangskonzentrationen, α den Dissoziationsgrad des Acetats und k die Dissoziationskonstante der Essigsäure ($1,8 \cdot 10^{-6}$) bedeuten. Die durch Integration dieser Gleichung erhaltene Beziehung für die Kinetik der Sulfatbildung konnte Vf. durch Verss. befriedigend bestätigen.

Waltet die Sulfatbildung nicht so weitgehend vor, daß die Tetrathionatbildung daneben praktisch vernachlässigt werden kann, so superponiert sich über die H^+ -Ionen liefernde Rolle der ersteren die H^+ -Ionen verbrauchende der letzteren, und der Effekt der begleitenden Tetrathionatreaktion ist eine Verzögerung der autokatalytischen Wrkg. der H^+ -Ionen, die sogar zu einem Zeichenwechsel der Autokatalyse führen kann.

Weiter erörtert Vf. hinsichtlich des Mechanismus der H^+ -Ionenkatalyse einzelne Möglichkeiten. Vielleicht kommt die Katalyse durch eine Oxydationsreaktion zustande, die zwischen dem ersten Dissoziationsprod. (etwa HMoO_6') einer intermediär entstehenden und weitgehend dissoziierten Permolybdänsäure und Thiosulfat vor sich geht, und die der zeitlich maßgebenden zwischen dem Permolybdänsäureanion (etwa MoO_6'') und Thiosulfat verlaufenden Stufe der unbeschleunigten Sulfatreaktion parallel ist.

Anhang. Eine gemeinsam mit G. Baum durchgeführte Versuchsreihe ergab einen etwas höheren Beschleunigungskoeffizienten für die H^+ -Ionen, nämlich ($5,8 \cdot 10^7$), ohne daß es gelang, über die Ursache dieser Diskrepanz Aufschluß zu erhalten. Es liegt vielleicht ein unbekannter Katalysator vor, der die beschleunigende Wrkg. der H^+ -Ionen scheinbar vergrößerte. (Monatshefte f. Chemie 34. 821—81. 30/6. [20/2.*])

GROSCHUFF.

H. Stafford Hatfield, *Ein Fall von Eisen-Lichtkatalyse*. Bei der Unters. seiner Quecksilbervolumvoltmeter (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 728; C. 1909. II. 1405), die mit einer Lsg. von HgJ_2 u. KJ gefüllt werden, hat der Vf. beobachtet, daß die Auflösung von Hg in diesen Lsgg. bei Ggw. von Luft durch Bestrahlung mit Sonnenlicht wesentlich beschleunigt wird. Diese katalytische Lichtwrkg. tritt jedoch nur ein, wenn Spuren von Eisensalzen zugegen sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 617. 15/8. [21/6.])

SACKUR.

Ernst Wagner, *Zur Demonstration der Polarisation der Röntgenstrahlen*. Ausbildung der Verss. von BARKLA und HAGA (Ann. der Physik [4] 23. 439; C. 1907. II. 662) als Vorlesungsexperiment. (Physikal. Ztschr. 14. 787—88. 15/8. [27/6.] München. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

Anorganische Chemie.

J. Stark, *Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen*. Notiz zu einer Mitteilung des Herrn Wilsar. (Vgl. H. WILSAR, Physikal. Ztschr. 14. 303; C. 1913. I. 1655.) Daß WILSAR nicht wie STARK den Dopplereffekt an den Serienlinien des O_2 nachweisen konnte, liegt an seinen Versuchsbedingungen, insbesondere an der ungenügenden Dispersion. (Physikal. Ztschr. 14. 779—80. 15/8. [15/6.] Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, *Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen*. Vf. werden durch ihre Verss. zur Annahme von vier verschiedenen Linienspektren des O_2 geführt. Eines derselben wird vermutlich durch positiv einwertige O_2 -Moleküle erzeugt. (Physikal. Ztschr. 14. 770—79. 15/8. [15/6.] Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Walther Sorkau, *Zur Turbulenzreibung des Wassers*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 147; C. 1913. I. 1256.) Vf. hat für W. zwei bisher an dieser Substanz noch nicht aufgefundene Strömungszustände, die sogenannte HAGENSche Turbulenz und den reibungslosen Durchfluß, realisiert. Gegenüber SCHAEFER und FRANKENBERG (Physikal. Ztschr. 14. 89; C. 1913. I. 982) hält Vf. seine Berechnungsweise seiner Verss. aufrecht. (Physikal. Ztschr. 14. 759—66. 15/8. [14/5.] Buenos Aires. Chem. Abteilung am Instituto Nacional del Profesorado Secundario.) BYK.

H. Giran, *Untersuchungen über Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid*. Es werden die Versuche von PICKERING (Journ. Chem. Soc. London 57. 338) über die Kurven der beginnenden *Erstarrung von Gemischen von Wasser und Schwefelsäure* teils wiederholt, teils erweitert, und die Kurven für die Gehalte zwischen 68—76% H_2SO_4 bestimmt. In diesem Intervall krystallisieren die Mischungen nur außerordentlich schwer, nur bei lange dauerndem und energischem Schütteln. Die Kurve zeigt durch ein Maximum die Existenz des *Hydrats* $H_2SO_4 + 2H_2O$, d. i. des normalen Hydrats $S(OH)_6$, an, welches bei $-36,7^\circ$ schmilzt, und zwei Eutektika mit 67,5 u. 75% H_2SO_4 , welche bei -46 , bzw. -41° schm. Im übrigen wurden die Resultate von PICKERING (B. von Hydraten $H_2SO_4 + H_2O$ mit F. $+9,1^\circ$ und $H_2SO_4 + 4H_2O$ mit F. $-24,5^\circ$; eutektische Punkte mit 38 und 49% H_2SO_4 und den FF. -72° und -28°) bestätigt. — Die Liquiduskurve von höher konz. Lsgg. als H_2SO_4 , betrachtet als *Gemische von Wasser und Schwefelsäureanhydrid*, zeigt nur ein Maximum bei $+35^\circ$, welches von Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, geliefert wird. Die Kurve zeigt außerdem eine Richtungsänderung bei $+26^\circ$ und der Zus. 94,7% SO_3 , welche die des Hydrats $H_2S_4O_{13}$ von WEBER ist, außerdem zwei eutektische Punkte mit 85,2 und 93% SO_3 (F. $-9,5^\circ$ und $+4,0^\circ$); das Eutektikum mit 93% SO_3 zeigt genau die Zus., welche dem Hydrat $H_2S_2O_{10}$ entsprechen würde. Dann verläuft der letzte Teil der Kurve geradlinig bis zum Endpunkt $+30^\circ$, welcher reinem SO_3 entspricht. Der geradlinige Teil würde Gemischen von W. mit $SO_3\beta$, der F. $+30^\circ$ ebenfalls $SO_3\beta$ entsprechen. — Die beim Schmelzen von $SO_3\beta$ auftretende gelatinöse, amorphe, schwerer schmelzbare M. hält der Vf. für einen *dritten allotropen Zustand des SO_3* ; dieser verflüssigt sich vollständig erst, wenn die Temp. 2—3 Stdn. lang auf mindestens $80-90^\circ$ gehalten wird. Das β -Anhydrid scheint demnach aus krystallisiertem Anhydrid zu bestehen, welches gemischt ist mit amorpher Form, deren Anteil um so größer, je älter das Material ist. Daher rührt das schwierigere Schmelzen des längere Zeit aufbewahrten Anhydrids. Beim Schmelzen werden zuerst offensichtlich fl. Tropfen des krystalli-

sierten Anhydrids von der amorphen Varietät absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 221—23. [21/7.*].) BLOCH.

J. Clarens, *Über die spontane Umwandlung der Hypochlorite in Chlorate und der Hypobromite in Bromate*. (Forts. von S. 658.) I. Hypochlorite. In den technischen Hypochloritlsgg., welche sich fortschreitend in Chlorat verwandeln, läßt sich die Ggw. von Chlorit nicht nachweisen. Versetzt man derartige Lsgg. mit Chlorit, so beobachtet man bei stark alkal. Fl., ein Fall, der bei den technischen Lsgg. zutrifft, ein fortschreitendes Verschwinden des Chlorits, während sich der Gehalt an Hypochlorit nicht verändert. Die Chloritmenge, welche unter diesen Bedingungen erhalten bleibt, ist nur bei hypochloritarmen Lsgg. nennenswert. Ist die Alkalinität der Fl. eine geringe, so wird das Chlorit gleichfalls zers., aber unter gleichzeitigem Verschwinden von unterchloriger S., deren Menge mit der Alkalinität der Lsg. u. dem Mengenverhältnis zwischen unterchloriger S. u. Chlorit schwankt. Dagegen läßt sich in alten technischen Hypochloritlsgg., die fast völlig in Chlorat übergegangen sind, Chlorit in beträchtlicher Menge nachweisen. Ebenso konnte bei der Einw. von geringen Mengen Chlor auf Alkalilaugen festgestellt werden, daß das Chlorit das erste Umwandlungsprod. des Hypochlorits ist.

II. Hypobromite. In den Hypobromitlsgg. ist die Ggw. von Bromit vor derjenigen von Bromat nachweisbar. Die B. des Bromits geht in folgendem Sinne: $2\text{KOB}r = \text{KBr} + \text{KBrO}_2$, vor sich. Sobald aber Bromit in der Fl. vorhanden ist, kann es durch das Hypobromit im Sinne der Gleichung:



zu Bromat oxydiert werden, oder aber es verwandelt sich ohne Mitwirkung von Hypobromit nach folgender Gleichung: $3\text{KBrO}_2 = \text{KBr} + 2\text{KBrO}_3$, in Bromat. Diese letztere Art der Umwandlung ist analog derjenigen des Chlorits, welches genügend stark alkal. Hypochloritlsgg. zugesetzt worden ist.

Verfolgt man mit Hilfe der l. c. erwähnten Bestimmungsmethode die in Lsgg. von verschiedener Konzentration enthaltenen Hypobromit- und Bromitmengen als Funktion der Zeit, so beobachtet man, daß die Hypobromitmenge konstant mit einer Schnelligkeit abnimmt, die von der Temp. und der Konzentration der Lsgg. abhängt, während die Bromitmenge zuerst wächst, um nach Erreichung eines Maximums gleichfalls abzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 216—19. [21/7.*].) DÜSTERBEHN.

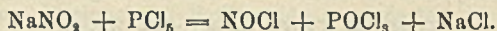
B. Cinsa und **A. Terni**, *Über eine Reaktion der Jodionen*. Löst man Mercurinitrat in überschüssigem Ammoniak, so erhält man auf Zusatz von W., Chloriden, Bromiden u. Jodiden Ndd., welche aus den entsprechenden Nitraten oder Halogeniden des Mercuriammoniums für sich oder in Verb. mit den entsprechenden Ammoniumsalzen bestehen. W. fällt aus der Lsg. die Verb. Hg_2NNO_2 von PESCI (Gazz. chim. ital. 20. 489); Ammoniumchlorid das sogen. weiße, schmelzbare Präcipitat, $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$; NH_4Br ebenfalls einen weißen Nd., Hg_2NBr , der aber leicht unter geringer Zers. in einen gelben übergehen kann; bei größerer Verd. kann der gelbe Nd. auch direkt erhalten werden. Die durch ein l. Jodid entstehende rotbraune Fällung ist sehr charakteristisch und kann zum analytischen Nachweis des Jodions benutzt werden. Dabei ist die Rk. sehr empfindlich, empfindlicher als alle bisher bekannten Rkk., u. fast so empfindlich wie die NESZLERSCHE Rk. auf Ammoniak. Die Rk. wird durch die Anwesenheit der anderen Halogene nicht beeinträchtigt. Chloride können in beliebigen Mengen vorhanden sein. Ist die Quantität KJ nicht zu klein (mehr als 0,0005 g), so schadet auch eine größere Menge KBr (mehr wie 1%) nichts. Bei Quantitäten unter 0,0005 g KJ erhält man

bei Anwesenheit von mehr als 1% KBr einen weißen Nd., der beim Erhitzen zuerst hellgelb, dann gelbrot wird. Der bei gleicher KJ-Menge in Ggw. von weniger als 1% KBr entstehende weiße oder hellgelbe Nd. wird beim Erhitzen rotgelb. Die Rk. ist so empfindlich, daß sich noch 0,000025 g KJ mit Sicherheit nachweisen lassen. (Gazz. chim. ital. 43. II. 86—90. 15/7. [19/4.] Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Kgl. Univ. u. Ingenieurschule.) CZENSNY.

Gordon Sharp, *Historisches über Jod, die Jodide und Jodoform*. Ein Sammelreferat über die Entdeckung u. Gewinnung des Jods, seine Reinigung, Herst. der Jodide und des Jodoforms, ihre pharmakologische Wrkg. und therapeutische Anwendung. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 98—100. 26/7. Edinburgh.) GRIMME.

W. Plotnikow und W. Rokotjan, *Das Leitvermögen der Lösungen von Jod in Brom*. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 365—70. — C. 1913. I. 1809.) FISCHER.

William A. Noyes, *Ein Versuch Nitro-Stickstoffchlorid, ein Elektromeres des Ammono-Stickstofftrichlorid, darzustellen*. Mit allerdings nur sehr geringer Ausbeute, 0,12—0,22 mg-Mol. in ca. 70 ccm Reaktionsprod., erhält man Stickstofftrichlorid, wenn man ein Gemisch von Nitrosylchlorid und PCl_5 durch eine auf 1000—1100° erhitze Porzellanröhre leitet: $\text{NOCl} + \text{PCl}_5 = \text{NCl}_3 + \text{POCl}_3$. Zur Gewinnung des Gemisches von NOCl und PCl_5 erhitzt man 1 Mol. NaNO_2 mit 2 Mol. PCl_5 . NaNO_2 und PCl_5 reagieren dabei nach der Gleichung:



Die Einzelheiten der Darst. werden ausführlich mitgeteilt. Vf. sieht Anzeichen dafür, daß in dieser von ihm Nitro-Stickstofftrichlorid genannten Verb. NCl_3 umgekehrt wie im Ammono-Stickstofftrichlorid, das N-Atom positiv ist und die Cl-Atome negativ. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 767—75. Juni. [24/4.] Urbana. Ill. Lab. of Physical Chem. of the Univ. of Illinois.) LEIMBACH.

B. L. Vanzetti, *Über das Produkt der elektrolytischen Zerstäubung der Kohleanode und die Existenz von kolloidem Kohlenstoff*. Die Anwendung von Kohle als Anode in den elektrolytischen Zellen verursacht bekanntlich eine Verschwärzung der anodischen Fl., während die Anode selbst sich mehr oder weniger rasch zersetzt und als schwarzes Pulver zu Boden sinkt. Zur genaueren Unters. desjenigen Teiles des Spaltungsprod., der wss., bezw. alkalische Lsgg. liefert u. mit verd. S. gefällt werden kann (*Mellogen*), zerlegte Vf. *Bogenlampenkohle*, die vorher im Cl-Strom oberhalb 1000° geglüht worden war, in verd. H_2SO_4 unter einer maximalen Stromdichte von 4 Amp. qdm. Das aus schwarzem Pulver bestehende Zers.-Prod. wurde mit alkalischer Lsg. extrahiert; aus der Lsg. wurde durch Zusatz von HCl eine schwarze Substanz ausgeflockt, die nach Entfernung des Elektrolyten (durch Dialyse) von selbst in reinem W. Suspensionen bildet. Nach Austrocknung kommen schwarze, glänzende Massen mit muschelartigem Bruch zum Vorschein. Zwischen Pt-Elektroden wandert die Suspension zur Anode, zeigt also die Eigenschaft eines negativen Kolloids. Die direkte Prüfung des trockenen Prod., seine Bildungsweise und seine Zers. beim Erwärmen lassen auf amorphe, äußerst fein verteilte Kohle schließen, die als Adsorptionsprod. H_2O , CO_2 u. CO festgehalten hat. Zugunsten dieser Annahme spricht auch, daß in den einer verschiedenen Behandlung unterworfenen Prodd. nicht dasselbe Verhältnis zwischen den durch Erwärmung in Freiheit gesetzten Gasen herrscht. Andererseits besitzt die Substanz aber gewisse Eigenschaften, die an das Verhalten einiger Humussäuren erinnern (so reduziert sie z. B. alkalische Goldchloridlsgg.). Die Frage nach dem eigentlichen Charakter

des Mellogens muß daher noch als offen bezeichnet werden. Ein schon begonnener direkter Vergleich des Zers.-Prod. der Kohleanode mit einigen Humuskörpern soll entscheiden, ob die beobachtete Ähnlichkeit beider Substanzen nur äußerlich, oder ob sie wesentlich ist. (Kolloid-Zeitschrift 13. 6—9. Juli. [Mai.] Padua. Univ. Inst. f. allgem. Chemie.)

BUGGE.

Raphael Ed. Liesegang, *Kieselsäureniederschläge aus Wasserglas*. Studien über die Fällung der Kieselsäure und von Silicaten aus Wasserglas können vielleicht Keime für einen neuen Zweig der Silicatechnik (Hydrokeramik“) ergeben, welcher nach Art der B. des Achats und der Diatomeenschalen auf wss. Wege und in der Kälte keramische Gegenstände herstellt, wenn auch zunächst erst die allereinfachsten Vorgänge der B. von Nd. aus Wasserglas klarzulegen sind. — Beim Übereinanderschichten von Wasserglas mit Salzsäure sind drei Arten des Reaktionsverlaufes möglich. 1. Es bildet sich an der Grenzfläche eine feste Membran, welche langsam nach unten zu dicker wird (bei 15%ig. HCl). 2. Es bildet sich an der Grenzfläche eine gallertartige Schicht, welche nach oben dicker wird (bei 2%ig. HCl). 3. Es bildet sich außer an der Grenzfläche allmählich an der ganzen Gefäßwand entlang eine dünne Kieselsäuremembran, welche weiterhin allmählich dicker wird (bei 20%ig. Eisenchloridlsg.; in Rk. tritt hier ebenfalls HCl, welche immer von neuem hydrolytisch abgespalten wird; das Eisenhydroxyd lagert sich größtenteils außerhalb der Membran ab und kann durch Abspülen und Nachbehandeln mit verd. HCl entfernt werden). — Weiter erörtert Vf. die Unterschiede im Wassergehalt der verschiedenen Kieselsäureniederschläge, die Übertragung der Lehren von PRINGSHEIM (Jahrb. wiss. Botanik 28. 1 [1895]) auf die Kieselsäuremembran und die Dynamik der „Silicatgewächse“, welche sich nach dem Einwerfen von Stücken eines lösl. Schwermetallsalzes in Wasserglas bilden. (Silicat-Zeitschrift 1. 125—29. Juli; Sep. vom Vf. Frankfurt a. M. Mineralog. Abt. des SENCKENBERG-Museums.)

GROSCHUFF.

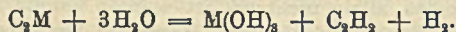
Bernard Mouat Jones und Papatlal Govindlal Shah, *Die spontane Krystallisation von Lösungen des Kaliumchlorids, -bromids und -jodids*. YOUNGS (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 148; C. 1911. I. 1397) Erklärung der Überlöslichkeitskurven (Journ. Chem. Soc. London 93. 1739; C. 1908. II. 1982) ist nicht erschöpfend, da die regelmäßige Lage dieser Kurven zu den Löslichkeitskurven durch die Stärke des mechanischen Stoßes allein nicht erklärt werden kann. Daß noch andere als rein mechanische Faktoren mitwirken (vgl. HARTLEY, THOMAS, Journ. Chem. Soc. London 89. 1031; C. 1906. II. 954), folgt auch daraus, daß bei positivem Löslichkeitstemperaturkoeffizienten die Überlöslichkeitskurve sich bei hohen Temp. und Konzentrationen von der Löslichkeitskurve entfernt, bei negativem Koeffizienten und hohen Temp. der Löslichkeitskurve zuwendet. Wenn man nun auch keine spez. metastabile Region annimmt, so zeigt die Überlöslichkeitskurve doch eine ziemlich plötzliche Änderung der Eigenschaften der Lsg. an. — Die Überlöslichkeitskurve des Kaliumchlorids läuft im Abstände von 10° der Löslichkeitskurve nahezu parallel; auch die Abscheidung von Eis aus den Lsgg. folgt einer deutlichen Überlöslichkeitskurve, der hyperektische Punkt liegt bei $-15,7^{\circ}$, bei dem sich aus einer Lsg. von 25,51 g KCl in 100 g W. gleichzeitig Salz u. W. abscheiden. Beim Kaliumbromid beträgt der Abstand der beiden fast parallelen Kurven ca. 12° ; der hyperektische Punkt liegt bei ca. -18° , die Lsg. enthält dann 49 g KBr in 100 g W. Die metastabile Region des Kaliumjodids umfaßt nur 3° ; der hyperektische Punkt liegt bei ca. -22° , die Lsg. enthält dann 108,5 g Salz in 100 g W. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1043—52. Juni. Lahore, India. The Imperial College of Science and Technologie.)

FRANZ.

P. Fedotiew, *Zur Theorie der Kaustizierung von Alkalicarbonatlösungen*. Bei der Durchführung der *Kaustizierungsreaktion* $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ im Großbetriebe ist sehr wichtig, mit möglichst konz. Lsgg. zu arbeiten, um die Kosten für das Heizmaterial beim Eindampfen zu sparen. Andererseits aber ist ebenso wichtig, die Rk. möglichst vollständig nach rechts verlaufen zu lassen. Diese beiden Bedingungen sind aber erfahrungsgemäß nicht ganz vereinbar. Um die hier vorliegenden Verhältnisse aufzuklären, untersuchte Vf. die Gleichgewichtsverhältnisse dieser Rk. graphisch unter Zugrundelegung der Bestst. von WEGSCHEIDER und WALTER (Monatshefte f. Chemie 28. 633; C. 1907. II. 775), sowie derjenigen von LUNGE und SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3288 [1885]). Bei der Kaustizierungsreaktion sind sämtliche Lsgg. wie bei anderen analogen Fällen durch die Konzentration zweier Komponenten der fl. Phase bestimmt; sämtliche Gleichgewichtsbedingungen lassen sich daher mit Hilfe von Koordinaten in einer Ebene graphisch darstellen. Als Ordinaten trägt Vf. die Konzentrationen von NaOH in Grammolekülen im Liter, als Abszissen die Konzentrationen von Na_2CO_3 in Grammäquivalenten im Liter auf. Es ergab sich, daß das Ende der GULDBERG-WAAGESchen Kurve für die Temp. 80° auf der Geraden gleicher ΣNa -Konzentration, die 5,3 Äquivalent ΣNa entspricht, zu liegen kommt. Dieser Punkt bestimmt ein monovariantes System mit der festen Phase $\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{CaCO}_3$ und $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Zus. der entsprechenden Lsg. ist: $\Sigma\text{OH} = 4,3$ und $\Sigma\text{CO}_3 = 0,5$ Grammoleküle im Liter. Für die Feststellung der Richtung der Kurve, welche die Lsgg. mit der festen Phase $\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ charakterisiert und die Stabilitätsgebiete von Kalk und *Pirssonit* abgrenzt, liegen zurzeit keine experimentellen Angaben vor. Bei der Kaustizierung von Lsgg., deren Konzentration 18–19° Bé. beträgt, bei der in der Technik üblichen Temp. 100° bildet sich kein Doppelsalz (es tritt somit kein Verlust an Na_2CO_3 ein) selbst dann, wenn die Laugen während des Absetzens und der Filtration sich stark abkühlen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 341–52. 29/8. [Februar.] St. Petersburg. Polytechn. Inst.)

FISCHER.

A. Damiens, *Untersuchung der Einwirkung des Wassers auf die Carbide der seltenen Erden*. (Vgl. LEBEAU und DAMIENS, S. 661.) Die nach den Angaben von MOISSAN dargestellten Carbide des Ce, La, Nd, Pr und Sa entsprachen der Formel C_2M . Ihre Zers. verlief im Sinne der Gleichung:



Außer den Hydraten und gasförmigen Prodd. entstanden stets auch fl. KW-stoffe. Bemerkenswert und neu ist die Abwesenheit von Methan einerseits u. die Ggw. von Homologen andererseits. Die Acetylen-KW-stoffe enthielten außer Acetylen auch Allylen und Dämpfe höherer Homologen. Das untersuchte *Ceriumcarbid* (1, 2, 3) enthielt 1%, das *Lanthancarbid* (4) 2,73%, das *Neodymcarbid* (5) 2,23%, das *Praseodymcarbid* (6) 1,61%, das *Samariumcarbid* (7., 8.) 0,49, bezw.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Volumen pro g	121,01	124,60	103,20	114,55	102,50	83,50	70,43	104,75
H	13,40	14,64	1,88	10,02	12,61	6,79	5,07	4,82
Acetylen-KW-stoffe	68,00	68,56	94,38	67,19	67,82	72,16	71,12	72,04
Äthylen	5,91	5,62	1,82	6,74	7,61	8,18	7,92	9,19
Propylen u. Homologe	2,55	1,71	0,37	1,98	1,28	1,22	2,32	2,50
Äthan	8,87	8,15	} 1,55	12,48	8,41	10,68	12,19	} 11,45
Propan	0,96	1,00		1,36	1,79	0,75	1,28	
Butan	0,31	0,32		0,23	0,48	0,22	0,10	

2,51% Graphit. Bei 2. wurde das Carbid durch HCl, bei 3. durch HCl + FeCl₃ zers. Die Reaktionsdauer betrug bei 1., 2., 3., 4. und 8. je 10 Min., bei 5. und 6. je zwei, bei 7. drei Tage. Die Analyse der gasförmigen Prodd. hatte das in der Tabelle angegebene Ergebnis.

Die Verwendung von FeCl₃ bei der Zers. der Carbide ermöglicht die Gewinnung nahezu reiner Acetylen-KW-stoffe, wenn man die Rk. sich selbst überläßt, bezw. völlig reiner Acetylen-KW-stoffe, wenn man die Rk. mäßigt. In diesem Falle wird der zunächst entstehende H zur Reduktion des Ferrisalzes, in den anderen Fällen (bei Abwesenheit von FeCl₃) zum Teil zur Reduktion der Acetylen-KW-stoffe zu Äthylen- u. gesättigten KW-stoffen verbraucht. Die gleichzeitig entstehenden fl. KW-stoffe binden sehr leicht O. — Die sich bei der Zers. der Carbide bildenden Oxyde sind Sesquioxydhydrate. Das *Cersesquioxydhydrat* ist selbst nach dem Trocknen bei Luftabschluß weiß; es fihrt sehr rasch O unter B. von Cerhydrat. Das *Neodymsesquioxydhydrat*, Nd(OH)₃, ist grauviolett, das *Praseodymsesquioxydhydrat* blaßgrün, das *Samariumsesquioxydhydrat* weiß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 214—16. [21/7.*]) DÜSTERBEHN.

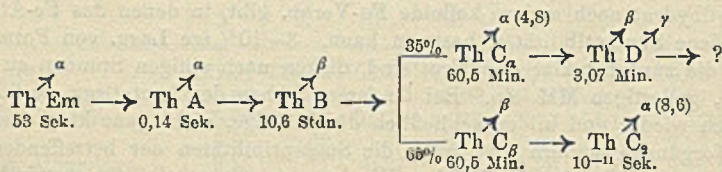
W. Hagen, *Beiträge zur magnetischen Untersuchung einiger Verbindungen des Eisens*. Vf. berichtet über Unterss., die nach der von WIEDEMANN ausgearbeiteten Methode (vgl. G. WIEDEMANN, Dekanatschrift, Leipzig 1878) mit organischen Eisensalzen angestellt wurden; ferner wurde die Umsetzung zwischen Eisenchlorid- und Natriumsilicatlgg. studiert. Für das Verhältnis der magnetischen Suszeptibilität organischer Eisensalze zu derjenigen von trockenem, sublimiertem *Eisenchlorid* ergaben sich folgende Werte: FeCl₃ 1,000, Fe₂O₃ 0,116, *Eisenformiat* 0,784, *Eisenacetat* 0,553, *Eisenacetat (basisch)* 0,540, *Eisenvalerianat* 0,459, *Eisenlactat* 0,810, *Eisenmalat* 0,675, *Eisentartrat* 0,634, *Eisencitrat* 0,493, *Eisensaccharat* 1,010 (die Zahlen beziehen sich auf gleiche Mengen Eisen in den festen, reinen Salzen). Die Präparate selbst enthielten meist überschüssiges Fe(OH)₃, dessen Suszeptibilität bei den Berechnungen gleich der des kolloiden Eisenoxydhydrats gesetzt wurde; für letzteres war durch Bestst. mit möglichst weit dialysierten Lsgg. im Verhältnis zu einer stark sauren unhydrolysierten FeCl₃-Lsg. der Wert 0,178 gefunden worden. Für die oben angeführten organischen Eisensalze gleicher Oxydationsstufe ist also keine Übereinstimmung in den Suszeptibilitäten vorhanden, wie (nach WIEDEMANN) für die anorganischen Salze. Messungen an wss. Lsgg. der organischen Salze ergaben, daß diese zum Teil bedeutend hydrolysiert sind: am stärksten das Formiat, Malat u. Citrat so gut wie gar nicht. Beim *Saccharat* ist der Magnetismus der Lsg. niedriger, als der des festen Salzes; dies deutet an, daß in der Lsg. ein hydrolytischer Prozeß eingetreten sein muß. Das Saccharat ist daher wohl als feste Verb. anzusehen und nicht als bloße Anlagerung von kolloidem Fe(OH)₃ an Rohrzucker. Konzentrationsänderungen von nicht zu großem Betrage scheinen keinen merklichen Einfluß auf den Grad der Hydrolyse auszuüben. Da aus Dialysationsverss. hervorgeht, daß in den Lsgg. des Acetats u. Formiats das Eisen vollständig kolloid ist, folgt aus den Suszeptibilitäten dieser Lsgg., daß es außer dem kolloiden Eisenoxydhydrat noch andere kolloide Fe-Verbb. gibt, in denen das Fe-Atom sehr verschiedene Suszeptibilitäten besitzen kann. 3—10%ige Lsgg. von Formiat und Acetat, die zunächst klar dunkelrot sind, dicken nach einigen Stunden zu dunkelbraunen, gallertigen MM. ein. Bei längerem Stehen der Acetatlgg. zerfließen sie allmählich wieder und bilden schließlich dünnflüssige, nicht ganz klare Lsgg. Bei diesen Vorgängen ändern sich auch die Suszeptibilitäten der betreffenden Lsgg., indem mit der Zeit ein allmähliches Wachsen der Suszeptibilität stattfindet. Die elektrische Leitfähigkeit der Acetatlgg. erfährt eine Abnahme. Diese Änderungen der Suszeptibilität und der Leitfähigkeit machen es wahrscheinlich, daß die beob-

achteten Zustandsänderungen nicht gewöhnliche Koagulationen bloß physikalischer Natur sind, sondern daß dabei chemische Prozesse vor sich gehen, deren Ergebnisse Verbb. des Fe von größerer Suszeptibilität sind. Die Lsgg. des Saccharats zeigen ebenfalls Änderungen der Suszeptibilität mit der Zeit; während der ersten 7 Tage sinkt die Suszeptibilität bei einer 100%_{ig.} Lsg. um ca. 25%, bei einer 25%_{ig.} Lsg. um ca. 15%. Bei Erwärmung zeigen alle untersuchten Salze in festem wie in gel. Zustande eine nahezu übereinstimmende Abnahme der Suszeptibilität. In den Lsgg. schreitet dabei die Hydrolyse merklich fort.

Der Einfluß einiger organischer, undissoziierter Substanzen auf die Hydrolyse von Eisenchloridlsgg. wurde in der Weise verfolgt, daß eine gesättigte FeCl₃-Lsg. mit ebensolchen Lsgg. der betreffenden organischen Substanzen verd. und für die so hergestellten verschiedenen Konzentrationen die Magnetisierung gleicher Mengen Fe bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß bei Verdünnung der FeCl₃-Lsg. mit W. die Hydrolyse mit abnehmender Konzentration linear zunimmt. *Rohrzuckerlsg.* und *Glycerin* verstärken die Hydrolyse, *Dextrose-* und *Lävuloselsgg.* drängen dieselbe wesentlich zurück.

Unterss. der Umsetzungen zwischen FeCl₃- u. Na₂SiO₃-Lsgg. ergaben dieselben Resultate, wie sie von JORDIS beobachtet worden sind (vgl. Ztschr. f. prakt. Ch. 81. 289; C. 1910. I. 1576). Das Ergebnis der Rkk. ist in hohem Maße von der Menge der in Wrkg. tretenden Komponenten, außerdem von dem Grade der Hydrolyse der Lsgg. abhängig. Die Suszeptibilität des Fe-Atoms im Gemisch ist in allen Fällen verschieden, stets aber größer als die des Fe im kolloiden Oxydhydrat und kleiner als in den gewöhnlichen anorganischen Fe-Salzen. Auch wenn alles Fe in den Nd. geht, hängt seine Suszeptibilität von der jeweils vorhandenen Na₂SiO₃-Menge ab. Es handelt sich also bei diesen Umsetzungen nicht um Anlagerungs- oder Adsorptionsercheinungen, sondern um die B. von verschiedenen, allerdings nicht sehr beständigen chemischen Verbb. mit ungleichen magnetischen Eigenschaften. — Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß man oft zur Unters. der natürlich vorkommenden Fe-Verbb. ihr magnetisches Verhalten in Betracht ziehen kann. Der große Unterschied in den Suszeptibilitäten des Fe-Atoms in den gewöhnlichen anorganischen Salzen u. im kolloiden Oxydhydrat läßt leicht erkennen, in welcher Form das Fe in den betreffenden Mineral vorliegt. Aus Messungen der Suszeptibilität eines 13,6% Fe enthaltenden *Bauxits* im Vergleich zu Fe₂O₃ ergab sich z. B., daß die Suszeptibilität des Fe im Bauxit 257-mal so groß ist als im FeCl₃. Dieser Wert spricht zuungunsten der Annahme, daß das Fe im Bauxit in kolloider Form enthalten ist; es ist vielmehr anzunehmen, daß es vielleicht zum Teil als *Magneisenstein* vorliegt, der die einzige Eisenoxydverb. ist, die eine so große Suszeptibilität haben kann. (Kolloid-Zeitschrift 13. 4—6. Juli. Kiel.) BUGGE.

E. Marsden und B. H. Wilson, *Einige Versuche mit dem aktiven Thoriumniederschlag*. Nach MARSDEN u. DARWIN (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, 87. 17; C. 1912. II. 1097) erfolgt die Umwandlung des aktiven *Thoriumniederschlags* in folgender Weise:



LISE MEITNER kam demgegenüber zu dem Resultat, daß der Teil des Th C (Th C_α), der das γ -Strahlenprod. Th D erzeugt, isoliert u. von den übrigen Prodd.

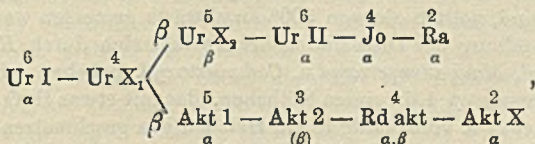
getrennt werden kann (vgl. Physikal. Ztschr. 13. 623; C. 1912. II. 904). Die Perioden von C_α und C_β , bezw. von den diesen Substanzen entsprechenden Elementen sind, wie neue Verss. der Vf. zeigen, gleich (mögliche Differenz: 1 auf 570). Diese Übereinstimmung der Perioden spricht gegen die MEITNERSche Hypothese, daß beide Körper als verschiedene Elemente eine voneinander unabhängige Existenz haben. Da auch andere Versuchsergebnisse nicht mit dieser Annahme in Einklang zu bringen sind, ist es wahrscheinlicher, daß dasselbe Atom Th C einen Zerfall in zwei Richtungen erleidet, wie es das oben angeführte Schema andeutet. Bei den Verss. über die Entstehung von Th D aus Th B wurde festgestellt, daß Th B weiche γ -Strahlen emittiert, die in bezug auf das Durchdringungsvermögen den γ -Strahlen des Ra B sehr ähneln. Ferner wurde ermittelt, daß Th C keine bemerkenswerte Menge γ -Strahlen aussendet, die durch 1,6 mm Blei hindurchgehen. (Philos. Magazine [6] 26. 354—61. August.)

BUGGE.

Fritz Paneth, *Über kolloidale Lösungen radioaktiver Substanzen.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 34. 401; C. 1913. I. 1498.) Wie der Vf. gezeigt hat, kann man Polonium im Radioblei dadurch konzentrieren, daß man eine annähernd gesättigte Lsg. von Radioblenitrat in einem Schlauch aus Pergamentpapier gegen Wasser dialysieren läßt, wobei Radium E und Polonium sich in der inneren Lsg. stark anreichern. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob Po und Ra E in kolloidaler Form in Lsg. sind und deshalb keine Dialysierfähigkeit besitzen. Es zeigte sich, daß sowohl Ra E wie Po die Fähigkeit erlangen, Pergamentpapier zu durchdringen, wenn man die Dialyse in verd. HNO_3 statt in W. vor sich gehen läßt. Das eingangs erwähnte Dialysierverf. ist daher auch viel weniger wirksam, wenn die Radioblenitratlsg. freie HNO_3 enthält. Da Ra E chemisch mit Wismut identisch ist, ist das Entstehen einer kolloidalen Lsg. aus dem Nitrat beim Auflösen verständlich (vgl. das Verf. von BILTZ zur Herst. einer kolloidalen Lsg. von Wismuthydroxyd, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4431; C. 1903. I. 313). In Analogie mit Tellursalzen werden wahrscheinlich auch Poloniumsalze kolloide Lsgg. eines Hydroxyds oder basischen Salzes, die nicht diffundieren, in wss. Lsg. bilden. Alle vom Vf. mitgeteilten Verss. legen den Schluß nahe, daß die Nitrate jener Radioelemente, die zu hydrolytischer Spaltung neigen, sich leicht unter B. kolloider Lsgg. von Hydroxyden zersetzen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 13. 1—4. Juli. [28/5.] Glasgow.)

BUGGE.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Zur Frage nach der komplexen Natur des Radioaktiniums und der Stellung des Aktiniums im periodischen System.* (Vgl. OTTO HAHN und MARTIN ROTHENBACH, S. 24.) Alle Verss., einen Körper Radioaktinium 2 nachzuweisen, der aus Radioaktinium 1 entsteht und mit 13 Stdn. Halbwertszeit Aktinium X bildet, verliefen negativ. Die aufgenommenen Anstiegskurven der α - und β -Aktivität unter Bedingungen, die auch die Existenz eines chemisch mit Radioaktinium 1 identischen Radioaktinium 2 erkennen lassen müßten, gaben keinerlei Anhalt für das Vorhandensein eines derartigen Zwischenprod. Für die Stellung des Aktiniums in der Uranreihe schlagen die Vf. das Schema vor:



worin die über den Elementen befindlichen Zahlen die Stellung desselben im

periodischen System angeben. (Physikal. Ztschr. 14. 752—58. 15/8. [18/6.] Berlin-Dahlem. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) BYK.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Über das Uran X₁*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Bei Vorverss. zur Prüfung des obigen Schemas konnten Vf. die Existenz von Uran X₁ bestätigen und fanden eine einfache Methode zu seiner Darst. Ur X₁, die Muttersubstanz des Ur X₂, gleicht chemisch dem Th, Ur X₂ dagegen dem Tantal. Ur X₂ wird daher im Gegensatz zu seiner Muttersubstanz von Tantalverbb. adsorbiert; gießt man das gelöste Gemisch von Ur X₁ und Ur X₂ durch ein mit fein verteiltem käuflichen Tantalpentoxyd bedecktes Filter hindurch, so bleibt Ur X₁ auf dem Filter zurück. Bei geeigneter Säurekonz. erhält man Ur X₂ mit nur 1% Ur X₁, bei mittlerer Säurekonz. mit 10—20% Ur X₁. (Physikal. Ztschr. 14. 758—59. 15/8. [18/6.] Berlin-Dahlem. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) BYK.

A. Gray, Frederick F. S. Bryson und John Logie, *Über die Konstitution der grünen Quecksilberlinie λ 5461 A.-E.* Genaue Messungen der Wellenlängen der Satelliten von λ 5461 im Quecksilberbogenspektrum führten zu dem Ergebnis, daß die Abweichungen der Messungsergebnisse verschiedener früherer Beobachter (GEHRCKE und BAEYER, GALE und LEMON, NAGAOKA und TAKAMINE, JANICKI, GALITZIN, STANSFIELD, LUNELUND) zum größten Teil auf die Schwierigkeit, die Mitte der Hauptlinie zu ermitteln, zurückzuführen sind. Für die Lagen der Linien wurden folgende relative Werte gefunden (in Klammern die relativen Intensitäten): —0,235 (6), —0,187 (2), —0,102 (3), —0,067 (4), 0,000 (10, Hauptlinie), +0,083 (7), +0,128 (5), +0,174 (1), +0,212 (1). Die Werte für die Intensitäten weichen ziemlich stark von den Angaben anderer Autoren ab. Die von JANICKI (vgl. Ann. der Physik 19. 36; C. 1906. I. 644) und anderen Forschern beobachtete Veränderung des Linienbildes konnte mit dem gewöhnlichen Hg-Bogen zunächst nicht erhalten werden. Durch Modifizierung der Temp., Vakuum- und Entladungsbedingungen gelang es aber, die JANICKISCHEN Beobachtungen zu reproduzieren. Es scheint, daß der Effekt auf Absorption zurückzuführen ist u. in erster Linie durch fremde Dämpfe im Vakuumrohr (aus den Al-Elektroden oder aus dem P₂O₅) verursacht wird. (Philos. Magazine [6] 26. 366—75. August.) BUGGE.

F. S. Phillips, *Phosphoreszenz des Quecksilberdampfes nach Aufhören des erregenden Lichtes*. Vf. beobachtete den bisher noch nicht bekannten Fall, daß ein Dampf Phosphoreszenz zeigt. Die Methode bestand darin, einen Strahl des erregenden Lichtes (λ 2536, Hg) quer durch eine sich bewegende Säule von Quecksilberdampf zu schicken. Es zeigte sich, daß die bei sehr niedrigem Druck auftretende Fluoreszenz des Hg-Dampfes durch die Dampfsäule fortgetragen wird u. auch nach Aufhören des erregenden Lichtes weiter besteht. Analoge Verss. mit den Dämpfen von Jod, Anthracen und Reten ergaben negative Resultate. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 39—44. 1/8. [26/6.*]) BUGGE.

Guy B. Taylor und George A. Hulett, *Die Dissoziation des Mercurioxyds*. Da die Dissoziationsdrucke des Quecksilberoxyds bei höheren Temp. wiederholt bestimmt worden sind, sollten sie von 500° an abwärts gemessen werden. Die Langsamkeit der Einstellung der Dissoziationsdrucke läßt sich durch Katalysatoren, wie Platin, Eisenoxyd, Mangansuperoxyd u. Cadmiumoxyd, beheben. Die Dissoziationsdrucke wurden gemessen 1. in einem Kölbchen, das mit etwas HgO beschiekt wurde, ein Manometer besaß u. vollständig in ein Heizbad von geschmolzenem KNO₃-NaNO₃ eintauchte, 2. nach einer statistischen Methode, indem ein regulierbarer Sauerstoffdruck vorgelegt wurde, der dem Dissoziationsdruck das Gleichgewicht hielt; 3. nach

einer dynamischen Methode, indem über erhitztes HgO ein bestimmtes Volumen Stickstoff geleitet und die Menge des fortgehenden Sauerstoffs und Quecksilbers bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle niedergelegt.

t°	Gesamtdruck	Sauerstoffdruck	t°	Gesamtdruck	Sauerstoffdruck
360	90 mm	30 mm	430	498 mm	166 mm
370	108 „	36 „	440	642 „	214 „
380	141 „	47 „	450	810 „	270 „
390	180 „	60 „	460	1017 „	339 „
400	231 „	77 „	470	1275 „	425 „
410	303 „	101 „	480	1581 „	527 „
420	387 „	129 „			

Aus den Dissoziationsdrucken berechnet sich die *Dissoziationswärme* nach der Gleichung der Reaktionsisochore bei 358° zu 21100 cal. in guter Übereinstimmung mit dem calorimetrisch gefundenen Wert.

Die *Abhängigkeit des Dissoziationsdruckes von der Temperatur* wird durch die Gleichung: $\lg P = -\frac{5273,7}{T} + 1,75 \cdot \lg T - 0,001033 T + 5,9461$ wiedergegeben.

Für 200° erhält man hiernach einen Dissoziationsdruck von 0,10 mm, für 25° einen solchen von $1,9 \cdot 10^{-8}$ mm.

Zum Schluß wurde untersucht, ob das rote und das gelbe Quecksilberoxyd verschiedene Dissoziationsdrucke besitzen. Indessen sind die Unterschiede nur unmerklich, so daß man diese beiden Oxyde als identisch betrachten muß. (Journ. of Physical Chem. 17. 565—91. Oktober. Princeton, N. J.) MEYER.

N. Puschin und W. Riaschski, *Die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Zinn-Legierungen*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 50—62. — C. 1913. I. 783.) FISCHER.

N. Puschin und A. Baskow, *Die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer-Zinn-Legierungen*. Das System Kupfer-Zinn besitzt großes theoretisches und praktisches Interesse, weshalb die Vff. eine systematische Unters. des spezifischen Widerstandes von Kupfer-Zinn-Legierungen ausführten. Die Legierungen wurden unter einer leichtschmelzenden Schicht von LiCl + KCl geschmolzen und entweder in Stäbchen gegossen, denen auf der Drehbank die zylindrische Form gegeben wurde, oder aber sie wurden nach der Methode von STEPANOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 910; C. 1912. II. 1004) in Röhren aus Glas, Porzellan oder Quarz gegossen. Der Widerstand wurde nach der Doppelbrückenmethode von THOMSON bei zwei Temperaturen 25° und 100° bestimmt. Aus den erhaltenen Werten berechnen Vff. den Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes nach

$\alpha_{0-100} = \frac{\rho_{100} - \rho_0}{100 \rho_0}$ und geben die graphische Darst. der Resultate. Aus den erhaltenen Kurven ist zu ersehen, daß kleine Beimengungen von Zinn zu Kupfer bedeutend den Widerstand des letzteren erhöhen. Die Werte von α sinken bis zu einem Gehalt von 6 At.-% Sn von $443 \cdot 10^{-6}$ (für reines Cu) bis $36 \cdot 10^{-6}$ (bei 7 At.-% Sn), was auf die B. fester Lsgg. zurückgeführt wird. Im weiteren Verlauf der Kurven des spezifischen Widerstandes und der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zeigt erstere ein Minimum und die zweite ein Maximum für die Legierungen mit 25 At.-% Sn. Seiner absoluten Größe nach nähert sich hier der Temperaturkoeffizient demjenigen für die reinen Metalle, und es ist anzunehmen, daß hier eine Verb. Cu₃Sn vorliegt, was auch durch die Unters. anderer Forscher bestätigt wird. Infolge der Kompliziertheit der Natur von Cu-Sn-Legierungen enthalten sich die Vff. der weiteren Deutung der erhaltenen Kurven und weisen

nur darauf hin, daß die Zugabe von Cu zu Sn den Widerstand des letzteren Metalles sehr wenig ändert: der Widerstand des reinen Sn beträgt bei 25° $10,35 \cdot 10^{-6}$ und steigt bei 50 At.-% Cu nur bis auf $13 \cdot 10^{-6}$.

Zum Schluß bemerken die Vff., daß die Resultate ihrer Messungen mit denjenigen von R. LEDOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 35; C. 1912. II. 703) im allgemeinen koindizieren, nur negative Werte für den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, wie sie von LEDOUX bei 25–30 Vol.-% Sn beobachtet worden sind, nicht nachgewiesen werden konnten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 746–52. 20/7. St. Petersburg. Elektrotechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

Stewart J. Lloyd, *Elektrisches Leitvermögen von Molybdänpentachloridlösungen*. Auf der Suche nach einem Lösungsmittel, aus dem sich Molybdän elektrolytisch abscheiden läßt, wurden Leitfähigkeitsmessungen an MoCl_5 in verschiedenen organ. Lösungsmitteln vorgenommen. Das Pentachlorid wurde durch Überleiten von Chlor über gepulvertes Molybdän im Verbrennungsrohr dargestellt. Die Messungen wurden bei 18° in einer gewöhnlichen Meßzelle vorgenommen:

Methylacetat.		Äthylacetat.	
μ	ν	μ	ν
5,1	2 600	1,12	3 200
3,9	5 200	0,91	6 400
3,33	10 400	0,84	12 800
2,91	20 800	0,82	25 600.
2,88	41 600		

Die Lsgg. des MoCl_5 in diesen Acetaten sind grün gefärbt. Bemerkenswert ist die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung:

Aceton.		Benzaldehyd.	
2,02	2 925	2,4	2 900
1,99	5 850	2,15	5 800
2,36	11 700	2,05	11 600
2,90	23 400	1,92	23 200.
3,43	46 800		
3,75	103 600		

Diese Lsgg. sind olivgrün und besitzen schlechtes Leitvermögen, das aber mit der Verdünnung wächst:

Pyridin.		Glycerin.	
1,14	3 150	0,92	2 509
1,42	6 300	1,08	5 018
1,79	12 600	1,45	10 036
2,28	25 200	1,95	20 072.
3,12	50 400		

Diese Lsgg. sind rötlichbraun und das Leitvermögen nimmt mit der Verdünnung ebenfalls zu. Essigsäureanhydrid lieferte eine grüne MoCl_5 -Lsg., deren Leitfähigkeit mit der Verdünnung abnahm, während Schwefelchlorür, Kohlenstofftetrachlorid, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Äthylbromid, Chinolin u. Schwefelkohlenstoff dunkelrote, nichtleitende Lsgg. ergaben. (Journ. of Physical Chem. 17. 592–96. Oktober. [März.] Univ. Alabama.) MEYER.

G. W. C. Kaye und Donald Ewen, *Die Sublimation der Metalle bei niederen Drucken*. Vff. schließen aus Verss. mit Iridium, Kupfer, Eisen und Wolfram, daß

bei der Verflüchtigung eines Metalles zwei Sorten von Dämpfen auftreten: 1. der Metaldampf, wie er bei jeder Verdampfung im gewöhnlichen Sinne entsteht, 2. ein Dampf, der aus Metallpartikeln besteht, die geradlinig und im rechten Winkel von der Metalloberfläche ausgehen u. eine Reichweite von ca. 1 cm im Vakuum haben. Der „geradlinige“ Typus des Metaldampfes besteht wahrscheinlich aus elektrisch geladenen Metallteilchen, während die gewöhnlichen Metaldampfteilchen elektrisch neutral sind. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 58–67. 1/8. [26/6.*] National Phys. Lab.)

BUGGE.

A. Gutbier, *Über die Alkalihexabromoosmeate*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 308; C. 1911. I. 710.) Vf. hat mit N. Pfanner (Dissertation, Erlangen 1912), O. Edelhäuser (Dissert., Erlangen 1912) u. L. Mähler eingehende Verss. auf dem Gebiete der Hexabromosalze des Os angestellt. — Die durch Kochen der Chlorosalze mit konz. HBr und Aussetzen der Lsgg. der Einw. von Br während des Erkaltes erhaltenen Prodd. waren nicht immer ganz einheitlich, da das Hexahalogensalz beim Kochen mit der konz. HBr teilweise reduziert wird. Infolge der relativ großen Schwerlöslichkeit der Verbb. in k. konz. HBr u. infolge der Notwendigkeit, die Einw. der Br-Dämpfe sehr vorsichtig vor sich gehen zu lassen, vollzieht sich die Anlagerung von Br sehr oft mit geringerer Geschwindigkeit, als die Krystallisation der Verbb. aus der erkaltenden Lsg.; man erhält deshalb vielfach Gemenge von Hexabromosalzen mit niederen Bromoverbb. Nur bei dem NH_4 - u. dem K-Salze führte dieses Verf. zu befriedigenden Resultaten. — In leichter Weise dagegen sind die Anlagerungsverbb. rein zu erhalten, wenn man eine HBr enthaltende Lsg. von aus schwefligosmiumsauren Na bereitetem Natriumhexabromoosmeat (vgl. ROSENHEIM, SASSERATH, Ztschr. f. anorg. Ch. 21. 122; C. 99. II. 522) u. die entsprechenden Alkalibromide in nicht zu konz. Lsgg. aufeinander wirken läßt. Da größere Krystalle nicht erhalten werden konnten, ergab die krystallographische Unters. von H. LENK nicht viel mehr, als daß das NH_4 -, K-, Rb- und Cs-Salz in Form regulärer Oktaeder erhalten worden sind.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von N. Pfanner und O. Edelhäuser.) Das *schwefligosmiumsaure Natrium*, $3\text{Na}_2\text{O}, \text{OsO}_3, 4\text{SO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$, wurde nach ROSENHEIM und SASSERATH dargestellt und bildet hellbraune, manchmal auch dunkler braune Nadeln, zll. in W. mit rotbrauner Farbe, es läßt sich recht lange aufbewahren, ohne irgendwelche Zersetzungserscheinungen aufzuweisen. — Die Lsg. des für die meisten Umsetzungen dienenden *Natriumhexabromoosmeats* wurde durch Zers. des schwefligosmiumsauren Na mit sd., konz. HBr (D. 1,45) bereitet und ist tief purpurrot. — *Ammoniumhexabromoosmeat*, $(\text{NH}_4)_2\text{OsBr}_6$, B. aus konz. Lsg. des Natriumhexabromoosmeats mit NH_4Br ; schwarzbraune, reguläre Oktaeder, l. in W. und verd. HBr mit rotstichig brauner Farbe. — *Kaliumhexabromoosmeat*, K_2OsBr_6 , zwl. in W. und verd. HBr. — *Rubidiumhexabromoosmeat*, Rb_2OsBr_6 , rotbraunes Krystallpulver, swl. in W. und verd. HBr. — *Caesiumhexabromoosmeat*, Cs_2OsBr_6 , dunkelrotbraunes, fast unl., mikrokrystallinisches Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2098–2103. 12/7. [20/6.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chemie d. Techn. Hochschule.)

BUSCH.

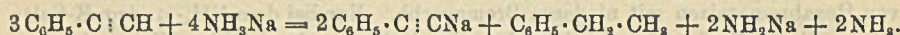
Organische Chemie.

Ettore Cardoso, *Vorläufige Mitteilung über die Bestimmung der kritischen Elemente des Methans*. In Fortsetzung der früheren Arbeiten über die exakten kritischen Daten leicht kondensierbarer Gase (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 20–31; C. 1912. II. 667) sollen nun auch die kritischen Werte schwer kon-

densierbarer Gase festgelegt werden. Als Kryostat diente ein doppelwandiges Gefäß, das mit schwer gefrierenden Fl. oder Flüssigkeitsgemischen wie Pentan, Äther-Toluol, beschickt wird und in ein mit fl. Luft gefülltes Dewargefäß taucht. Zwischen den Wandungen des ersten, inneren Gefäßes befindet sich Wasserstoff, dessen Druck und damit auch dessen Wärmeleitfähigkeit nach Bedarf geregelt wird. Mittels dieser Vorrichtung konnte eine Temperaturkonstanz von $0,05^{\circ}$ erzielt werden.

Das verwendete Methan wurde nach GRIGNARD dargestellt, sorgfältig chemisch gereinigt u. dann fraktioniert. Die *kritische Temp. des Methans* wurde zu $-82,85^{\circ}$ oder $190,15^{\circ}$ absol., der *kritische Druck* zu 45,60 Atm. festgestellt. Die kritische D. wurde aus Messungen des fl. u. gasförmigen Methans bis dicht an die kritische Temp. heran nach der Regel vom gradlinigen Durchmesser zu 0,1623 extrapoliert. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 97—100. 15/8. [21/7.] Genf. Physik. Inst. der Univ.) MEYER.

Paul Lebeau und Marius Picon, *Einwirkung von Natriumammonium auf Phenylacetylen und Styrol*. (Forts. von S. 942.) Während die Acetylen-KW-stoffe der Fottreihe bei der Einw. von Natriumammonium 2 Mol. der Na-Verb. u. 1 Mol. des korrespondierenden Äthylen-KW-stoffs bilden, geht beim Phenylacetylen die Reduktion weiter bis zum Äthylbenzol im Sinne der Gleichung:



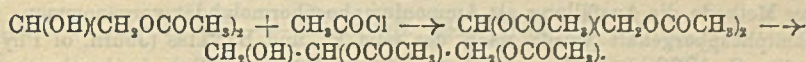
In Übereinstimmung mit diesem Reaktionsverlauf wird Styrol durch Natriumammonium gleichfalls langsam zu Äthylbenzol reduziert, unter gleichzeitiger B. von Natriumamid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 223—24. [21/7.*]) DÜSTERB.

Rud. Wegscheider und Franz Zmerzlikar, *Über Diacetine und andere Glycerinabkömmlinge*. Zweck der Arbeit war Darst. und Konstitutionsermittlung der isomeren Mono- u. Diacetate des Glycerins. — Das bei der Veresterung von Glycerin als Hauptprodukt entstehende Diacetin ist entgegen der Annahme von SEELIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3471) das α,γ -Diacetin. Die Natur des von LAUFER (Jahrb. f. Chemie 1876. 343) aus Epichlorhydrin u. Silberacetat erhaltenen Diacetins bleibt unaufgeklärt; bei dieser Rk. wäre die B. von α,γ -Diacetin zu erwarten, während der Kp. des Prod. auf α,β -Diacetin deutet. — Das käufliche Diacetin besteht gewöhnlich überwiegend aus α,γ -Diacetin, doch kommen auch Prodd. mit hohem Gehalt an α,β -Verb. vor. Letztere kann durch Verseifung von Triacetin, durch Zerfall des gewöhnlichen Monoacetins bei der Dest. in Glycerin u. Diacetin, ferner durch Umlagerung des α,γ -Diacetins entstanden sein. — Die Konstitution der beiden Diacetine wurde in der Weise aufgeklärt, daß die aus den Chlorhydrinen mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 erhältlichen Diaceto-chlorhydrine mit den entsprechenden Prodd. aus den Diacetinen und PCl_5 , bezw. S_2Cl_2 , identifiziert wurden. Ein 2. Konstitutionsbeweis wurde durch die Darst. der Diacetine aus Dihalogenhhydrinen u. des α,β -Diacetins durch α -Chlorhydrindiacetat durch Überführung in das Jodhydrindiacetat u. Einw. von Silberoxyd und W. erbracht. — Die untersuchten Glycerinester mit 2 gleichen Gruppen (Diacetine, Diaceto-chlorhydrine, Acetodichlorhydrine) folgen der Regel, daß die Annäherung der gleichen Gruppen den Kp. herabdrückt, daß also die sym. Verbb. den höheren Kp. haben; die Dichlorhydrine verhalten sich umgekehrt.

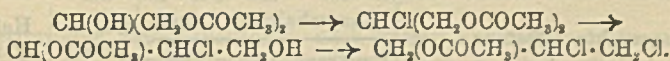
Versuche (von FRANZ ZMERZLIKAR). Beim Erhitzen von Glycerin mit Eg. entstehen vorwiegend Mono- u. Diacetine, aber auch Triacetin und Acetylderivate eines Glycerinanhydrids. Setzt man bei der Darst. von Diacetin nach SEELIG nach dem 1. Abdest. des Eg. wieder 250 g Eg. pro 100 g Glycerin zu, so erhält

man aus 100 g Glycerin 150 g α, γ -Diacetin vom richtigen Kp. (Kp.₁₃ 149°), das aber wahrscheinlich etwas Triacetin enthält. Mit dem Diacetin vom Kp.₁₂ 149° ist gewöhnlich der Hauptbestandteil des käuflichen Diacetins identisch. — Zur Darst. von α -Monochlorhydrindiacetat (*Diaceo- α -chlorhydrin*), C₇H₁₁O₄Cl, versetzt man gereinigtes α -Monochlorhydrin (Kp.₂₀ 136°) mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid u. wenig konz. H₂SO₄, wobei heftige Rk. eintritt; Ausbeute fast theoretisch. Kp.₁₃ 116°, D.¹⁵₁₅ 1,205. Bei der Acetylierung von käuflichem α -Monochlorhydrin wurden erhalten α -Monochlorhydrindiacetat (Hauptprod.), etwas β -Monochlorhydrindiacetat, entstanden aus vorhandenem β -Monochlorhydrin, ferner ein Gemisch von Mono- u. Diacetaten der Chlorpropanole, aus deren in W. l. Anteil sich β -Chlorhydrinmonoacetat (α -Aceto- β -chlorhydrin) isolieren ließ. — Bei der Darst. von β -Monochlorhydrin nach HANRIOT (Ann. Chim. et Phys. [5] 17. 76) wird die Ausbeute (14 g reines Prod. aus 60 g Allylalkohol) etwas verbessert, wenn man das Hg aus der Lsg. in Ä.-A. durch H₂S fällt; Kp.₃₀ 145°. β -Monochlorhydrin reagiert mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid ohne Zusatz eines Kondensationsmittels unter Erwärmung; das Hauptprod. der Rk. ist β -Monochlorhydrinmonoacetat, C₅H₉O₃Cl (Kp.₁₂ 113°, Kp.₇₅₅ 230—234° [korr.], hat schwach ätherartigen Geruch), das sich mit Essigsäureanhydrid u. etwas H₂SO₄ leicht weiter acetylieren läßt zu β -Monochlorhydrindiacetat, C₇H₁₁O₄Cl; Kp.₁₃ 124°, D.¹⁵₁₅ 1,211, zeigt schwach ätherartigen Geruch. Ist bei Atmosphärendruck (755 mm) nicht unzers. flüchtig; nach einem dünnfl. Vorlauf von ausgesprochenem Essigsäuregeruch geht bei 250 bis 260° die Hauptmenge als stark riechendes Öl über.

Bringt man mit α, γ -Diacetin (Kp.₁₂ 149°) PCl₅ zunächst bei Zimmertemp., dann durch schwaches Erwärmen in Rk., so erhält man α -Aceto- β, γ -Dichlorhydrin (α, β -Dichlorhydrinacetat, C₅H₉O₂Cl₂, Kp.₁₂ 81—83°, Kp.₇₅₅ 191—192° [korr.], riecht schwach ätherartig), ferner β -Chlorhydrinmonoacetat, C₅H₉O₃Cl, Kp.₁₂ 113—115,5°, u. β -Chlorhydrindiacetat, C₇H₁₁O₄Cl, Kp.₁₃ 124—126°. — 40 Min. langes Erwärmen von 45 g α, γ -Diacetin mit 28 g S₂Cl₂ ergibt β -Chlorhydrindiacetat in viel besserer Ausbeute als die Einw. von PCl₅; auch hier entstehen außerdem α, β -Dichlorhydrinacetat u. β -Chlorhydrinmonoacetat. PCl₅ u. S₂Cl₂ bewirken also bei der Einw. auf α, γ -Diacetin auch Umlagerung, die unter Berücksichtigung der immer beobachteten Acetylspaltung in folgender Weise vor sich gehen kann:



Die chlorhaltigen Reaktionsprodd. können nach folgenden Reaktionen entstanden sein:



β -Aceto- α, γ -dichlorhydrin entsteht aus sym. Dichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid u. wenig H₂SO₄; Kp.₁₂ 86°, D.^{14,5}₁₅ 1,269; zers. sich bei längerem Stehen teilweise, wahrscheinlich unter Mitwirkung des Wasserdampfes der Luft. Bei 6-stdg. Erhitzen mit PbO u. W. auf 100° im Rohr wird nur $\frac{1}{2}$ des Cl als PbCl₂ herausgenommen. — α, β -Diacetin (Kp.₁₂ 140—142°) gibt bei der Einw. von PCl₅ unter Kühlung ein nicht ganz reines α -Chlorhydrinmonoacetat, C₅H₉O₃Cl, Kp.₁₂ 103°, u. ein zwischen 110 u. 116° sd. Gemisch, das wahrscheinlich neben β -Aceto- α -chlorhydrin auch α -Chlorhydrindiacetat enthält. Der Kp. der höher sd. Reaktionsprodd. deutet darauf hin, daß die Umlagerung der Diacetine mit PCl₅ nach beiden Richtungen erfolgt.

α, γ -Diacetin entsteht in guter Ausbeute durch 8-stdg. Erhitzen von symmetr. Dichlorhydrin mit wasserfreiem Natriumacetat im Rohr auf 150° (Kohlensäure-

atmosphäre). Mit Silberacetat reagiert sym. Dichlorhydrin auf dem Wasserbad nur sehr träge. — α, β -Dibromhydrin reagiert mit Natriumacetat im Rohr bei 150° oder mit Silberacetat auf dem Wasserbad sehr unglatt. Die unter Erwärmung erfolgende Einw. von Silberacetat auf β -Dijodhydrin ergibt neben viel freier Essigsäure anscheinend ein *Jodhydrinmonoacetat* (Monoacetat des β -Jodhydrins oder β -Acetat des α -Jodhydrins), $C_6H_9O_3J$ (weiße Nadeln, F. unscharf 150°, l. in Bzl., schwerer in Ä. u. A.), u. Fraktionen vom Kp. 139—150°, die sich in ihrer Zus. einigermaßen einem Diacetin nähern, aber noch Jod enthalten, das sich durch Dest., weitere Einw. von Silberacetat oder Behandeln mit Reduktionsmitteln nicht entfernen läßt. — Die Umsetzung von α -Chlorhydrindiacetat mit feuchtem Silberoxyd verläuft auf dem Wasserbad sehr unvollständig und zum Teil unter Abspaltung des Acetyls. — α, β -Diacetin wird in schlechter Ausbeute erhalten, wenn man α -Jodhydrindiacetat (aus α -Chlorhydrindiacetat und KJ bei 13-stdg. Erhitzen auf 150°; unrein, Kp., 110—130°) mit überschüssigem feuchtem Ag_2O 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. (Monatshefte f. Chemie 34. 1061—87. 22/7. [2/5.*] Wien. l. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

Robert Henry Aders Plimmer, *Der Stoffwechsel organischer Phosphorverbindungen. Ihre Hydrolyse durch die Einwirkung von Enzymen*. Um festzustellen, in welcher Weise sich der Stoffwechsel der natürlichen organischen Phosphorverb. vollzieht, ob die Assimilierung über die organische Verb. geht oder die Substanzen erst hydrolysiert und dann resynthetisiert werden, untersuchte Vf. die Einw. der Enzyme des Darmkanals, des Pankreas und der Leber und einiger Pflanzen auf verschiedene organische Phosphorverb. Lsgg. der zu untersuchenden Körper: *Glycerophosphorsäure*, *Hexosephosphorsäure*, *Phosphorsäureäthyl- und -diäthylester*, *Phytinsäure*, *Nucleinsäure* verschiedener Herkunft, *Hydroxymethylphosphinsäure* u. *Phosphoprotein* wurden mit Organextrakten, welche die auf Hydrolyse zu prüfenden Enzyme enthielten, vermischt und nach Zugabe einiger Tropfen Toluol bei 37° gehalten. Durch Entnahme von Proben in verschiedenen Zeiten wurde der Fortschritt der Einw. beobachtet. Die Best. der Phosphorsäure geschah nach Ausfällung mit Ammoniummagnesiumcitrat in ammoniakal. Lsg. als Magnesiumpyrophosphat, nur bei der Phytinsäure wurde wegen des nicht quantitativen Verlaufs dieser Methode die Ausfällung als Ammoniumphosphormolybdat vorgenommen. Der Gesamtphosphorgehalt wurde nach der vom Vf. und BAYLISS (Journ. of Physiol. 39. 98; C. 1906. I. 766) modifizierten NEUMANNschen Methode bestimmt. Vf. gibt über seine Resultate folgende Tabelle:

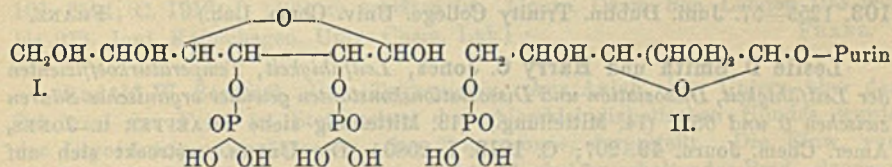
Untersuchte Substanz	Enzymhaltiges Organ			Castor- ölsaart	Hefe (Zymin)	Kleie
	Pankreas	Leber	Darm			
<i>Glycerophosphorsäure</i>	0	0	+	+	+	+
<i>Hexosephosphorsäure</i>	0	...	+	+	+	+
<i>Phosphorsäureäthylester</i>	0	...	+	+	+	+
<i>Phosphorsäurediäthylester</i>	0	0
<i>Phytinsäure</i>	0	0	0	+	0	+
<i>Nucleinsäure</i> aus Thymus	0	...	+	...	+	+
„ „ Weizen	+
„ „ Fleisch	0	...	+
<i>Hydroxymethylphosphinsäure</i>	0	...	0	0	+	0
<i>Phosphoprotein</i>	$\frac{2}{3}$...	+	...	0	0

Vf. ist geneigt, spezifische Fermente, Phosphatasen, in den hydrolysierenden Organextrakten anzunehmen und teilt sie in Monophosphatasen, die Monoester

der Phosphorsäure wie Glycerophosphorsäure und Phosphorsäureäthylester angreifen, in Diphosphatasen und Hexaphosphatasen ein. Aus der Hydrolyse aller Phosphorverbb., mit Ausnahme der Phytinsäure, durch die Fermente des Darmkanals ergibt sich, daß der Organismus diese Körper wahrscheinlich als anorganische Phosphate u. organische Komponente assimiliert. Die Hydrolyse der Phytinsäure erfolgt im Organismus durch eine im Nahrungsstoff enthaltene Phytase. (Biochem. Journ. 7. 43—71. Jan. 1913. [23/11. 1912.] LUDWIG MOND Research Labor. of Biological Chemistry, Univ. Coll. London.)

FRANCK.

Robert Henry Aders Plimmer, *Die Hydrolyse organischer Phosphorverbindungen durch verdünnte Säuren und verdünntes Alkali*. Es wurde das Verhalten verschiedener natürlicher organischer Phosphorverbb. gegenüber verd. SS. und Alkalien in Konzentrationen von ein- bis zweifach normal untersucht, um eventuell Aufklärung über ihre Konstitution und geeignete Methoden zu ihrer Isolierung zu schaffen. Die Hydrolyse durch SS. geschah in Glasgefäßen, die durch Alkalien in Kupferbechern dergestalt, daß die Gemische der Lsgg. von hydrolysierendem Agens und zu untersuchender Substanz in einem Thermostaten bei der gewünschten Temperatur gehalten, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und untersucht wurden. Folgende Resultate wurden erhalten: *Glycerophosphorsäure* wird durch verd. SS. langsam hydrolysiert, vollständig erst in 10 Tagen bei 92°. Alkali ist ohne Einw. *Phosphorsäureäthylester* verhält sich analog, die Säurehydrolyse verlief etwas langsamer. Das beständigste Prod. war die *Phytinsäure*, bei 75° wurde durch n. HNO₃ in 8 Tagen nur etwas über die Hälfte hydrolysiert. Alkali war ohne Einwirkung. *Hexosephosphorsäure* wurde leicht durch beide Agenzien hydrolysiert, n. HCl bewirkte völlige Hydrolyse in 3—5 Tagen, verd. Alkali in 1 Tag. *Nucleinsäure* wird ebenso durch SS. und Alkalien hydrolysiert. n. HCl bewirkt bei 75° komplette Hydrolyse in 8 Tagen, mit n. NaOH trat langsame Hydrolyse ein, nach 76 Tagen bei 75° war noch ein kleiner Teil ursprüngliches Material vorhanden. *Hydroxymethylphosphinsäure* wird bei 75° durch verd. SS. nicht hydrolysiert. Die Alkali-beständigkeit ist also eine Eigenschaft der Phosphorsäureester, während man auf Grund des Verhaltens der Hexosephosphorsäure und ihrer Fähigkeit FEHLINGSche



Lsg. zu reduzieren eine Konstitution nach Formel I. annehmen könnte. Nucleinsäure nimmt eine Mittelstellung ein, ihre langsame Alkalihydrolyse erklärt Vf. durch Formel II. (Biochem. Journ. 7. 72—80. Jan. 1913. [23/11. 1912.] LUDWIG MOND Research Lab. of Biological Chemistry. Univ. Coll. London.)

FRANCK.

Cyril James Peddle und William Ernest Stephen Turner, *Löslichkeiten von Salzen der Ammoniumbasen in Wasser und Chloroform*. Teil I. *Die Löslichkeit als eine konstitutive Eigenschaft*. Der Vergleich der Löslichkeiten zahlreicher Salze in W. und Chlf., das ein bemerkenswert gutes Lösungsmittel für Salze ist, zeigt, daß die Assoziation der Salze (Journ. Chem. Soc. London 99. 880; C. 1911. II. 252) wohl einen Einfluß auf die Löslichkeit der Salze hat, aber nicht deren bestimmender Faktor ist. Ein Zusammenhang zwischen chemischer Natur der Salze und der Löslichkeit hat sich ebenfalls nicht nachweisen lassen, so daß die Löslichkeit als eine konstitutive Eigenschaft anzusehen ist. Die im folgenden ange-

gebenen Löslichkeiten bei 25° in W. sind in g per 100 g Lösungsmittel ausgedrückt; die Zahlen in Klammern geben die Löslichkeit in Chlf. *Athylaminhydrochlorid* 279,9 (0,17). — *Propylaminhydrochlorid* 278,2 (5,26). — *Isobutylaminhydrochlorid* 238,9 (11,56). — *Isoamylaminhydrochlorid* 192,2 (5,10). — *Dimethylaminhydrochlorid* 369,2 (16,91). — *Diäthylaminhydrochlorid* 231,7 (29,45). — *Dipropylaminhydrochlorid* 165,3 (47,24). — *Triäthylaminhydrochlorid* 137,0 (17,37). — *Tetraäthylammoniumchlorid* 141,0 (8,24). — *Diäthylaminhydrobromid* 311,6 (46,65). — *Triäthylaminhydrobromid* 150,6 (23,44). — *Tetraäthylammoniumbromid* 279,5 (25,01). — *Diäthylaminhydrojodid* 377,2 (71,56). — *Triäthylaminhydrojodid* 370,0 (92,2). — *Tetraäthylammoniumjodid* 45,0 (1,55). — *Tetrapropylammoniumjodid* 18,64 (54,56). — *Tetraisoamylammoniumjodid* 0,74 (210,8). — *Anilinhydrochlorid* 107,1. — *Methylanilinhydrochlorid* 378,8. — *Benzylaminhydrochlorid* 50,6 (0,0). — *Dibenzylaminhydrochlorid* 2,17 (0,37). — *Tribenzylaminhydrochlorid* 0,61 (11,41). — *Triäthylsulfoniumjodid* 431,0 (47,7). — *Chinolinjodäthylat* 301,3 (1,78). (Journ. Chem. Soc. London 103. 1202—9. Juni. Barnsley. The Grammar School. Sheffield. Univ.) FRANZ.

A. Mailhe, *Katalytische Darstellung der Ketone in Gegenwart von Eisenoxyden*. (Vgl. S. 664.) Das CdO kann bei der Darst. der symm. und gemischten Ketone durch Katalyse der betreffenden SS., bzw. Säuregemische mit Vorteil durch FeO oder Fe₂O₃ ersetzt werden. Die beiden Eisenoxyde werden durch Glühen von Ferrooxalat unter Luftabschluß, bzw. Luftzutritt dargestellt. Die Katalyse findet zwischen 430 und 490° statt. Die schlechtesten Ausbeuten werden bei der Isovalerian- und Isobuttersäure erhalten. Eine gewisse Menge der angewandten S. geht in den entsprechenden Aldehyd über. Gleichzeitig wird das Fe₂O₃ durch den sich bei der Rk. entwickelnden H teilweise zu FeO reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 219—21. [21/7.*]) DÜSTERBEHN.

Kathleen Shipsey und Emil Alphonse Werner, *Die Reinigung des Acetons mit Hilfe von Natriumjodid*. Beim Abkühlen einer Lsg. von NaJ in Aceton auf —8° kristallisiert Verb. NaJ·3C₂H₆O, die beim Erhitzen Aceton abgibt, das so rein ist, wie das aus der Disulfitverb. dargestellte. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1255—57. Juni. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Leslie D. Smith und Harry C. Jones, *Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, Dissoziation und Dissoziationskonstanten gewisser organischer Säuren zwischen 0 und 65°*. (14. Mitteilung.) (13. Mitteilung siehe SHAEFFER u. JONES, Amer. Chem. Journ. 49. 207; C. 1913. I. 2080.) Die Unters. erstreckt sich auf *Buttersäure, Isobuttersäure, Äpfelsäure, Brenzweinsäure, Traubensäure, Hippursäure, Citronensäure, Aconitsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, m-Chlorbenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, o- u. m-Brombenzoesäure, m-Hydroxybenzoesäure, m-Acetoxybenzoesäure, o-Sulfobenzoesäure, m-Sulfobenzoesäure, Pikrinsäure, Gerbsäure, p-Aminobenzosulfonsäure, o-, m- und p-Toluolsäure, Mandelsäure, Sebacinsäure*. Die meisten der früher schon von JONES und seinen Mitarbeitern aufgestellten Beziehungen konnten bestätigt werden. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wachsen sehr rasch mit der Verdünnung u. nehmen für schwache organische SS. mit der Temp. rasch ab. Sind die SS. dagegen hydratisiert, so sind die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit größer u. der Betrag der Ab- oder Zunahme viel kleiner. Die prozentualen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sind klein, von derselben Größenordnung und nehmen mit steigender Temp. ab. Die Leitfähigkeit der meisten organischen SS. ist eine parabolische Funktion der Temp. und die Formel $\mu_t = \mu_o + at - bt^2$ gilt in jedem Falle. Die relative Stärke organischer SS. ist von der Temp. nicht abhängig. Eine all-

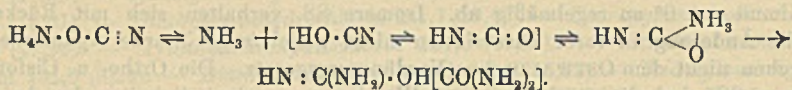
gemeine Feststellung über den Wechsel in der Dissoziation der organischen SS. mit dem Wechsel der Temp. ist nicht möglich. Maxima kommen in einigen Fällen zwischen 25 u. 35° vor, während sie in anderen Fällen bei etwas höheren Temp. eintreten, als bei der die Messungen gemacht wurden. Die Dissoziation einiger SS. nimmt von 0° an regelmäßig ab. Isomere SS. verhalten sich mit Rücksicht auf die Änderung in ihrer Dissoziation nicht gleichartig. Starke organische SS. gehorchen nicht dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz. Die Ortho- u. Cisformen isomerer SS. sind die stärkeren. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen sind Funktionen der Zahl der Atome, welche in ihnen vorhanden sind. Diese Tatsache dient zur Best. der ∞ -Werte zweibasischer SS. Die meisten zweibasischen SS. dissoziieren wie einbasische SS. Das Verhalten der organischen SS. steht mit Rücksicht auf die Änderung ihrer Dissoziation mit der Temp. nicht in Übereinstimmung mit der THOMSON-NERNSTschen Hypothese, welche dissoziierende Kraft und DE. in Beziehung bringt. (Amer. Chem. Journ. 50. 1—46. Juli. [Mai.] JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Erik Höst Madsen, *Reaktionen halogensubstituierter Säuren. Einwirkung von Alkalien in methylalkoholischer Lösung auf Bromessigsäure, α -Brompropionsäure und Monobrombernsteinsäure.* Bromessigsäures und α -brompropionsäures Natrium werden bei 64° durch Natriummethylat auch in Ggw. von 1—3 Mol. W. fast quantitativ in die Methoxyverbb. übergeführt, während die Monobrombernsteinsäure unter gleichen Bedingungen selbst in Ggw. von viel Methylalkohol fast allein mit 1 Mol. W. reagiert. Der chemischen Indifferenz des W. in den beiden ersten Fällen entsprechend hat ein Zusatz von W. auch keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rk.; bei der Brombernsteinsäure wird die Rk. durch W. beschleunigt. Die Rk. zwischen Bromessigsäure und Natriummethylat ist entsprechend der Gleichung von der zweiten Ordnung ($k_2 \cdot 10^3 = 139$); α -Brompropionsäure dürfte mit dem Methylalkohol reagieren, dessen Konzentration praktisch konstant bleibt, da die Rk. von der ersten Ordnung ($k_1 \cdot 10^5 = 355$) ist. Die Rk. zwischen brombernsteinsäurem Natrium und Natriummethylat ist von höherem als dem zweiten Grade, was wohl durch die B. eines Zwischenprod. (vgl. SENTEB, WARD, Journ. Chem. Soc. London 101. 2534; C. 1913. I. 1406) zu erklären ist. (Journ. Chem. Soc. London 103. 965 bis 973. Juni. Kopenhagen. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Rudolf W. Seuffert, *Über Tripropionin.* Aus Anlaß einer Unters. über das Schicksal der Fette im Stoffwechsel des phlorrhizindiabetischen Hundes wurde der Glycerintripropionsäureester, das Tripropionin, dargestellt. Die Einw. von Propionylchlorid auf Glycerin gab ein nicht chlorfrei zu erhaltendes Prod., dagegen wird es leicht und in einer Ausbeute von 90% erhalten, wenn man bei 150° Propionsäureanhydrid langsam zu Glycerin zutropfen ließ. Öl vom $K_{p_{20}} 177$ —182°, $n_D^{19} = 1,43175$. (Ztschr. f. Biologie 61. 551—53. 14/8. 10/6. Physiol. Inst. Tierärztl. Hochschule Berlin. Direktor: M. CREMER.) FRANCK.

Emil Alphonse Werner, *Mechanismus der Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff und der Zersetzung des Harnstoffs durch Hitze. Die Polymerisation der Cyansäure.* Gegen die Theorie von CHATTAWAY (Journ. Chem. Soc. London 101. 170; C. 1912. I. 1292) läßt sich vor allem einwenden, daß danach Ammoniumcyanat selbst nicht existieren könnte; denn leitet man das Salz von der Iso- oder besser Ketoform der Cyansäure ab, so müßte NH_2 stets von der CO-Gruppe addiert werden. Den Tatsachen nicht widersprechend und zweckmäßiger ist es, der Cyansäure die Enolformel $HO \cdot C \equiv N$ zu geben und bei höherer Temp. eine Umwandlung nach $HO \cdot C \equiv N \rightleftharpoons HN \cdot C \equiv O$ anzunehmen. Ammoniumcyanat hat dann die Formel

$\text{NH}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CN}$, die die Hydrolyse zu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ohne weiteres erklärt; da die S. des Salzes aber nur schwach ist, so tritt leicht Dissoziation ein, die bei höherer Temp., da ein Teil der S. in die Ketoform übergegangen ist, zu Harnstoff führt (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 2185; C. 1912. II. 1346):



Der Einfluß der Temp. auf die Prodd. der Vereinigung von Cyansäure und NH_3 läßt sich leicht zeigen, wenn man *Harnstoff* durch Erhitzen oberhalb des F. zur Dissoziation bringt; unter gewöhnlichen Bedingungen enthält das entstehende Sublimat 28–30% NH_4OCN (bestimmt durch Titration mit AgNO_3 in Ggw. von K_2CrO_4); durch Kühlung des Dampfes erhält man jedoch ca. 40%, während beim Warmhalten nur Harnstoff entsteht. Die Dissoziation des Harnstoffs, bei welcher entgegen der üblichen Annahme niemals CO_2 entsteht, erklärt auch die B. des *Biurets*: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HN} : \text{C} : \text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, die durch die Synthese von FINCKH längst erwiesen ist; aus Carbamidhydrochlorid (SCHIFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 298) erhält man bessere Ausbeuten, weil HCl das störende NH_3 fortnimmt. Biuret zerfällt oberhalb 190° ebenfalls in NH_3 und Cyansäure, denn beim Abkühlen der Gase erhält man ein Sublimat, das aus 42 bis 43% NH_4OCN und Harnstoff besteht; der Rückstand ist Cyanursäure. Die B. von *Cyamelid* und *Cyanursäure* bei der Polymerisation der Cyansäure wird bei Annahme des Gleichgewichtes zwischen Enol- und Ketoform leicht verständlich; bei tieferer Temp. ist vorwiegend Enol vorhanden, das im Gleichgewicht in die Ketoform überzugehen strebt, wobei bei der Schwingung des H zum N vorübergehend eine Form $\text{HN} : \text{C}(\sim) \cdot \text{O} \sim$ entsteht, die sich zu dritt zum Cyamelid zusammenfügt; bei höherer Temp. hat man analog aus der Ketoform die Zwischenform $\text{HO} \cdot \text{C}(\sim) \cdot \text{N} \sim$ zu erwarten, aus der Cyanursäure entsteht. Da die B. des Cyamelids von Wärmeentw. begleitet ist, so wird das Cyansäuregleichgewicht zur Ketoform verschoben, die im Bestreben zur Wiederherst. des Gleichgewichtes in Cyanursäure übergeht. Umgekehrt kann Cyamelid nicht neben Cyanursäure entstehen, was den Tatsachen entspricht. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1010–22. Juni. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

W. Borsche und Anna Fiedler, *Über Dinitrochlortoluole mit reaktionsfähigem Chlor*. Während Vff. früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 270; C. 1912. I. 897) über das Dinitro-o-chlortoluol berichtet haben, teilen sie in vorliegender Arbeit ihre Unterss. über die entsprechenden Derivate des p- und m-Chlortoluols mit.

I. *Das Dinitro-p-chlortoluol mit reaktionsfähigem Chlor: reines 3,5-Dinitro-4-chlortoluol*. Nach den Unterss. von COHEN und CANDLISH (Journ. Chem. Soc. London 87. 1257; C. 1905. II. 1330) ist die von HÖNIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2419) als 2,3-Dinitro-4-chlortoluol angesprochene Substanz in Wirklichkeit 2,6-Dinitro-4-chlortoluol, die von HÖNIG als 2,6-Dinitroderivat betrachtete dagegen, vom F. 101° , entweder 2,3-Dinitro-4-chlortoluol oder 2,5-Dinitro-4-chlortoluol; die von ihm als 3,5-Dinitro-4-chlortoluol bezeichnete Verb. besitzt nach vorliegenden Unterss. nicht diese Konstitution. — Die Darst. von 3,5-Dinitro-4-chlortoluol gelang den Vff. aus 3-Nitro-4-chlortoluol. Es ließ sich auch, wenn auch schwierig und in sehr schlechter Ausbeute, aus 3,5-Dinitro-4-oxytoluol auf demselben Wege gewinnen, den ULLMANN und SANÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3730; C. 1912. I. 229) zur Umwandlung von 3,5-Dinitro-2-oxytoluol in 3,5-Dinitro-2-chlortoluol einschlugen u. liefert bei der Umsetzung mit Anilin das bereits bekannte 3,5-Dinitro-4-anilidotoluol. In den bei der Umsetzung des rohen Dinitro-p-chlortoluols mit

Anilin abfallenden Mutterlaugen fanden Vff. ein Prod. vom F. 108°, in dem sie das 2,5-Dinitro-4-chlortoluol vermuten.

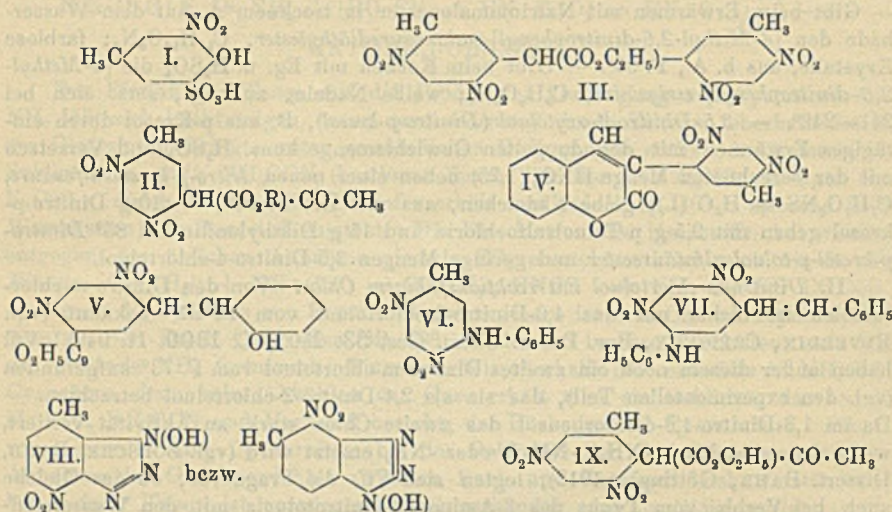
Experimentelles. 3,5-Dinitro-4-chlortoluol, $C_7H_5O_4N_2Cl$, B. aus 17 g 3-Nitro-4-chlortoluol beim Eintragen in ein Gemisch aus 20 ccm HNO_3 (D. 1,52) u. 20 ccm konz. H_2SO_4 , langsam u. unter Kühlung; Nadeln, aus A., F. scharf bei 115–116°. — Gibt beim Erwärmen mit Natriummalonester in trockenem Ä. auf dem Wasserbade den [4-Methyl-2,6-dinitrophenyl]-malonsäurediäthylester, $C_{14}H_{16}O_8N_2$; farblose Krystalle, aus h. A., F. 90°. — Gibt beim Kochen mit Eg. u. H_2SO_4 die [4-Methyl-2,6-dinitrophenyl]-essigsäure, $C_9H_8O_6N_2$; weiße Nadeln, aus Eg., zers. sich bei 241–242°. — 3,5-Dinitro-4-oxytoluol (Dinitro-p-kresol), B. aus p-Kresol durch eintägiges Erwärmen mit der doppelten Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 und Versetzen mit der berechneten Menge HNO_3 (1,25) neben einer neuen Nitro-p-kresolsulfosäure, $C_7H_7O_6NS + H_2O$ (I.); gelbe Nadelchen, aus viel Ä., F. 95°. — 10 g Dinitro-p-kresol geben mit 9,5 g p-Toluolsulfochlorid und 15 g Diäthylanilin bei 85° Dinitro-p-kresol-p-toluolsulfosäureester und geringe Mengen 3,5-Dinitro-4-chlortoluol.

II. Dinitro-m-chlortoluol mit reaktionsfähigem Chlor. Von den Dinitro-m-chlortoluolen ist bisher nur das 4,6-Dinitro-3-chlortoluol vom F. 91° bekannt (vgl. REVERDIN, CRÉPIEUX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2505; C. 1900. II. 949). Vff. haben außer diesem noch ein zweites Dinitro-m-chlortoluol vom F. 73° aufgefunden (vgl. den experimentellen Teil), das sie als 2,4-Dinitro-3-chlortoluol betrachten. — Da im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol das zweite Chlor stark an Aktivität verliert, wenn das erste durch $\cdot NH_2$, $\cdot NH\cdot R$ oder $\cdot NR_2$ ersetzt wird (vgl. BORSCHKE, BAHR, Dissert. BAHR, Göttingen 1912), legten sich Vff. die Frage vor, ob das Gleiche auch bei Verbb. vom Typus des 3-Amino-4,6-dinitrotoluols mit den Wasserstoffatomen des Methyls der Fall sein würde; es ergab sich aber, daß sich diese Verbb. ebenso glatt wie 2,4-Dinitrotoluol selbst mit aromatischen Aldehyden zu Stilbenen kondensieren lassen.

Experimentelles. A. 4,6-Dinitro-3-chlortoluol und seine Umwandlungen. α -[3-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-acetessigester, $C_{13}H_{14}O_7N_2$ (II.), B. aus Dinitro-m-chlortoluol in Ä. mit einer äth. Aufschwemmung von Na-Acetessigester bei Wasserbadtemp.; gelbliche Tafeln, aus A., F. 98°. — Gibt beim Lösen in H_2SO_4 u. Zufügen von W. [3-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-aceton, $C_{10}H_{10}O_5N_2$; Blättchen, aus A., F. 92°. — [3-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-malonsäurediäthylester, $C_{14}H_{16}O_8N_2$, B. aus Dinitro-m-chlortoluol mit Natriummalonsäureester in Ä. bei Siedetemp.; gelblichweiße Krystalle, aus h. A., F. 62°; ll. in h. A. — [3-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-essigsäure, $C_9H_8O_6N_2$, B. aus dem Malonester in Eg. u. H_2SO_4 bei Siedetemp.; weiße Nadeln, aus Eg., F. 176°. Bildet bei seiner Schmelztemp. unter Entw. von CO_2 4,6-Dinitro-1,3-xylol. — Äthylester, $C_{11}H_{12}O_6N_2$, weiße Nadeln, aus A., F. 70°. — Dieser Ester gibt (2,5 g) in 50 ccm A. mit einer alkoh. Lsg. von 0,23 g Na und 2,2 g Dinitro-m-chlortoluol bei gewöhnlicher Temp. den [3,3'-Dimethyl-4,6,4',6'-tetranitrodiphenyl]-essigsäureäthylester, $C_{18}H_{18}O_{10}N_4$ (III.); gelbliche Nadeln, aus Chlf. + A., F. 159 bis 160°. — α -[3-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-cumarin, $C_{16}H_{16}O_6N_2$ (IV.), B. aus Methyl-dinitrophenylessigsäureäthylester, Salicylaldehyd und Piperidin bei 180°; hellgelbe Nadeln, aus Eg., F. 240°. — Neben dem einfachen Cumarin entsteht anscheinend auch noch etwas von dem Kondensationsprod. aus 1 Mol. Ester u. 2 Mol. Aldehyd, dem 3-Cumarino-4,6-dinitro-2'-oxystilben (V.).

3-Amino-4,6-dinitrotoluol, B. aus 4,6-Dinitro-3-chlortoluol mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 100°; dunkelgelbe Nadeln, F. 193°; 1,5 g l. in ca. 100 ccm sd. A. — 3-Methyl-4,6-dinitrodiphenylamin, $C_{18}H_{11}O_4N_2$ (VI.), B. aus 4,6-Dinitro-3-chlortoluol in konz. alkoh. Lsg. mit Anilin und Natriumacetat bei Siedetemp.; orangefarbene Blättchen, aus Eg., F. scharf bei 145°. — 3-Anilino-4,6-dinitrostilben, $C_{20}H_{15}O_4N_2$ (VII.), B. aus Methyl-dinitrodiphenylamin und Benzaldehyd mit Piperidin bei 180

bis 190°; dunkelrote Krystallblättchen, aus Eg., F. 182°. — *3-Piperidino-4,6-dinitrotoluol*, $C_{12}H_{15}O_4N_3$, B. aus Dinitrochlorotoluol, Piperidinchlorhydrat u. krystallisiertem Natriumacetat bei Erhitzen in konz. alkoh. Lsg.; gelbe Rhomben, aus Eg., F. 116°. — Gibt mit Benzaldehyd ebenso wie die Anilinoverb. *3-Piperidino-4,6-dinitrostilben*, $C_{19}H_{19}O_4N_3$, gelbrote Krystalle, aus h. Eg., F. 172°.



B. *2,4-Dinitro-3-chlorotoluol*, $C_7H_5O_4N_2Cl$. Dieses Isomere ist in dem Rückstand enthalten, der bleibt, wenn man bei der Darst. des 3-Methyl-4,6-dinitrophenylmalon- oder -acetessigesters von rohem Dinitro-m-chlorotoluol oder noch besser von den beim Umkrystallisieren des Rohprod. abfallenden Anteilen ausgeht u. die mit W. und NaOH ausgezogene äth. Reaktionsflüssigkeit eintrocknet; gelblichweiße Nadeln, aus A., F. 73°. — *Methylnitrobenzimidol*, $C_7H_5O_3N_4$ (VIII.), B. aus 2,4-Dinitro-3-chlorotoluol in A. mit Hydrazinhydrat bei Wasserbadtemp. und Behandeln des so erhaltenen *Dinitrotolylhydrazins* (Chlorhydrat: gelbe Nadeln) mit k., verd. NH_3 ; gelbe Flocken, zers. sich nach dem Trocknen bei 100–105° bei 176°.

III. *Einige Abkömmlinge des 3,5-Dinitro-2-chlorotoluols*. α -[2-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-acetessigsäureäthylester, $C_{12}H_{14}O_7N_2$ (IX.), B. aus 3,5-Dinitro-2-chlorotoluol beim Kochen mit Natriumacetessigester in Ä.; gelbe Nadeln, aus A., F. 79–80°. — Gibt beim Verseifen mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{W}$. [2-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-aceton, $C_{10}H_{10}O_5N_2$; gelblichweiße Blättchen, aus verd. A., F. 103–104°. — [2-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-malonsäurediäthylester, $C_{14}H_{16}O_8N_2$, B. aus Natriummalonester und Dinitro-o-chlorotoluol in Ä. beim Erhitzen; derbe, gelbliche Prismen, aus A., F. 87–88°. — Gibt mit Eg. u. H_2SO_4 bei Siedetemp. [2-Methyl-4,6-dinitrophenyl]-essigsäure, $C_9H_9O_5N_2$; weiße Nadeln, aus Eg., F. 202°. Gibt beim Schmelzen oder beim Kochen mit W. *3,5-Dinitro-1,2-xylol*, F. 74–75°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2117–31. 12/7. [18, 6.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

B. Ciusa und L. Vecchiotti, *Über Additionsprodukte der Derivate des Trinitrobenzols mit einigen aromatischen stickstoffhaltigen Substanzen*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 161; C. 1912. II. 820.) Vff. haben eine größere Zahl der in der Überschrift genannten Additionsverb. dargestellt zur Aufdeckung neuer gesetzmäßiger Beziehungen, wie Molekularverhältnis der Komponenten, Farbe etc., sowie zur Bestätigung bereits aufgestellter Regeln (Regel von BRUNI). Was die

Eigenschaften der Additionsprodd. anbetrifft, so lassen sie sich aus A. gut umkrystallisieren, aber sie lassen sich nicht alle wieder in die Komponenten spalten. Nur aus den Trinitrotoluolderivaten lassen sich die ursprünglichen Indole gewinnen, wenn man sie mit KOH zers. u. durch die alkal. Mischung einen raschen Dampfstrom durchleitet. Daher lassen sich die Trinitrotoluolderivate mit Vorteil an Stelle der Pikrate bei der Unters. der Indole verwenden.

Experimenteller Teil. α -Methylindoltrinitrobenzol, $C_9H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, B. beim Mischen der konz. alkoh. sd. Lsgg. der beiden Komponenten; rote Nadeln aus wenig A., F. 152°. — α -Methylindoltrinitrotoluol, $C_9H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot CH_3$, einziges Prod. der Rk.; gelbe Nadeln, F. 110°; liefert bei der Zers. mit Kali und Wasserdampfdest. quantitativ α -Methylindol zurück. — α -Methylindoltrinitroanilin, $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$, ziegelrote Nadeln mit metallischem Reflex, F. 166°; wl. in A. — α -Methylindolpikrylchlorid, $C_9H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3Cl$, rote Nadeln, F. 115°. Die frühere (CIUSA, AGOSTINELLI, Gazz. chim. ital. 37. I. 214) Formulierung als Additionsverb. mit 2 Mol. Pikrylchlorid ist irrtümlich. — β -Methylindolpikrylchlorid, $C_9H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3Cl$, enthält ebenfalls nur ein Mol. Pikrylchlorid (vgl. auch Bemerkung bei der vorhergehenden Verb.). Rote Nadeln, F. 120°. — α, β -Dimethylindoltrinitrobenzol, $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, rote Nadeln, F. 175°. — α, β -Dimethylindoltrinitrotoluol, $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot CH_3$, rote Nadeln, F. 118°. — α, β -Dimethylindolpikrylchlorid, $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Cl$, dunkelrote Nadeln, F. 140°. — Tetrahydrocarbazolpikrylchlorid, $C_{12}H_{13}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Cl$, schokoladenbraune Nadelchen, F. 121°. — Carbazoltrinitrobenzol, $C_{12}H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, orangegelbe Nadeln, F. 204°. Eine Verb. mit 2 Mol. Trinitrobenzol wurde nicht erhalten. — Carbazol-1 $\frac{1}{2}$ -trinitrotoluol, $2C_{12}H_9N \cdot 3C_6H_3(NO_2)_3 \cdot CH_3$, B. aus Carbazol und überschüssigem (2 Mol.) Trinitrotoluol. Gelbe Nadeln, F. 160°. — Carbazoltrinitrotoluol, $C_{12}H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot CH_3$, gelbe Nadeln, heller als die vorhergehenden, beginnt bei 140° zu schm., ist aber bei 200° noch nicht vollständig geschmolzen. — Carbazolpikrylchlorid, $C_{12}H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Cl$, B. aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in sd. A. oder sd. Aceton. Dunkelrote Krystalle, erweicht bei 140°, F. 155°. Mit Pikrinsäure wird nur das Pikrat $C_{12}H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ vom F. 182° erhalten. — Phenylindol-1 $\frac{1}{2}$ -trinitrotoluol, $2C_{14}H_{11}N \cdot 3C_6H_3(NO_2)_3 \cdot CH_3$, gelbe Nadeln, F. 97°. — Phenylindolpikrylchlorid, $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot Cl$, carminrote Nadeln, F. 119°. Mit Pikrinsäure wird nur das Pikrat $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ vom F. 127° erhalten. (Gazz. chim. ital. 43. II. 91—96. 15/7. [19/4.] Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Frank George Pope und Winifred Isabel Willett, *Farbe und Konstitution von Azomethinverbindungen*. Teil III. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London 93. 1914; C. 1909. I. 279.) Azomethine des Aminoazobenzols haben eine ähnliche Absorption wie die Stammverb. — Benzalaminoazobenzol, F. 130,5°, $1/\lambda = \text{ca. } 2610$. — *p*-Oxybenzalaminoazobenzol, $C_{15}H_{15}ON_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, aus *p*-Oxybenzaldehyd und Aminoazobenzol in h. A., orangegelbe Nadeln aus Toluol, F. 231°, $1/\lambda = \text{ca. } 2670$. — *p*-Methoxybenzalaminoazobenzol, $C_{20}H_{17}ON_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, aus Anisaldehyd und Aminoazobenzol in A., orangebraune Tafeln aus Eg., F. 149°. — *p*-Nitrobenzalaminoazobenzol, $C_{15}H_{14}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Aminoazobenzol in A., orange Tafeln aus Eg., F. 182,2° (korr.), $1/\lambda = \text{ca. } 2610$. — 2,4-Dioxybenzalaminoazobenzol, $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_3(OH)_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, aus β -Resoreylaldehyd und Aminoazobenzol in A., bronze Blättchen aus A., F. 163° (Zers.).

Methylanilin-*o*-sulfosaures Natrium, $Na \cdot C_7H_7O_6NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, aus Anilin, Formaldehyd und Natriumdisulfid, farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus verd. A., liefert beim Kuppeln mit diazotiertem *p*-Nitroanilin Verb. $Na \cdot C_{13}H_{11}O_5N_4S = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, rote Nadeln aus verd. A., die bei Einwirkung

von warmer verd. NaOH *p*-Nitroaminoazobenzol liefert. — *p*-Nitrobenzolazobenzolazophenol, $C_{13}H_{13}O_3N_5$, aus diazotiertem *p*-Nitroaminoazobenzol und alkal. Phenol, braune Krystalle aus Eg., F. 263°, $1/\lambda = 2550$, die Lsg. in H_2SO_4 ist violett; entsprechend der längeren Kette von Doppelbindungen (HEWITT, MITCHELL, Journ. Chem. Soc. London 91. 1251; C. 1907. II. 1076) ist das Na-Salz blauer als das des *p*-Nitrobenzolazophenols. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1258—63. Juni. London. Univ. East London College.) FRANZ.

Benjamin Jablonower, *Eine Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Phenol und Formaldehyd*. Vf. hat versucht, den Verlauf der Rk. zwischen Phenol und Formaldehyd in Ggw. wechselnder Mengen NH_4OH durch Bestst. der D. in bestimmten Zwischenräumen zu verfolgen. Die D. nimmt zu, so lange erhitzt wird; doch wird die Zunahme selbst mit der Zeit immer kleiner. Die Zunahme der D. wächst mit steigender Temp. und mit zunehmendem Prozentgehalt an kondensierendem Medium. Die regelmäßigsten Ergebnisse werden bei dem größten Überschuß an Formaldehyd gewonnen. Für die D. *s* bei Zimmertemp. einer gegebenen Lsg. Phenol in Formaldehyd mit Zusatz einer stark verd. NH_4OH -Lsg. von bekanntem Gehalt nach dem Erhitzen während einer gegebenen Zeit *t* auf eine gegebene Temp. *T* wird folgende Gleichung mit Vorbehalt aufgestellt:

$$s = s_0 + t(k_p \text{ bei } T + \Delta p K_p \text{ bei } T' + \Delta T K_T).$$

Darin ist s_0 die Anfangs-D. bei Zimmertemp., $k_p \text{ bei } T$ ist der bekannte Wert der Geschwindigkeitskonstante für eine gegebene Mischung Formaldehyd u. Phenol mit „*p*“ Volum-% n. NH_4OH bei der Temp. *T* erhitzt. Δp ist der Unterschied zwischen „*p*“ und dem %-Gehalt *p'* des kondensierenden Mediums in der gegebenen Lsg. $\Delta p = p' - p$. $K_p \text{ bei } T'$ ist der „Prozentkoeffizient“ der Geschwindigkeitskonstanten bei der gegebenen Temp., ΔT die Differenz zwischen *T'*, der Temp., bei welcher die Lsg. erhitzt wird, und *T*, $\Delta T = T' - T$ und K_T ist der „Temperaturkoeffizient“ der Geschwindigkeitskonstanten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 811—20. Juni. [25/3.] Garfield N. J. Lab. of Hemming Manufacturing Co.)

LEIMBACH.

John Edward Purvis und **Nial Patrick Mc Cleland**, *Die Absorptionsspektren verschiedener Benzolderivate*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 433; C. 1913. I. 2022.) Der Dampf des Phenols zeigt ein aus vielen Bändern bestehendes Absorptionsspektrum, die bei erhöhter Temp. zu einem Bande zusammengehen, das dem Absorptionsbande der Lsg. ähnlich ist; der Eintritt des Hydroxyls hat die Absorption des Benzoldampfes völlig verändert. Die Kresole besitzen im Vergleich mit dem Phenol eine geringere Anzahl von Bändern, Brenzcatechin und Guajacol noch weniger. Die Verminderung ist bei den Chlorphenolen geringer als bei den Kresolen; die Chloraniline haben weniger Bänder als Anilin, das sich ebenfalls erheblich vom Benzol unterscheidet. Der Übergang vom Benzaldehyd zu Acetophenon und Benzophenon bewirkt auch eine Reduktion der Anzahl der Bänder. Nitrobenzol, die Dinitrobenzole, Nitrotoluole, Nitrophenole, Nitroanisole, Nitroaniline und Nitrobenzaldehyde haben als Dampf ein ähnliches Spektrum wie in A., nur ist das letztere mehr zum Rot hin verschoben. Unter den Isomeren ist die Störung bei der o-Verb. stets am größten. Es soll versucht werden, die früher entwickelte Theorie der Oscillationszentren zu einer Theorie von Elektronenschwingungen auszubauen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1088—1108. Juni. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

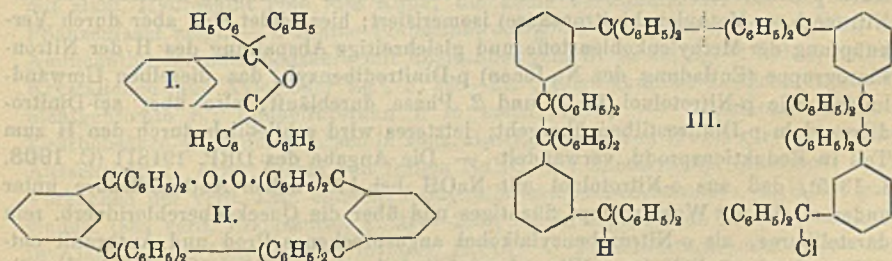
N. Puschin und **I. Grebenschtschikow**, *Gleichgewichte einiger organischer Systeme*. Fortsetzend ihre Unterss. (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 244;

C. 1912. I. 1947) geben Vf. nunmehr noch die Angaben für die Systeme: 1. *Diphenylamin-p-Nitroanisol*. Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkte (51,5 Mol.-% p-Nitroanisol) schneiden entsprechend der Temp. 20,5°; feste Lsgg. werden nicht gebildet. Eine charakteristische Eigentümlichkeit dieses Systems besteht darin, daß die fl. Phase orangefarbig ist, während die feste Phase farblos erscheint. Bei der Abkühlung des Systems unter die Temp. des eutektischen Punktes (20,5°) erstarrt dieselbe und wird gleichzeitig farblos. — 2. *Urethan-Diphenylamin*. Das System besteht aus zwei sich im eutektischen Punkte schneidenden geraden Linien (bei 39 Mol.-% Diphenylamin und 39,2°); feste Lsgg. werden auch hier nicht gebildet. — 3. *Urethan-p-Nitroanisol* bildet gleichfalls keine festen Lsgg.; das Diagramm besteht aus zwei geraden Ästen, welche sich im eutektischen Punkte (36,5 Mol.-% p-Nitroanisol und der Temp. 34,2°) schneiden. — 4. *m-Nitroanilin-Naphthalin* verhält sich ebenso wie die drei vorhergehenden Systeme; eutektischer Punkt bei 75 Mol.-% Naphthalin und 68°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 741—45. 20/7. St. Petersburg. Elektro-techn. Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

O. Stark und O. Garben, *Zur Frage der Metachinoide. II.* (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 659; C. 1913. I. 1342.) Die weitere Unters. des in der I. Mitteilung beschriebenen KW-stoffs aus Isophthalsäureester und Phenylmagnesiumbromid hat die Auffassung desselben als ein Metachinoid weiter gestützt. Seine Beständigkeit gegenüber Luft u. O ist eine für ein Triarylmethylderivat unmöglich große. Auch sein Verhalten gegenüber Halogenwasserstoffen weicht offenbar von dem der Triarylmethyle stark ab. — Das in der ersten Abhandlung beschriebene, höher schmelzende Isomere des Körpers konnte jetzt als die p-Verb. identifiziert werden. Es ist aber nicht, wie früher vermutet, bei der GRIGNARDSchen Rk. durch eine Gruppenwanderung entstanden, sondern sein Auftreten beruht darauf, daß das Ausgangsmaterial, der Isophthalsäuredimethylester, immer noch erhebliche Mengen an Terephthalsäureester enthält.

Experimentelles. *Tetraphenyl-m-xyllylen*, $C_{32}H_{24}$, ist, wenn er einmal aus der Reaktionsbenzollsg. ausgeschieden ist, auch in frisch dargestelltem Zustand wl. in Bzl.; es ist swl. in A., Ä., Aceton, Essigester, Bzl., Lg., Toluol, Eg., Essigsäureanhydrid; auch beim Aufkochen mit diesen Lösungsmitteln verändert es nicht seine Farbe; in der Wärme l. in CS_2 , Chlf., Anilin, Toluidin, Nitrobenzol, Brombenzol, Jodbenzol; verändert in Berührung mit konz. H_2SO_4 seine Farbe nicht; beim Erhitzen damit verkohlt er. — *Oxyd des Tetraphenyl-m-xyllylens*, $C_{32}H_{24}O$ oder $(C_{32}H_{24}O)_2$ (I. oder II.), B. aus dem KW-stoff in Bzl.-Lsg., die ca. 8 Wochen lang



in Berührung mit der Luft gestanden hatte, unter gelegentlichem Durchleiten von O; weißes Prod., unl., außer in h. Nitrobenzol, aus dem er sich nur unvollständig wieder ausscheidet; beginnt sich bei 200° zu verfärben, zers. sich dann langsam fortschreitend, vollständig bei ca. 250°. — *Verbindung* $(C_{32}H_{24})_4$, HCl (III.?), B. beim

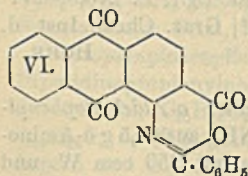
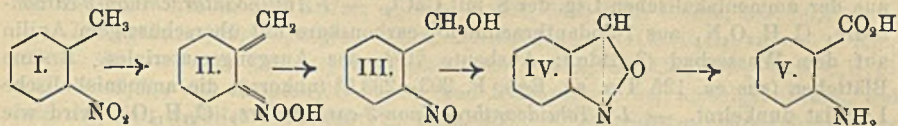
Einleiten von trockenem HCl-Gas in die Bzl.-Lsg. des KW-stoffs; weiße, undeutliche Nadeln, aus sd. Lg., verfärbt sich bei 275°, F. 286—287° unter vollständiger Zers.; unl. in Lg., A., Ä., ll. in Chlf., Bzl.; l. in sd. Bzl. mit tiefgelber Farbe, wobei anscheinend der Körper an der Stelle der punktierten Linie in zwei Triarylmethylreste dissoziiert, wodurch einerseits die gelbe Farbe der Bzl.-Lsg., andererseits das Resultat der Mol.-Gew.-Best. [entsprechend $\frac{1}{2}(C_{26}H_{24})_4 \cdot HCl$] erklärt wird.

Diäthyläther des Tetraphenyl-m-xylylenglykols, $C_{26}H_{26}O_2$, B. aus Tetraphenyl-m-xylylendichlorid bei längerem Erhitzen mit absol. A. zum Sieden; aus A., F. 116 bis 117°; swl. in A.; ll. in Bzl., Lg., Ä., Aceton, Chlf., CS_2 , wl. in A. und Eg. — *Dimethyläther des Tetraphenyl-m-xylylenglykols*, $C_{24}H_{30}O_2$, Löslichkeitsverhältnisse wie die des Diäthyläthers; F., aus Methylalkohol, 103—104°. — *Tetraphenyl-m-xylylenglykoldiacetat*, $C_{26}H_{30}O_4$, B. aus aus Eg. umkrystallisiertem Glykol mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Nadeln, aus Eg., F. 90—91,5°; ll. in Bzl., Ä. und Alkoholen; l. in Eg. und Lg. nur in der Wärme.

Vf. haben folgende *Derivate des Tetraphenyl-p-xylylenglykols* (vgl. THIELE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1463; C. 1904. I. 1341) dargestellt: *Tetraphenyl-p-xylylenglykol*, $C_{26}H_{26}O_2 + C_2H_4O_2$, B. bei der Aufarbeitung der Rohprodd. der GRIGNARDSchen Rk. analog der m-Verb. durch Umkrystallisieren aus Eg.; weiße, gut ausgebildete, balkenförmige Prismen, F. 168—169°; verliert den Krystallessig im Vakuum bei 130—140°; F., von Essigsäure befreit, 171—171,5° (scharf); läßt sich aus Bzl. umkrystallisieren; wl. in Lg., Ä.; in der Wärme ll. in Bzl., Eg. — *Tetraphenyl-p-xylylendichlorid*, $C_{22}H_{24}Cl_2$, B. aus der Eg.-Lsg. des p-Glykols mit HCl-Gas; flache Nadelchen, aus Bzl., F. 239—240° bei vorherigem Verfärben und Sintern; wl. in Ä., Lg., mäßig l. in Bzl. Erfährt durch W. und A. Hydrolyse, resp. Alkoholyse. — *Tetraphenyl-p-xylylenglykoldiacetat*, $C_{26}H_{30}O_4$, B. aus p-Glykol mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Krystalle, aus Eg., F. 203—204°, nach Sintern bei 198°; wl. in Lg., Ä., A., in der Wärme zl. in Bzl. u. Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2252—59. 12/7. [26/6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Roland Scholl, *Über den Mechanismus der Umlagerung von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure und die Übertragung der Reaktion in die Anthrachinonreihe*. o-Nitrotoluol isomerisiert sich bei der Einw. von h. NaOH wahrscheinlich zu *aci-Nitrotoluol* (o-Methylenchinitronsäure = II.), das durch Aufnahme u. Wiederabspaltung von W. in o-Nitrosobenzylalkohol (III.) übergeht; dieses gibt mit h. W. Anthranil (IV.), letzteres mit h. NaOH Anthranilsäure. Eine analoge Reaktionsfolge wie für die B. von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol (I.—V.) ist für den Übergang des 2-Methyl-1-nitroanthrachinons in 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure anzunehmen. — Auch p-Nitrotoluol wird bei der Einw. von h. NaOH vermutlich zunächst zur *aci-Nitroverb.* (p-Methylenchinitronsäure) isomerisiert; hier bildet sich aber durch Verknüpfung der Methylenkohlenstoffe und gleichzeitige Abspaltung des H der Nitronsäuregruppe (Entladung der Na-Ionen) p-Dinitrodibenzyl, das dieselben Umwandlungen wie p-Nitrotoluol in 1. und 2. Phase durchläuft, also über *aci-Dinitrodibenzyl* in p-Dinitrostilben übergeht; letzteres wird schließlich durch den H zum Teil in Reduktionsprodd. verwandelt. — Die Angabe des DRP. 194811 (C. 1908. I. 1345), daß aus o-Nitrotoluol mit NaOH bei 170° neben Anthranilsäure unter anderem ein mit Wasserdampf flüchtiges und über die Quecksilberchloridverb. rein darstellbares, als o-Nitrosobenzylalkohol angesprochenes Prod. und Anthranil entstehen, ist bezüglich des o-Nitrosobenzylalkohols sicher, bezüglich des Anthranils wahrscheinlich falsch, da beide unter diesen Bedingungen rasch weiter verwandelt werden; auch gibt o-Nitrosobenzylalkohol mit $HgCl_2$ weder in wss., noch in alkal. Lsg. eine Verb. — Ähnliches gilt für die Angaben des DRP. 199317 (C. 1908. II. 210), wonach die beim Kochen von o-Nitrotoluol mit NaOH u. HgO zunächst ent-

stehende Monoquecksilberverb. mit konz. HCl ein Prod. liefern soll, das vermutlich die Zus. des o-Nitrosobenzylkohols hat.



Experimenteller Teil. (Nach Verss. von Robert Knoch und Hans Lieb.) Zur Darst. von 1-Aminoanthraquinon-2-carbonsäure, C₁₅H₉O₄N, kocht man 2-Methyl-1-nitroanthrachinon mit überschüssiger 30%ig. methylalkoh. KOH 7—8 Stdn. unter Rückfluß und leitet nach dem Verdünnen mit h. W. durch die rote Fl. 1 Stde. lang einen Luftstrom, um Reaktionsprodd. vom Anthrahydrochinontypus wieder zu

oxydieren; Ausbeute ca. 25% des Ausgangsmateriales. Die Aminosäure bildet braunrote, schimmernde Nadeln (aus ca. 30 Tln. sd. Nitrobenzol), F. 286°, unl. in Lg., wl. in den anderen tiefsd. Mitteln, langsam l. in ca. 16 Tln. sd. Xylol, ll. in Anilin und sd. Nitrobenzol. Verd. NaOH und Sodalslg., sowie NH₃ und besonders leicht wss. Pyridin lösen in der Hitze mit dunkelroter, konz. H₂SO₄ mit schwarzbrauner Farbe. Die Hydrosulfitküpe ist rotbraun. Ca. C₃₀H₁₆O₈N₂, dunkelrote Kryställchen. Ag. C₁₂H₉O₄N, aus ammoniakalischer Lsg. der S. mit überschüssiger, w. AgNO₃. — Die Hauptmenge des Reaktionsprod. aus Methylnitroanthrachinon und methylalkoh. KOH ist ein schwarzer, alkal. Körper, der aus einem in Chlf. unl. und einem darin l. Prod. besteht. Beide, nicht völlig zu reinigenden Prodd. haben die ungefähre Zus. C₃₀H₁₅O₈N; das eine färbt aus alkal. Hydrosulfitküpe Baumwolle violettbraun, das andere graubraun. Möglicherweise handelt es sich um Gemische amidierter Derivate des Anthraflavons. — 2-Methyl-1-nitroanthrachinon schm. bei 269—270°, beginnt bei 330—332° Gas zu entwickeln und schäumt dann plötzlich in heftiger Rk. unter Ausstoßung von rotem Rauch auf; der Rückstand (Ausbeute 65% bei Verdünnen mit Quarzsand) färbt aus schwarzbrauner Küpe ungebeizte Baumwolle braun an.

Durch 12-stdg. Kochen einer Lsg. der 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure in 2 Tln. Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverb. C₁₇H₁₁O₆N; bronzeglänzende, braune Blättchen (aus Eg.), F. 214—215°, swl. in Essigsäureanhydrid. — 2-stdg. Kochen von 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol ergibt das Anhydrid der 1-Benzoylaminoanthrachinon-2-carbonsäure, 3,4-Phthaloylanthranyl-lacton = VI.; gelbe Nadeln, unl. in Laugen und NH₃; liefert mit alkal. Hydrosulfit eine rote Küpe, die keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt. — 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-carbonsäure, C₁₅H₉O₄NBr, aus Aminoanthrachinoncarbonsäure mit überschüssigem Br in sd. Eg. (1 Stde.); hellrote Kryställchen (aus Xylol oder Eg.), F. 296—298°, zeigt ähnliche Löslichkeit wie die nichtgebromte S.; dunkelrotbraun l. in konz. H₂SO₄. — 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure wird durch Lösen in konz. H₂SO₄, Zusatz von W. bis zur beginnenden Ausscheidung, dann Zusatz von festem NaNO₂ bei Zimmertemp. diazotiert; durch Verkochen der verd. Lsg. entsteht 1-Oxyanthrachinon-2-carbonsäure, C₁₅H₉O₅; gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 224—225°, zll. in organischen Mitteln, dunkelrot in Alkalien und NH₃, gelbrot in konz. H₂SO₄. — 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure, C₁₅H₇O₄J, aus dem Diazoniumsulfat mit überschüssigem wss. KJ; hellgelbe Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), F. 266—267°, zers. sich beim Erhitzen über den F. unter B. von Jod und Anthrachinon-2-carbonsäure; braunrot l. in konz. H₂SO₄, hellrot in Alkalien und NH₃. — 1,1'-Dianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäure, C₃₀H₁₄O₈, aus 1-Jod-

anthrachinon-2-carbonsäure mit Kupferpulver bei 265° in einer Kohlensäureatmosphäre (20 Min.); Ausbeute ca. 60% der Theorie; Krystalle (aus Xylol). $\text{Ca} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8$, aus der ammoniakalischen Lsg. der S. mit CaCl_2 . — *1-Anilinoanthrachinon-2-carbonsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, aus 1-Jodanthrachinon-2-carbonsäure mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad (3 Std.); Ausbeute 70% des Ausgangsmateriales. Braune Blättchen (aus ca. 125 Tln. sd. Eg.), F. 293—293,5° (unkorr.); die ammoniakalische Lsg. ist dunkelrot. — *1-p-Toluidoanthrachinon-2-carbonsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4$, wird wie die Anilinosäure dargestellt; violette Blätter (aus 190 Tln. sd. Eg.), F. 276,5—277° (unkorr.). (Monatshefte f. Chemie 34. 1011—26. 22/7. [24/4.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)
HÖHN.

Wilhelm Glud, *Die Synthese des o-Aldehydphenylglycins*. *o-Aldehydphenylglycinamidoxim*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, aus 22,5 g o-Aminobenzaldoxim und 17 g Chloracetamid bei 3-stünd. Erhitzen mit 350 ccm W. und 9 g CaCO_3 , mkr. Prismen aus W., F. 212—214° (Zers.), kaum l. in k. W., swl. in organischen Fl.; beim Schmelzen mit KOH entstehen Phenylglycin-o-carbonsäure und Indigo, beim Erhitzen mit Kalk Indolderivate. — *o-Cyanphenylglycin*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (DRP. 206903; C. 1909. I. 807), aus 0,5 g o-Aldehydphenylglycinamidoxim beim Lösen in 5 ccm konz. H_2SO_4 unter Erwärmen, mkr. Nadeln aus konz. H_2SO_4 beim Gießen der Lsg. auf Eis, F. ca. 192° (Zers.) nach vorherigem Sintern, wl. in organischen Fl., ll. in w. Wasser. — *o-Aldehydphenylglycinnoxim*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{NOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 10 g o-Aldehydphenylglycinamidoxim beim Kochen mit 125 ccm 2-n. NaOH; man fügt 250 ccm n. H_2SO_4 hinzu; Krystalle aus W., F. 134° (Gasentw.), sll. in Ä., Aceton, A., zl. in h. W., Chlf. — *o-Aldehydphenylglycin*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 3 g o-Aldehydphenylglycinamidoxim beim Kochen mit 150 ccm 5-n. H_2SO_4 in 10 Min., Tafeln aus W. + Methylalkohol, F. 176—177°, ll. in w. W., A., wl. in Bzl., Chlf.; beim Erhitzen mit Kalk tritt Indolgeruch auf; beim Schmelzen mit KOH entstehen je nach den Bedingungen Phenylglycin-o-carbonsäure oder Indigo. — Die Reaktionen zwischen o-Aminobenzaldehyd oder seinem Oxim und Chloressigsäure oder ihrem Ester geben schlechte Ausbeuten. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1251—54. Juni. DAVY FARADAY Lab.)
FRANZ.

E. André, *Untersuchungen über einige Acetylenverbindungen*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. de France, s. C. 1910. II. 734; 1911. I. 1204. 1203; II. 137; 1912. II. 1024.) Nachzutragen ist folgendes: *Phenylacetylen* wurde nach dem Verf. von MOUREU und DELANGE (Ann. Chim. et Phys. [7] 25. 239; C. 1902. I. 522) dargestellt. Die Ausbeute ließ sich auf 58% dadurch erhöhen, daß man das Einwirkungsprod. der alkoh. Kalilauge auf Styroldibromid in verd. HCl anstatt in reines W. eintrug. — *Phenylbutin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}:\text{CH}$, farblose, stark lichtbrechende Fl., Kp.₇₆₀ 189—191°, D.^o 0,9375, D.²⁰ 0,9218, n_D²⁰ = 1,5212, Mol.-Refr. 42,960, ber. 43,347. — *A₂-Phenylbutin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, Kp.₁₃ 72—73°, Kp.₇₅₄ 177—178°, D.^o 0,8991. — *Isoheptin*, $\text{C}_7\text{H}_{12} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}:\text{CH}$, durch Kondensation von Isobutylmagnesiumchlorid mit Allyljodid, Bromieren des resultierenden Isoheptens u. Behandeln des Dibromids mit festem KOH im Ölbad bei 130°, stark riechende, schwer verbrennliche Fl., Kp. 92—93°, D.^o 0,7515, D.¹⁷ 0,7365, n_D¹⁷ = 1,4075, Mol.-Refr. 32,120, ber. 32,438. — *Isohepten*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, Kp.₇₆₃ 84—85°, D.^o 0,7087. *Propionylphenylbutin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus der K-Verb. des Phenylbutins und Propionylchlorid in Ggw. von Bzl., schwach gelbliche, stark riechende, lichtbrechende Fl., Kp.₁₃ 162—163°, D.^o 1,0156, D.¹⁹ 1,0070, n_D¹⁹ = 1,5296, Mol.-Refr. 57,010, ber. 51,833. — *Propionylisoheptin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3)_2 \cdot$

$\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus der K-Verb. des Isoheptins u. Propionylehlorid in Ggw. von Ä., farblose, ziemlich bewegliche Fl. von starkem Geruch, Kp.₁₅ 100 bis 101°, D.^o 0,8902, D.¹⁹ 0,8738, n_D¹⁹ = 1,4466, Mol.-Refr. 56,442, ber. 56,432.

Diäthylaminopropionylstyrol, $\text{C}_8\text{H}_9\cdot\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, F. 45°, Kp.₁₄ 179—180°. — *Diäthylaminopropionylisohepten*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus Propionylisoheptin und Diäthylamin bei niedriger Temp., sich mit der Zeit gelblich färbende Fl., Kp.₁₃ 163°. — *Piperidinopropionylphenylbuten*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}_6\text{H}_{10}): \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus Propionylphenylbutin und Piperidin, Krystalle aus PAe., F. 44°.

Propionylphenylbutanon, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus Piperidinopropionylphenylbuten u. Oxalsäure in äth. Lsg., farblose Fl., Kp.₁₃ 166°, D.^o 1,0460. $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Cu}$, blaue Krystalle, F. 163°. — *Methylpropionylhexanon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus Diäthylaminopropionylisohepten und Oxalsäure in äth. Lsg., farblose, ziemlich bewegliche Fl., Kp.₁₄ 106°, D.^o 0,9262. $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Cu}$, blaue Krystalle, F. 124°.

Die β -substituierten Aminoäthylenketone verhalten sich bei der Einw. von Hydroxylamin anders, als bei der Einw. von Hydrazinhydrat. Die Rk. ist hier eine komplizierte und liefert ein Gemisch von mehreren Verb. So erhielt Vf. bei der Einw. von Hydroxylamin auf *Diäthylaminobenzoylstyrol* u. a. eine geringe Menge des erwarteten Diphenyl-3,5-isoxazols, F. 142°, neben zwei weiteren Verb., von denen die eine bei 163° schmilzt. — *Amyl-3-phenyl-5-isoxazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11}): \text{N}\cdot\text{O}$, aus Caproylphenylacetylen u. Hydroxylamin in verd. alkoh. Lsg., blaßgelbliche Krystalle, F. 25—26°, Kp.₁₃ 186—187°. — *Isobutyl-3-*

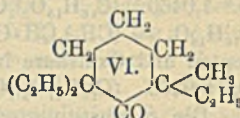
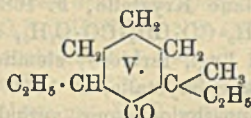
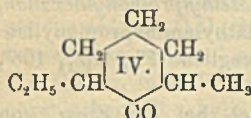
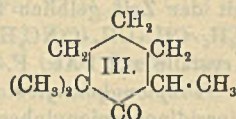
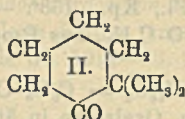
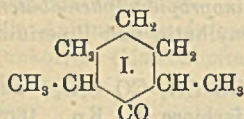
phenyl-5-isoxazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9): \text{N}\cdot\text{O}$, aus Isovalerylphenylacetylen und Hydroxylamin, kaum gefärbte Fl., Kp.₁₃ 172°. — *Amyl-3-phenyl-5-*

pyrazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11}):\text{NH}\cdot\text{N}$, aus Caproylphenylacetylen und Hydrazinhydrat, gelbe Blättchen aus PAe., F. 77—78°, ll. in A. — Bei der Reduktion durch Na u. A., Na-Amalgam oder Al-Amalgam verlieren die β -substituierten Aminoäthylenketone ihr Amin in wenig glatter Rk. (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 540—96. August.)

DÜSTERBEHN.

A. Haller, *Tetraalkylierung des α - oder 1-Methylcyclohexanons*. (Vgl. S. 41.) Während die Alkylierung des Cyclohexanons durch Methyl- u. Allyljodid in Ggw. von Na-Amid leidlich gute Ausbeuten liefert, ergeben die Verss. zur Darst. der entsprechenden Äthyl-derivate infolge innerer Kondensation höchst unbefriedigende Resultate. Wie sich nunmehr herausgestellt hat, gelingt die Äthylierung, wenn das zu alkylierende Keton eine Methylgruppe enthält, und zwar verläuft die Rk. um so leichter, je näher sich die Methylgruppe der CO-Gruppe befindet. — Bei der Einw. von Na-Amid und CH_3J auf 1-Methylcyclohexanon erhält man in der Hauptsache das s. α,α' - oder 1,5-Dimethylcyclohexanon (I.), Fl. von schwach campherartigem Geruch, Kp. 170—171° (korr.), D.¹⁸ 0,9146, n_D¹⁸ = 1,4508, Mol.-Refr. 37,05, ber. 37,00, ist bereits auf einem anderen Wege von WALLACH dargestellt worden. Semicarbazon, prismatische Nadeln, F. 190—191°. In geringer Menge bildet sich gleichzeitig das α,α' - oder 1,1-Dimethylcyclohexanon (II.), welches im Gegensatz zu dem obigen s. Hauptprod. mit Na-Äthylat und Benzaldehyd Benzal-5-dimethyl-1,1-cyclohexanon, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$, Krystalle aus A., F. 78°, bildet. — 1,1,5-Trimethylcyclohexanon-6 (III.), aus dem s. Dimethylcyclohexanon, Na-Amid und CH_3J . campherartig riechende Fl., Kp.₇₅₅ 178—179° (korr.), D.¹⁸ 0,9043, n_D¹⁸ = 1,4493, Mol.-Refr. 41,60, ber. 41,67. — Durch erschöpfende Methylierung des Trimethylcyclohexanons gelangt man zu dem bereits l. c. beschriebenen 1,1,5,5-Tetramethyl-

cyclohexanon. — 1,5-Dimethylcyclohexanol, durch Reduktion des 1,5-Dimethylcyclohexanons mittels Na u. A., ziemlich dickliche, nach Eugenol riechende Fl., K_p_{748} 174,5—175,5° (korr.), D_4^{20} 0,9235, $n_D^{20} = 1,4628$, Mol.-Refr. 38,17, ber. 38,35. — 1,1,5-Trimethylcyclohexanol, erhalten wie die vorhergehende Verb., dickliche, nach Eugenol riechende Fl., K_p_{768} 186—187°, D_4^{20} 0,9128, $n_D^{20} = 1,4600$, Mol.-Refr. 42,61, ber. 42,95.



Bei der Äthylierung des 1-Methylcyclohexanons in Ggw. von Na-Amid erhält man ein Gemisch von Mono- und Diäthylmethylcyclohexanon mit ca. 6% Kondensationsprodd. 1-Methyl-5-äthylcyclohexanon-6 (IV.), Fl. von sehr angenehmem, an Campherspiritus erinnerndem Geruch, K_p_{745} 194—196° (korr.), D_4^{20} 0,9162, $n_D^{20} = 1,4555$, Mol.-Refr. 41,45, ber. 41,61. — 1-Methyl-1,5-diäthylcyclohexanon-6 (V.), Fl. von menthonartigem Geruch, K_p_{757} 222—224° (korr.), D_4^{20} 0,9054, $n_D^{20} = 1,4572$, Mol.-Refr. 50,55, ber. 50,82. — 1-Methyl-1,5,5-triäthylcyclohexanon-6 (VI.), aus dem obigen Methyl-diäthylcyclohexanon, Na-Amid und C_2H_6 , menthonartig riechende Fl., K_p_{765} 249—252° (korr.), K_p_{118} 123—126° (korr.), D_4^{20} 0,9132, $n_D^{20} = 1,4634$, Mol.-Refr. 59,17, ber. 60,00. — 1-Methyl-5-äthylcyclohexanol, nach Eugenol riechende Fl., K_p_{761} 202—204° (korr.), D_4^{20} 0,9268, $n_D^{20} = 1,4689$, Mol.-Refr. 42,78, ber. 42,95. — 1-Methyl-diäthylcyclohexanol, nach Eugenol riechende Fl., K_p_{749} 232—235° (korr.), D_4^{20} 0,9206, $n_D^{20} = 1,473$, Mol.-Refr. 51,85, ber. 52,15. — 1-Methyl-1,5,5-triäthylcyclohexanol, nach Eugenol riechende Fl., K_p_{769} 258—260° (korr.), D_4^{20} 0,9255, $n_D^{20} = 1,4769$, Mol.-Refr. 60,49, ber. 61,36. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 179—85. [21/7.*].)

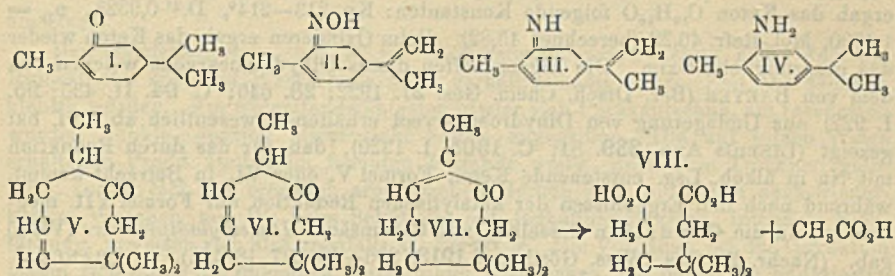
DÜSTERBEHN.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Das Crithmen. Über seine Konstitutionsformel.* III. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 43. II. 66—71. — C. 1913. I. 1637.)

CZENSNY.

O. Wallach, *Über das Verhalten von Carvoxim und Eucarvoxim gegen freien Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium.* Mitbearbeitet von Alan B. Albright und Rud. Klein. Carvon wird als α - β -ungesättigtes Keton bei Einw. von naszierendem H_2 leicht an der dem Carbonyl benachbarten Doppelbindung abgesättigt und ergibt Dihydrocarvon, während die Doppelbindung in der Seitenkette unangegriffen bleibt. Unter Ausschaltung der leichten Reduzierbarkeit der konjugierten Doppelbindung durch Überführung der Carbonyl- in die Oximgruppe müßte die Anwendung der PAALSchen Hydrierungsmethode, die in der Abänderung nach SKITA partielle Reduktionen ermöglicht, direkt zum Carvotanaceton (I.) führen. Beschränkt man bei Reduktion von Carvoxim mit freiem H_2 in Ggw. von kolloidem Pd die Wasserstoffzufuhr so weit, daß auf 1 Mol. Oxim nur 1 Mol. H_2 aufgenommen werden kann, so erhält man das Oxim des Carvotanacetons in einer bisher unbekanntem Modifikation. Beschränkt man die Wasserstoffzufuhr nicht, so schreitet die Reduktion unter B. von Nebenprodd. bis zum Tetrahydrocarvoxim fort. Gleichzeitig bilden sich auch basische Prodd., da die Oximgruppe

angreifbar ist, außerdem sind die Bedingungen der Reduktion, wie Konz. der Oxim-lsg. und Beschaffenheit des Katalysators von Einfluß auf den Verlauf der Rk. Ähnliche Ergebnisse hatte die Reduktion des Eucarvonoxims, bei der ein ganz neues *Dihydroeucarvonoxim* und ein *Tetrahydroeucarvonoxim* erhalten wurde.



Experimentelles. I. Reduktion des Carvoxims. Wird Carvoxim in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von 1% kolloidalem Pd (nach PAAL) mit H_2 geschüttelt, so verläuft die Absorption mit außerordentlicher Geschwindigkeit. Aus dem Rk-Prod. lassen sich durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck folgende Substanzen isolieren: 1. *Tetrahydrocarvon* (LIEBIGS Ann. 381. 64; C. 1911. II. 1794), Kp.₁₁ 115—119°; 2. *Carvacrylamin*, Kp. 240°. Die Entstehung dieser aromatischen Base (sie läßt sich diazotieren) erklärt sich durch sehr energische Reduktion an der Oximgruppe und verläuft wohl von II. zu einer *Iminbase* (III.), die sich analog der B. von Carvacrol aus Carvon zu Carvacrylamin (IV.) umlagert.

Bei Anwendung der SKITASchen Modifikation, d. h. bei Gummy arabicum als Schutzkolloid und in verd. wss.-methylalkoh. Lsg. verläuft die Rk. gemäßiger, besonders wenn man nach Absorption von 1 Mol. H_2 unterbricht. Aus dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Rückstande krystallisiert bald in schönen, durchsichtigen Prismen eine Substanz vom F. 66—67° aus. Die Analyse stimmte auf ein Oxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NOH}$, es ist optisch-aktiv, in 4,5%ig. methylalkoh. Lsg., $[\alpha]_D = +18,66^\circ$. Aus dem mit verd. H_2SO_4 freigemachten Keton wurde das Semicarbazon dargestellt, das einen mit dem des aktiven *Carvotanacetone-semicarbazon* (LIEBIGS Ann. 336. 36; C. 1904. II. 1469) übereinstimmenden F. von 173° und auch den diesem eigentümlichen Dimorphismus aufwies. Das freie Keton zeigte Kp. 229,5°, D.²⁰ 0,9376, $n_D = 1,4813$, Mol.-Ref. 46,13. Wurde es wieder oximiert, so erhielt man nicht das bei 66—67° schmelzende Oxim zurück, sondern das aktive *Carvotanacetoxim* vom F. 75—76°. Dieses Auftreten einer neuen, stereoisomeren Modifikation, die nur durch Reduktion des Carvoxims entstehen kann, hat ein Analogon an dem vom Vf. beobachteten Verhalten des Pinocamphoxims (LIEBIGS Ann. 389. 186; C. 1912. II. 189). Die neue Modifikation des Carvotanacetoxims entsteht bei der Hydrierung nach PAAL, wie ein Parallelvers. zeigte, wenn man nach Aufnahme von 1 Mol. H_2 unterbricht, doch nur in geringer Menge. Die Reduktion von *Dihydrocarvoxim* unter den angegebenen Bedingungen führte ohne B. merklicher Mengen NH_3 oder organischer Basen glatt zum *Tetrahydrocarvoxim*.

II. Reduktion des Eucarvoxims. Die Versuchsergebnisse sind hier analog. Die Reduktion in konzentrierter, methylalkoh. Lsg. ergibt neben etwas NH_3 u. aromatischer Base als Hauptprod. eine neue krystallinische Modifikation des *Tetrahydroeucarvoxims*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NOH}$. Aus wss. Methylalkohol wollige Nadeln vom F. 56—57°. Das durch H_2SO_4 freigemachte Keton ergab zwei schon früher beschriebene (LIEBIGS Ann. 339. 108; C. 1905. I. 1320) Modifikationen des *Semicarbazons* vom F. 191—192° und vom F. 161—163°. Das regenerierte *Tetrahydroeucarvon* zeigte Kp. 207°, D.²⁰ 0,906, $n_D = 1,4553$; Mol.-Ref. 56,15 (berechnet 46,22).

Es gelang nicht, beim Oximieren des regenerierten Ketons das Ausgangsoxim vom F. 56—57° wiederzuerhalten.

Bei gelinder Reduktion des Eucarvoxims erhält man das *Dihydroeucarvoxim*, $C_{10}H_{16}NOH$ vom F. 122—123°. Über das *Semicarbazon* vom F. 195—197° gereinigt, ergab das Keton $C_{10}H_{16}O$ folgende Konstanten: Kp. 213—214°, D.²¹ 0,9325, $n_D = 1,4790$, Mol.-Refr. 46,22 (berechnet 45,82). Beim Oximieren ergab das Keton wieder das ursprüngliche Oxim. Die Eigenschaften dieses Dihydroeucarvoxims weichen von dem von BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1922; 28. 646; C. 94. II. 435; 95. I. 922) aus Unlagerung von Dihydroeucarveol erhaltenen wesentlich ab. Vf. hat gezeigt (LIEBIGS Ann. 339. 84; C. 1905. I. 1320), daß für das durch Reduktion mit Na in alkoh. Lsg. entstehende Keton Formel V. oder VI. in Betracht kommt, während nach den Ergebnissen der katalytischen Reduktion nur Formel VII. möglich ist, da die Oxydation desselben mit Chromsäure *Dimethyladipinsäure* (VIII.) gab. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913. 236—48. 7/7. [8/2.*]) FRANCK.

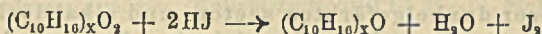
Thomas Martin Lowry und Harold Reuben Courtman, *Studien über dynamische Isomerie*. Teil XV. *Der Einfluß des Lichtes auf die Isomerisation*. (Vgl. S. 867.) Bei der großen Empfindlichkeit vieler Isomerisationen gegen spurenweise Verunreinigungen und der oft starken katalytischen Wrkg. des Lichtes war ein Einfluß des Lichtes auf die Geschwindigkeit der Isomerisation zu erwarten. Um einen solchen feststellen zu können, wurde eine Reihe von Stoffen in einem Quarz-polarimeterrohr mit Kühlmantel der Einw. der Strahlen einer Quarzquecksilberlampe oder eines Ni-Fe-Bogens ausgesetzt. Eine Veränderung der Geschwindigkeit durch die Bestrahlung mußte sich daraus ergeben, daß die während derselben eingetretene Änderung eine Abweichung von der Mutarotationszeitkurve vor u. nach der Exposition verursacht. Die Verss. ergaben, daß die Isomerisation von *Glucose*, *Galaktose*, *Maltose*, *Nitrocampher* und *Oxymethylencampher* durch Licht nicht beschleunigt wird. Beim *Aminomethylencampher* zeigt sich eine deutliche Beschleunigung während der Bestrahlung, beim *Benzoylcampher* dauert die Beschleunigung auch nach der Belichtung an, was wahrscheinlich auf eine B. von Benzoesäure zurückzuführen ist, die ein starker Katalysator von Isomerisationen ist. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1214—21. Juni.) FRANZ.

Gabriel Bertrand und G. Weisweiler, *Über die Zusammensetzung des Kaffeeöles; Gegenwart von Pyridin*. (Vgl. E. ERDMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1846; C. 1902. II. 64.) Wie Vf. gefunden haben, enthält das Wasserdampfdestillat des gerösteten Kaffees außer den von ERDMANN erwähnten Prodd. noch Pyridin in Mengen von 200—250 mg pro kg Kaffee. Identifiziert wurde das Pyridin als Silicowolframat und Platinat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 212—13. [21/7.*]) DÜSTERBEHN.

F. Kirchhof, *Über die Oxydation von Kautschuk*. Nach einer kurzen Besprechung früherer Arbeiten berichtet Vf. über Verss., welche den Zweck verfolgten, den Reaktionsverlauf bei der Oxydation von Rohkautschuk und im besonderen die Vorgänge aufzuklären, die das Verderben von vulkanisiertem Kautschuk herbeiführen.

Verss. mit Rohkautschuk. Entharzter Parakautschuk wurde ungefähr ein Jahr hindurch in einem weiten Glasrohr bei Luft- und Lichtzutritt oxydiert. Das dünne Fell ging allmählich in eine klebrig, lackartig glänzende u. intensiv brenzlich-aromatisch riechende M. über. Beim Behandeln dieser M. mit Benzol bleibt ein Teil ungelöst, der nach dem Trocknen bei 100° ein erdfarbenes, bröckliges und schwach aromatisch riechendes Pulver darstellt. Die Benzollsg. hinterläßt nach dem Eindampfen einen rotbraunen aromatisch riechenden Sirup als Rückstand, der in

CCl_4 zum größten Teil löslich ist. In dieser Lsg. konnte Vf. durch Jodkaliumstärkelsg. die Ggw. von *peroxyartigen Verbb.* nachweisen, die sich mit HJ unter Abscheidung von Jod entsprechend der Gleichung:



umsetzen.

Bei Oxydationsverss. mit 3%ig. Wasserstoffsuperoxyd zeigte sich, daß die Probestücke auf dem Wasserbade nach verhältnismäßig kurzer Zeit oberflächlich klebrig wurden. Am widerstandsfähigsten erwies sich Parakautschuk, am raschesten wurden dunkle, speziell afrikanische Sorten angegriffen. Die auf solche Weise erhaltenen Prodd. stellen im feuchten Zustande weiße, nach dem Trocknen gelbliche, spröde MM. von brenzlich aromatischem Geruch dar. Sie geben nach wiederholtem Waschen mit W. beim Schütteln mit Jodkaliumstärkelsg. intensive Blaufärbung, erweisen sich also ebenfalls als Peroxyde. Die Vorgänge bei der Oxydation lassen sich durch die folgenden Formelbilder ausdrücken, bei denen die punktierten Linien Partialvalenzen bedeuten:



Bei entsprechenden Verss. mit vulkanisiertem Kautschuk konnte gleichfalls die B. peroxyartiger Verbb. nachgewiesen werden. Um den Oxydationsvorgang quantitativ zu verfolgen, wurde eine mit Aceton erschöpfend extrahierte Probe von vulkanisiertem Parakautschuk während des Durchleitens der Luft in einem Glasrohr im Wasserbade auf 100° erhitzt. In Abständen von ca. 10 Stdn. wurde die Gewichtszunahme und die Menge des Wassers ermittelt, das bei der Oxydation durch sekundäre Vorgänge gebildet wird. Die Dauer der Oxydation betrug 300 Stdn. Dabei zeigte sich, daß die Sauerstoffaufnahme in Verlauf der ersten 100 Stdn. ziemlich konstant vor sich geht, während die Menge des pro Stunde abgegebenen Wassers gegen das Ende dieser Zeit zunimmt. Dies ist so zu erklären, daß zu Beginn der Oxydation die Anlagerung des Sauerstoffs (I.), nach ungefähr 80 Stdn. der sekundäre Vorgang (II.) etwas überwiegt. Bei graphischer Darst. des Oxydationsverlaufes zeigt sich das typische Bild eines Autoxydationsvorganges, bei welchem die Hälfte des angelagerten Sauerstoffs für sekundäre Vorgänge disponibel ist u. der sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken läßt:



Diese beiden Vorgänge, welche gleichzeitig nebeneinander verlaufen, haben nach ungefähr 100 Stdn. zur quantitativen B. des Monoxyds, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, mit 10,7% O geführt, während die B. höherer Oxydationsstufen viel langsamer stattfindet. Die Oxydationsgeschwindigkeit sinkt während der zweiten 100 Stdn. im Mittel auf $\frac{1}{4}$, während der dritten 100 Stdn. durchschnittlich auf $\frac{1}{8}$ der anfänglichen Größe. Bei Verss. mit verschiedenen stark vulkanisierten Proben (Vulkanisationskoeffizient 2,4, 4,0, 8,4) zeigte sich, daß die Gewichtszunahme nach 100 Stdn. dem Vulkanisationsgrade entspricht, d. h. bei der übervulkanisierten Probe am größten, bei der untervulkanisierten am geringsten ist. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß gleichzeitig eine teilweise Oxydation des Schwefels eintritt.

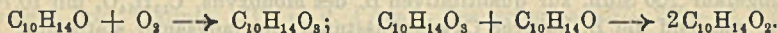
Die der Oxydation bei Wasserbadtemp. ausgesetzten Vulkanisate nehmen bereits nach wenigen Tagen braunrote Farbe und den charakteristischen Geruch des oxydierten Kautschuks an. Nach ca. 100 Stdn. sind sie in rot- bis dunkelbraune, harte und spröde MM. übergegangen, die zum Teil in Aceton löslich sind. Die acetonlöslichen Anteile sind ll. in Aceton, Chlf., h. A., weniger leicht l. in Bzl.,

unl. in Ä., PAe., CS₂ u. CCl₄. Sie besitzen sauren Charakter: denn sie lösen sich in alkoh. Alkali u. werden durch Mineralsäuren aus diesen Lsgg. wieder ausgefällt. Weitere Anteile gehen bei der Extraktion der Oxydationsprodd. mit alkoh. KOH in Lsg. Die B. dieser dunkelgefärbten aceton- und alkalilöslichen Prodd. ist ein Charakteristikum für vulkanisierten Kautschuk. Die Alkalilöslichkeit ist auf eine teilweise Oxydation des Vulkanisationssschwefels zurückzuführen, da diese bei den Oxydationsprodd. des Rohkautschuks nicht vorhanden ist. Unterwirft man die oxydierten Substanzen einer Extraktion mit Aceton und hierauf einer Behandlung mit alkoh. Alkali und ermittelt dann den S-Gehalt der zurückbleibenden unl. Prodd., so zeigt sich, daß der Gehalt an gebundenem S auf etwa $\frac{2}{3}$ des Wertes der ursprünglichen Proben zurückgegangen ist. Dieses Verhalten zeigt, daß ein Teil des Vulkanisationssschwefels leichter der Oxydation unterworfen ist, als der in den Oxydationsprodd. nach der Alkalibehandlung zurückbleibende Anteil. Daß es sich hier um adsorbierten, d. h. durch Aceton aus den Vulkanisaten nicht extrahierbaren S handeln könnte, ist unwahrscheinlich, da adsorbierter S nach der eine weitgehende Aufhebung des kolloiden Zustandes bewirkenden Oxydation durch Aceton extrahierbar sein müßte, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Dagegen steht dieses Verhalten mit der von ERDMANN (LIEBIGS Ann. 362. 134) aufgestellten Hypothese im Einklang, nach welcher der vulkanisierte Kautschuk ein Additionsprod. des KW-stoffes mit S₈ oder Thioozonmolekülen darstellt, das dem Formelbild $\left[\left(\text{C}_{10}\text{H}_{16} \right)_4 \right] - \text{S} > \text{S}$ entspricht. Das nicht direkt an C gebundene S-Atom wäre dann als jenes zu betrachten, daß bei der Oxydation abgespalten wird. Diese Erscheinung steht in Übereinstimmung mit ähnlichen Oxydationsvorgängen, welche bei der Bromierung von vulkanisiertem Kautschuk nach der HÜBNERschen Methode auftreten. Hierbei wird ebenfalls $\frac{1}{3}$ des gebundenen S durch Oxydation zu H₂SO₄ abgespalten, während der Rest im Bromid erhalten bleibt.

Die *acetonlöslichen Anteile* und die nach der Extraktion mit Aceton erhaltenen *alkalilöslichen Anteile* der Oxydationsprodd. wurden durch Umfällen aus alkoh. KOH gereinigt und stellten dann gelbbraune Pulver dar. Diese gaben bei der Elementaranalyse Zahlen, die ziemlich gut auf die Formel (C₁₀H₁₄O₂)₃S stimmen. Die B. dieser Oxydationsstufe kann man sich, wenn man den Vulkanisationssschwefel zunächst unberücksichtigt läßt, als nach den nachstehenden Gleichungen erfolgt denken:



In späteren Stadien der Oxydation:



Als Ursache der Löslichkeit dieser Verbb. in Alkali ist die Oxydation eines Teils des gebundenen S zu einer sauren Gruppe anzusehen. Die Acidität entspricht der Annahme, daß $\frac{1}{3}$ des gebundenen S zu einer SO₃H-Gruppe oxydiert worden ist. Durch Kochen der alkal. Lsgg. an der Luft wird die saure Gruppe vollständig zu H₂SO₄ oxydiert, wodurch die Alkalilöslichkeit verschwindet.

Die $\frac{2}{3}$ des gebundenen S enthaltenden in Aceton und in alkoh. Alkali unl. Oxydationsprodd. sind vielleicht durch das Formelbild $\left(\text{O} \left(\text{C}_{10}\text{H}_{16} \right) \right) - \text{S} > \text{O}$ wiederzugeben.

Auf die Möglichkeit der Oxydation des Kautschuks ist bei der Analyse von Rohkautschuk und Kautschukwaren Rücksicht zu nehmen. Außer einer Gewichtszunahme kann es hierbei beim vulkanisierten Kautschuk zur B. von in alkoh.

Alkali l. Prodd. kommen, was z. B. bei der Best. von Faktis zu Fehlern führen kann. Auch bei den Bromid- und Nitrositmethoden sind zweifellos Oxydationsvorgänge im Spiel, welche zum Teil an den unzuverlässigen Ergebnissen dieser Methoden Schuld tragen mögen. (Kolloid-Zeitschrift 13. 49—61. Steyr.) ALEXANDER.

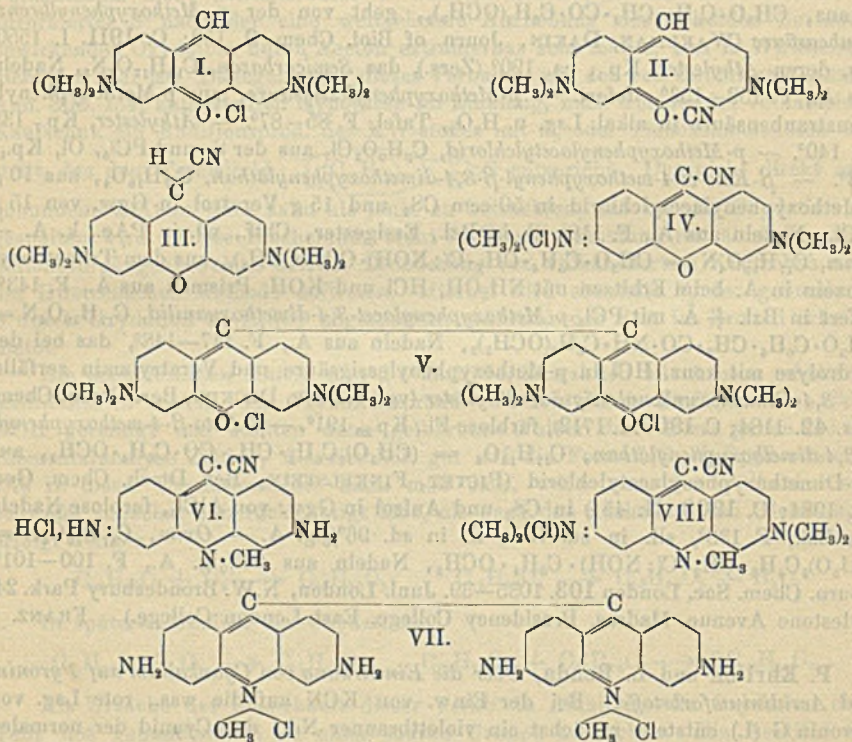
Massol und Faucon, *Absorption der ultravioletten Strahlen durch einige organische Farbstoffe in wässriger Lösung*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 206—9. [21/7.*] — C. 1913. I. 1424; II. 361. 962.) DÜSTERBEHN.

John Cannell Cain, John Lionel Simonsen und Clarence Smith, *Synthese unsymmetrischer Derivate des Desoxybenzoin*. Da Santalindimethyläther (Journ. Chem. Soc. London 101. 1061; C. 1912. II. 1124) bei der Oxydation Anissäure u. Veratrumsäure liefert, werden für die Zwecke der Konstitutionsbest. des Santalins zwei Trimethoxydesoxybenzoine synthetisiert, die dieselben SS. bei der Oxydation liefern sollten. Die Synthese des β -Keto- α -4-methoxyphenyl- β -3,4-dimethoxyphenyläthans, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, geht von der *p*-Methoxyphenylbrenztraubensäure (WAKEMAN, DAKIN, Journ. of Biol. Chem. 9. 150; C. 1911. I. 1550) aus, deren Äthylester. Kp.₁₅ ca. 190° (Zers.), das Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 152—153°, liefert. — *p*-Methoxyphenyllessigsäure, aus *p*-Methoxyphenylbrenztraubensäure in alkal. Lsg. u. H_2O_2 , Tafel, F. 85—87°. — Äthylester, Kp.₇ 138 bis 140°. — *p*-Methoxyphenylacetylchlorid, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, aus der S. und PCl_5 , Öl, Kp.₁₀ 143°. — β -Keto- α -4-methoxyphenyl- β -3,4-dimethoxyphenyläthan, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus 10 g *p*-Methoxyphenylacetylchlorid in 50 ccm CS_2 und 15 g Veratrol in Ggw. von 15 g AlCl_3 , Nadeln aus A., F. 118°, ll. in Bzl., Essigester, Chlf., wl. in PAc., k. A. — Oxim, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, aus dem Trimethoxybenzoin in A. beim Erhitzen mit NH_2OH , HCl und KOH, Prismen aus A., F. 143°; liefert in Bzl. + Ä. mit PCl_5 *p*-Methoxyphenylacet-3,4-dimethoxyanilid, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$, Nadeln aus A., F. 147—148°, das bei der Hydrolyse mit konz. HCl in *p*-Methoxyphenyllessigsäure und Veratrylamin zerfällt.

3,4-Dimethoxyphenyllessigsäureäthylester (vgl. KROPP, DECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1184; C. 1909. I. 1712), farblose Fl., Kp.₃₆ 191°. — β -Keto- β -4-methoxyphenyl- α -3,4-dimethoxyphenyläthan, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, aus 3,4-Dimethoxyphenylacetylchlorid (PICTET, FINKELSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1984; C. 1909. II. 454) in CS_2 und Anisol in Ggw. von AlCl_3 , farblose Nadeln aus Bzl., F. 138°, sl. in sd. Bzl., ll. in sd. 96%ig. A. — Oxim, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N} = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, Nadeln aus 96%ig. A., F. 100—101°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1035—39. Juni. London, N.W. Brondesbury Park. 24, Aylestone Avenue. Madras. Presidency College. East London College.) FRANZ.

P. Ehrlich und L. Benda, *Über die Einwirkung von Cyankalium auf Pyronin- und Acridiniumfarbstoffe*. Bei der Einw. von KCN auf die wss., rote Lsg. von Pyronin G (I.) entsteht zunächst ein violettbrauner Nd., das Cyanid der normalen quaternären Xanthoxonium-(Xanthylum-)Base II., das Pyronincyanid. Bei 75° gibt dies das dunkelgrüne Tetramethyldiamino-ms-cyanxanthen, das Pyroninleukoeyanid III. Bei der Oxydation von III. in saurer Lsg. erhält man einen Farbstoff, der merkwürdigerweise dem Capriblau ähnliche, grünblaue Nuancen auf tannierter Baumwolle und Seide erzeugt, das Cyanpyronin. Diese eigentümliche Veränderung des Farbstoffcharakters, die in analoger Weise auch eine Reihe anderer Farbstoffe zeigte, führen Vff. darauf zurück, daß eine Umlagerung der chinoiden Bindung eintritt, und daß das Cyanpyronin entsprechend Formel IV. dem parachinoiden Typus angehört. — Die neuen, im experimentellen Teil beschriebenen Cyanfarbstoffe besitzen außer ihren tinktoriellen auch interessante biologische Eigenschaften, über

die a. a. O. berichtet werden soll; auch haben sie als Ausgangsmaterialien für andere neue Farbstoffe praktische Bedeutung. Während sie in saurer Lsg. zu den entsprechenden Leukoverbb. reduziert werden können, gehen sie beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von Alkalicyanid in die entsprechenden Xanthon-, bezw. Acridonderivate über, aus denen durch saure Reduktion wertvolle neue Farbstoffe erhalten werden könnten, die der Bisacridinium-, bezw. Bisxanthoniumreihe angehören. Durch die Verdopplung des Moleküls tritt eine recht bedeutende Vertiefung der Nuance ein. Die neuen Farbstoffe besitzen eine außergewöhnliche Intensität und Alkaliechtheit. Die Muttersubstanz dieser Farbstoffe sind bereits bekannt (vgl. GURGENJANZ, KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2310; WERNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3307.) Ferner haben DECKER u. DUNANT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1176; C. 1909. I. 1713) das N-Methylacridon mit Zn u. Eg. reduziert. Die Reduktion der Diamino-N-methylacridone der Vff. vorliegender Arbeit nimmt jedoch sicher nicht den Verlauf, wie DECKER und DUNANT in ihrem Fall annehmen (vgl. Original).



Experimentelles. 3,6-Tetramethyldiamino-*ms*-cyanxanthen, *Pyroninleukocyanid*, $C_{18}H_{19}ON_3$ (III), B. aus 6 g Pyronin (Tetramethyldiaminoxanthoniumchlorid) in 80 ccm h. W. mit 6 g KCN in 60 ccm W. und Erhitzen auf ca. 65°; hellgrünliche Nadeln, aus A., F. 183° (unkorr.) unter vorheriger Grünfärbung; färbt sich am Licht rasch grün; l. in norm. HCl mit schwach grünblauer Farbe; gibt mit $FeCl_3$, besonders rasch beim Anwärmen, eine kornblumenblaue Lsg., aus der sich grüne, messingglänzende Krystalle abscheiden; Bleisuperoxyd verhält sich ähnlich; mit Bichromat erhält man indigoblaue, kupferglänzende Flocken (das Chromat des Cyanpyronins); l. in A. farblos mit ganz schwacher violetter Fluorescenz; setzt

man zu der alkohol. Lsg. etwas alkohol. Kali in der Wärme, so tritt starke, violette Fluorescenz auf. — Das aus dem Chlorhydrat, das man aus der Leukoverb. in $\frac{1}{1}$ -n. HCl durch Oxydation mit FeCl_3 erhält, erhaltene Nitrat des Cyanpyronins, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ (analog IV.), bildet ein grünes Krystallpulver, l. in k. W. mit kornblumenblauer Farbe, ohne Fluorescenz; mit n. NaOH oder konz. NH_3 entsteht ein schwach bläulich gefärbter Nd.; beim Ansäuern entweicht Blausäure, und die Lsg. ist nun ganz schwach grün gefärbt; gegen 2-n. Soda ist der Farbstoff in der Kälte beständig; beim Kochen tritt vollständige Entfärbung und Abscheidung eines farblosen Nd. (Tetramethyldiaminoxanthon, s. u.) ein; A. löst den Farbstoff in der Hitze leicht mit grünblauer Farbe und schwacher violetter Fluorescenz; auf Zusatz von Ä. fallen rotviolette Flocken aus; in salzsaurer Lsg. läßt sich der Farbstoff mit Zn-Staub zu seiner Leukoverb. reduzieren; man erhält eine farblose Lsg., die mit FeCl_3 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wieder das blaue Cyanpyronin liefert; konz. HNO_3 löst mit roter Farbe, die beim Verd. mit W. über Violett nach Blau umschlägt; tannierte Baumwolle und Seide werden in reinen grünlichblauen Tönen gefärbt.

10 g Cyanpyronin geben in 1000 ccm W. bei 80° mit 200 ccm $\frac{1}{1}$ -n. NaOH das von BIEHRINGER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 54. 217) beschriebene *Tetramethyldiaminoxanthon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$; hellgelbliche Nadelchen, aus A., F. 242° (unkorr.); kaum l. in k. n. HCl; beim Kochen wl. mit intensiv gelber Farbe; die alkohol. Lsg. ist farblos u. fluoresciert violett, auf Zusatz von $\frac{1}{1}$ -n. HCl wird die Lsg. gelb und fluoresciert grün; l. in konz. H_2SO_4 farblos mit enorm starker, himmelblauer Fluorescenz, bei starkem Verd. mit W. wird die Lsg. gelb, die Fluorescenz verschwindet; zwl. in Ä. u. Lg., ll. in h. Bzl. u. Essigäther; sl. in k. Chlf. mit violetter Fluorescenz, in Eg. mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — *Bis-Pyronin* (V.), B. aus Tetramethyldiaminoxanthon in 150 ccm A., 30 ccm 10-n. HCl u. 200 ccm h. W. mit 60 g Zn-Staub bei 65 – 70° ; Nitrat, $(\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_3)_2$, olivgrüne Krystalle, ll. in W. mit violetter Farbe ohne Fluorescenz; auf Zusatz von $\frac{1}{1}$ -n. Lauge wird die Lsg. nicht verändert, beim Kochen entsteht ein violetter Nd.; mit konz. NaOH entsteht ein dunkelblauer Nd., der beim Verd. mit viel W. sich wieder violett löst. Das Zinkdoppelsalz bildet dunkelblaue, grünlänzende Flocken. Reduziert man die salzsaure Lsg. mit Zn-Staub, so erhält man eine farblose Fl., die, mit FeCl_3 oxydiert, wieder den violetten Farbstoff regeneriert. A. löst mit violetter Farbe ohne Fluorescenz; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blutrot gefärbt (ohne Fluorescenz); beim Verd. mit W. schlägt die Farbe nach Violett um. Das Bis-Pyronin erzeugt auf tannierter Baumwolle und Seide satte, violette, alkalische Färbungen.

3,6-Diamino-N-methyl-ms-cyanacridan, B. aus 20,8 g Trypflavin (3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid) in 400 ccm W. und 36 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Sodalsg. mit 25,6 g KCN in 240 ccm W. bei 75° ; schwach rötlich gefärbtes, krystallinisches Pulver; l. in verd. SS. mit rötlichgelber Farbe; geht beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oder bei tagelangem Kochen mit W. zum Teil wieder in Trypflavin über. — *Cyantrypflavin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}$ (VI.), B. aus 3,6-Diamino-N-methyl-ms-cyanacridan in $\frac{1}{1}$ -n. HCl mit FeCl_3 bei 60° ; dunkelgrüne Prismen mit metallischem Reflex, aus h. W. + wenig HCl u. h. A.; l. in W. mit fuchsinroter Farbe ohne Fluorescenz; die Lösungs-farbe verändert sich auf Zusatz von norm. NaOH kaum, schlägt aber beim Erwärmen unter Abspaltung von NaCN nach Gelb um, desgleichen beim Kochen mit $\frac{2}{1}$ -n. Soda oder konz. NH_3 . Gibt in sehr verd. wss. Lsg. (1:1000) mit konz. NaOH blauviolette Flocken, die beim Verdünnen mit viel W. mit violetter Farbe in Lsg. gehen; im Gegensatz zu der Alkaliunbeständigkeit der Farbstofflsgg. ist der Tanninlack recht beständig; die auf tannierter Baumwolle erzeugten safraninroten Färbungen sind seife- u. sodaecht. Die wss. Lsg. gibt, selbst in großer Verdünnung, mit verd. Mineralsäuren Ndd. der Salze (Nadeln). Es läßt sich sauer mit

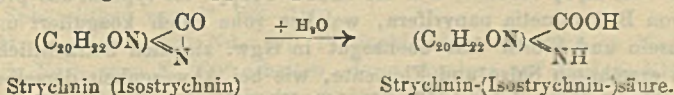
Zn-Staub reduzieren, durch Oxydation mit FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 wird der rote Farbstoff zurückgebildet. Es ist l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv citronengelber Farbe ohne Fluorescenz, beim Verdünnen mit W. schlägt die Farbe wieder nach Rot um; Trypaflavin l. sich im Gegensatz in konz. H_2SO_4 mit fahl strobgelber Farbe und starker grüner Fluorescenz. Der CN-Rest ist somit weder durch SS., noch durch saure Reduktion abspaltbar. Die verd. salzsaure Suspension des Farbstoffs gibt mit NaNO_2 eine kornblumenblaue Diazoverb., die wie Diazosafranin aussieht. Cyantrypaflavin ist ll. in Methylalkohol, swl. in A.; die alkohol. Lsgg. zeigen schwache orangegelbe Fluorescenz, desgleichen die sehr verd. Lsg. in Eg. Trypaflavin selbst fluoresciert in sehr verd. wss. Lsg. schwach, in alkohol. Lsg. außerordentlich stark grün. — Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 (66° Bë.) auf 3,6-Diamino-N-methyl-mcyanacridan bei Wasserbadtemp. entsteht 3,6-Diamino-10-methylacridiniumsulfat, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ (Rückbildung von Trypaflavin), rote Nadeln, l. in W. mit rein gelber Farbe, gibt eine violette Diazoverb., u. außerdem entsteht eine in SS. unl. *Sulfosäure*; sie ist fast unl. in allen organischen Lösungsmitteln, desgleichen in SS.; ll. in Alkalien, auch Natriumacetat. Auch bei tagelangem Kochen des Cyanacridans mit W. wird die quaternäre Verb. regeneriert, doch verläuft auch so die Rk. nicht einheitlich.

3,6-Diamino-N-methylacridon, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_3$, B. aus 5 g Cyantrypaflavin in 500 cem W. und 100 cem $\frac{1}{1}$ -n. NaOH bei 80°; farblose Krystalle, aus 50%ig. A., färbt sich bei 305° dunkel und schm. bei ca. 308° (unkorr.); ll. in verd. HCl mit intensiv gelber Farbe ohne Fluorescenz, beim Verdünnen mit sehr viel W. tritt schwach gelbgrüne Fluorescenz auf, mit viel A. dagegen prächtig himmelblaue; wl. in sd. W.; die farblose Lsg. fluoresciert violett, beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln aus; ll. in k. Methylalkohol u. in w. A.; auch diese Lsgg. sind farblos u. fluorescieren violett; l. in Eg. mit ganz schwach gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die gelbe, salzsaure Lsg. gibt mit NaNO_2 eine eosinrot gefärbte Diazolsg., die mit R-Salz einen wl., roten Farbstoff liefert. — *Bis-Trypaflavin* (VII.), B. aus 3,6-Diamino-N-methylacridon in $\frac{1}{1}$ -n. HCl mit Zn-Staub bei 50°; bei der Reduktion in methylalkoh. Lsg. mit Natriumamalgam und folgender Oxydation in salzsaurer Lsg. mit FeCl_3 erhält man dagegen Trypaflavin; bei der B. von Bistrypaflavin entsteht als Zwischenprod. ein Pinakon (vgl. Original); das Zn-Doppelsalz $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_2$, ZnCl_2 bildet zinnoberrote, metallisch glänzende Nadeln (Habitus von Phthaleinfarbstoffen); wl. in k., leichter l. in h. W. (ohne Fluorescenz); in A. u. Methylalkohol auch in der Hitze nur spurenweise l. ohne Fluorescenz; l. in konz. H_2SO_4 mit hellgelber Farbe und grüner Fluorescenz; bei sehr starkem Verdünnen mit W. verschwindet die Fluorescenz, und die Lsg. wird rosa; das Nitrat bildet orangefarbene Nadeln, aus h. W., ll. in k., ill. in lauwarmem W. mit orangegelber Farbe ohne Fluorescenz; selbst beim Kochen mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH, $\frac{2}{1}$ -n. Soda oder konz. NH_3 verändert sich nicht die Lsg. Beim Zusatz von konz. Alkalilauge zur verd., wss. Lsg. fallen purpurrote Flocken aus, die beim Verdünnen mit W. mit oranger Farbe wieder in Lsg. gehen; Zusatz von $\frac{1}{1}$ -n. HCl oder $\frac{2}{1}$ -n. H_2SO_4 bewirkt keine Veränderung, dagegen fällt HNO_3 (1 : 10) sofort zinnoberrote Flocken aus; mit starker HCl wird die orange gefärbte, wss. Lsg. rosarot; l. in der Wärme in A. u. Methylalkohol mit orangegelber Farbe, in konz. H_2SO_4 mit stark oranger Farbe ohne Fluorescenz. Mit NaNO_2 gibt das Bistrypaflavin in salzsaurer Lsg. eine indigoblaue Diazoverb.; beim Eingießen dieser blauen Lsg. in $\frac{2}{1}$ -n. Sodalsg. fallen rote Flocken aus. Trypaflavin gibt mit NaNO_2 in salzsaurer Lsg. eine schmutzig rotviolette, Cyantrypaflavin eine kornblumenblaue, das 3,6-Diamino-N-methylacridon eine eosinrote Diazolsg.

Cyanacridiniumorange, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Cl}$ (VIII.), B. aus 3,6-Tetramethyldiamino-10-methylacridiniumsalz mit KCN in wss. Lsg. bei 95°, Lösen in $\frac{1}{1}$ -n. HCl und Er-

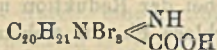
wärmen mit FeCl_3 auf 80° ; grüne Krystalle, aus W. + $^{10}/_1$ -n. HCl + NaCl , sl. in k. W. mit violetter Farbe ohne Fluoreszenz; beim Kochen mit n. Lauge entfärbt sich die Lsg. allmählich und scheidet das Tetramethyldiamino-N-methylacridon (s. u.) aus; langsamer wirkt in derselben Weise $^{2}/_1$ -n. Soda und konz. NH_3 ; l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv heller Farbe und schwach grüner Fluoreszenz; beim Verdünnen mit W. geht die Farbe über Blau nach Violett über; ll. in A. u. Methylalkohol mit violetter Farbe und schwach roter Fluoreszenz; bei der Reduktion mit Zn-Staub in salzsaurer Lsg. erhält man eine vollkommen farblose Fl., die sich mit FeCl_3 oder PbO_2 wieder zu dem violetten Farbstoff oxydieren läßt. Das Cyanacridiniumorange färbt tannierte Baumwolle u. Seide in klaren, tiefvioletten Tönen, deren Nuance an die mit Hilfe von Echtnaturalviolett B erzielten erinnert. — *Tetramethyldiamino-N-methylacridon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{ON}_3$, B. aus dem Farbstoff mit Lauge bei 80° ; farblose Nadeln, aus A., F. $275-276^\circ$ (unkorr.); l. in verd. HCl erst beim Kochen mit intensiv orangeblauer Farbe unter B. des Chlorhydrats (eigelle Nadelchen). Auf Zusatz von Alkalien zu der salzsauren Lsg. fällt die freie Base als schwach gelbliches Krystallpulver aus. Die alkoh. Lsg. ist farblos u. fluoresciert violett, bei Zusatz von wenig $^{1}/_1$ -n. HCl färbt sie sich gelb, und die violette Fluoreszenz schlägt nach Grün um; l. in konz. H_2SO_4 mit sehr starker, blaugrüner Fluoreszenz; die Lsg. ist fast ungefärbt; verd. man sie mit viel W., so wird sie gelb, und die Fluoreszenz verschwindet; es ist ll. in k. Chlf. (ganz schwache, violette Fluoreszenz), k. Essigäther (sehr starke, violette Fluoreszenz), b. Toluol (ohne Fluoreszenz), wl. in Ä. (ohne Fluoreszenz), k. Toluol, unl. in Lg.; kaum l. in sd. W. — *Bisacridiniumorange*, B. aus dem Acridonderivat in salzsaurer Lsg. mit Zn-Staub bei 65° ; das Zinkdoppelsalz $[\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Cl}]_2\text{ZnCl}_2$ bildet rote, messingglänzende Nadelchen, aus h. W. + konz. HCl ; ll. in W. mit leuchtend rosa Farbe ohne Fluoreszenz; die Lösungsfarbe verändert sich nicht auf Zusatz von $^{1}/_1$ -n. HCl , 2-n. H_2SO_4 , n. Lauge, konz. NH_3 , auch nicht beim Kochen; ll. in A. in der Wärme mit rosa Farbe ohne Fluoreszenz, wird durch Ä. wieder abgeschieden; l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv fröhlicher Farbe und hellgrüner Fluoreszenz; beim Verdünnen mit W. fuchsinrote Färbung ohne Fluoreszenz; der Farbstoff läßt sich in salzsaurer Lsg. mit Zn-Staub zu einer intensiv grün fluorescierenden, gelb gefärbten Lsg. reduzieren, die sich mit FeCl_3 , PbO_2 , Bichromat, H_2O_2 wieder zu dem unveränderten, roten Farbstoff oxydieren läßt. Das Nitrat ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_4$) bildet grüne, bronzeglänzende Krystalle, aus W.; ll. in W., A., Chlf., Essigäther, unl. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe. Tannierte Baumwolle u. Seide wird in feurig-rosaroten Tönen angefärbt. Der Farbstoff ist außerordentlich intensiv und vollkommen alkalibeständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1931—51. 21/6. [26/5.] Frankfurt a/M. Lab. des GEORG SPEYER-Hauses u. Mainkur bei Frankfurt. Lab. d. Firma LEOPOLD CASSELLA & Co.) BUSCH.

B. Ciusa und G. Scagliarini, *Untersuchungen über Strychnin und Brucin*. (Vgl. dazu auch die analogen Unterss. von KRAUZE, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 355; C. 1911. II. 1940.) Nach PICTET und BACOVESCU (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2787; C. 1905. II. 1102) ist im Strychnin wie auch im Isostrychnin die folgende Gruppierung anzunehmen:



Beide unterscheiden sich nur durch verschiedene Struktur des Restes ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{ON}$)—. — Durch Einw. von Br auf Isostrychnin in Eg. und Lösen des so entstandenen Perbromids in sd. A., haben Vf. eine Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_4$ erhalten,

farblose Prismen aus A., schwärzt sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; wl. in den organischen Lösungsmitteln, mäßig l. in w. A., unl. in k., l. auch in k. W. Die Substanz unterscheidet sich vom Isostrychnin durch einen Mehrgehalt von C_2H_5 und 4 Atomen Br. Das $C_{30}H_{41}NBr_5$ stammt augenscheinlich aus dem A. Unter Berücksichtigung des oben Gesagten kann man die Verb. auffassen als das Bromhydrat des Äthylesters einer S. (s. nebenstehende Formel), welche man sich von der Isostrychninsäure durch Addition von 2 Atomen Br an die



Doppelbindung (vgl. dazu LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 205; C. 1912. I. 1025) und Ersatz einer OH-Gruppe

durch Br abgeleitet denken kann. Daß es sich wirklich um einen Ester u. nicht um Krystallalkohol handelt, erhellt aus der Tatsache, daß die Substanz durch Erhitzen auf 110° im H_2 -Strom keinen Gewichtsverlust erleidet. Durch Zers. des oben erwähnten Perbromids mit Soda wurde eine gelbliche, in allen Lösungsmitteln außer in Nitrobenzol und sd. Pyridin unl. Substanz erhalten. Durch Zufügen von A. zur Pyridinlg. schied sich ein weißes, krystallinisches Pulver ab, augenscheinlich ein Pyridinsalz der Säure $C_{30}H_{41}NBr_3 \begin{cases} \text{NH} \\ \text{COOH} \end{cases}$, dessen Analyse diese Vermutung bestätigte. Das Salz ist unl. in allen organischen Lösungsmitteln, verändert beim Erhitzen auf 120° im H_2 -Strom sein Gewicht nicht, spaltet beim Erhitzen mit KOH Pyridin ab; wird schwarz beim Erhitzen, ohne zu schm.; die physiologische Wrkg. ist zwar gering, zeigt aber eine deutliche Curarewirkung, stärker als das Isostrychnin selber. (Gazz. chim. ital. 43. II. 59—62. 15/7. Camerino. Pharmak. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

A. Herlitzka, *Bemerkung zur Abhandlung von H. Chick und Ch. J. Martin über „die Dichte und das Lösungsvolumen einiger Proteine“*. Die Abhandlung von CHICK und MARTIN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 69; C. 1913. I. 1521) veranlaßt den Vf. zu dem Hinweis, daß er selbst (Ztschr. f. Chem. u. Industr. 7. 254; C. 1910. II. 1827), sowie GAYDA (Biochem. Ztschr. 39. 400; C. 1912. I. 1915) bereits zu den gleichen Ergebnissen und Schlüssen gelangt sind. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 309. Juni. [27/4.] Turin.)

GROSCHUFF.

Physiologische Chemie.

Gerber, *Identität zwischen Lab, Casease und Trypsin eines und desselben Milchsaftes. Existenz von zwei Arten pflanzlicher proteolytischer Enzyme*. (Vgl. S. 281.) Die weitere, eingehende Unters. der pflanzlichen Pankreatine hat ergeben, daß das Lab, die Casease und das Trypsin ein und desselben Milchsaftes nur drei verschiedene oder aufeinander folgende, äußere Formen desselben Enzyms sind, welches Milch koaguliert und Casein und Fibrin bis zur B. von Aminosäuren hydrolysiert. Diese proteolytischen Enzyme der Milchsäfte gehören indessen 2 verschiedenen Gruppen an. Die eine Gruppe wird repräsentiert durch das proteolytische Enzym von Ficus Carica, welches rohe Milch weder koaguliert, noch verdaut, ebensowenig Casein u. Fibrin in Ggw. von Spuren neutraler Ag-, Cu-, Hg-, Au-, Pt-Salze, von Cl, Br, J oder H_2O_2 verdaut. Für die andere Gruppe ist typisch das proteolytische Enzym von Broussonetia papyrifera, welches rohe Milch koaguliert und verdaut, sowie Casein und Fibrin fast ebensogut in Ggw. ziemlich beträchtlicher Mengen der eben erwähnten Salze und Elemente, wie bei Abwesenheit derselben verdaut. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 241—43. [21/7.*].)

DÜSTERBEHN.

P. Q. Keegan, *Notizen über Pflanzenchemie*. (Vgl. Chem. News 106. 181; C. 1913. I. 438.) Die Bitterstoffe der Pflanzen stellen neutrale, indifferente und

nahe verwandte Körper von charakteristischen chemischen Eigenschaften dar. Die meisten scheinen zersetzte *Glucoside* besonderer Art zu sein, während einige wirkliche Lactone sind. Die Bitterstoffe entstehen als direkte oder indirekte Entassimilierungsprodd. Die Betrachtungen über die Bitterstoffe einzelner Pflanzen sind im Original nachzulesen. — Die fetten Öle sind nach den Anschauungen einer großen Anzahl von Forschern Degenerationsprodd. des Protoplasmas. Nach dem Vf. steht die B. von Chlorophyll mit der Anwesenheit von fetten Ölen in Zusammenhang. Die Anschauungen verschiedener Forscher über die *Oxydasen* sind zusammengestellt.

Die Blätter der *Bärentraube* (*Arbutus uva-ursi*) aus den Tälern des schottischen Hochlandes sind eingehend untersucht. Gefunden wurde *Gallotannin* und *Quercitin*, während Gallussäure u. Ellagsäure, die PERKIN (Proceedings Chem. Soc. Nr. 193. 104; C. 98. I. 1305) nachgewiesen hat, vom Vf. nicht erhalten wurden. Bei der Alkalischnmelze der Tannine ist Phloroglucin und Pyrogallol erhalten worden, ersteres in einer Menge, welche für das in Rk. gebrachte Gallotannin zu hoch ist, u. ist daher die Anwesenheit eines Tannoids bestätigt. Werden die Blätter vor der Analyse ca. 9 Monate gelagert, so ist Stärke in beträchtlicher Menge nachweisbar, Calciumoxalat ist nicht zu erhalten, ebenfalls fehlt das gesamte *Arbutin*. *Arbutus alpina* hat im Herbst lebhaft scharlachrote Blätter, das Entstehen des roten Farbstoffs aus dem Gallotannin als Chromogen ist schwer vorstellbar. Bei der Kalischnmelze der Tannine der Azalien, bezw. der Heidelbeere wird im ersten Falle in der Hauptsache Phloroglucin erhalten und im letzteren Falle vorherrschend Protocatechusäure. (Chem. News 108. 61—62. 8/8. Patterdale, Westmoreland.) STEINHORST.

Casimir Funk, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Citronensaftes*. Vorläufige Mitteilung. Im Zusammenhang mit seinen Unterss. über Beri-Beri (Journ. of Physiol. 43. 395; 45. 75; C. 1912. I. 1239; II. 1669), die die Existenz stickstoffhaltiger, zur Pyrimidgruppe gehöriger Prodd. von physiologischer Wichtigkeit für die Heilung aufdeckten, hat Vf. es unternommen, aus dem als Gegenmittel gegen die Skorbut bekannten Citronensaft durch ähnliche Fraktionierung stickstoffhaltige Körper zu isolieren. Der Vers. mißlang auf Grund des unbeständigen Charakters der antiskorbutischen Substanz, doch wurden einige neue Verb.: ein terpenartiger Körper und drei N-haltige Prodd., deren je eines zur Purin-, Pyrimidin- und Cholingruppe gehörte, erhalten.

Experimentelles. Aus dem Filtrat von mit Bleiacetat gefälltem Citronensaft wurde nach dem Einengen im Vakuum eine krystallinische Substanz erhalten, die aus Essigsäure in Nadeln vom F. 97—100° heraus kam, unl. in den anderen Solvenzien, mit Wasserdampf flüchtig, beim Erhitzen von charakteristischem angenehmen Geruch. Analyse stimmt auf $C_{13}H_{24}O_3$. Vf. nimmt ein Terpen an.

Das Filtrat hiervon wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt und der Nd. mit Baryt zersetzt. Mit Silbernitrat wurden 3 Fraktionen erhalten:

1. Fraktion. Purinartige Substanz krystallisiert in Plättchen vom F. 282°, gibt mit Mercuriacetat einen Nd., ll. in h. W. Formel $C_6H_7O_2N_5 + \frac{1}{2}H_2O$.

2. Fraktion. 2 Substanzen wurden isoliert: die eine braune Prismen vom F. 205—210°, verursachte den Tod einer polyneuritischen Taube, die andere farblose, mkr. Sphärolithen vom F. 188—189°.

3. Filtrat vom $AgNO_3$ -Nd. Mit Platinchlorid wurde eine in Nadeln krystallisierende Verb. vom F. 220° erhalten, deren Analyse auf $(C_8H_{15}O_2NHCl)_2PtCl_4$ stimmte. Vf. hält die Identität mit dem *Chloroplatinid des Piperidomethyllessigsäurebetains* (V. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2129; C. 1908. II. 699) für möglich. (Biochem. Journ. 7. 81—86. Januar 1913. [22/11. 1912] Biochemical Department. LISTER Institute of Preventive Medicine.) FRANCK.

F. W. Heyl und F. E. Hepner, *Einige Bestandteile der Blätter von Zygadenus intermedius*. Teil III. (Teil II., HEPNER, LOY, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 258; C. 1913. I. 1519.) Vf. haben die getrockneten Blätter von *Zygadenus intermedius* in der Wärme zweimal mit 95%ig. A. extrahiert. Die im Vakuum eingeengte Fl. wird in W. gegossen, welches zum Zwecke der quantitativen Harzausscheidung geringe Mengen Weinsäure enthält. Die in der sauren Fl. gelösten Bestandteile, sowie das halbste schwarze Harz sind eingehend untersucht worden. Durch Ausäthern der sauren Fl. erhält man einen dicken, schwarzen Teer, aus welchem durch Behandlung mit absol. Ä. ein in absol. Ä. unl., gelber, krystallinischer Körper erhalten wird. F. nach mehrfachem Umkrystallisieren aus A. 317 bis 318°, Zus. $C_{15}H_{11}O_7$. Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit *Querciten* überein, Aus dem Teer konnten mit $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3 und KOH keine weiteren einheitlichen Körper isoliert werden. Nach dem Verdunsten des Ä. verbleibt ein hellgrünes Öl von stechend starkem Geruch. Zur Gewinnung der *Alkaloide* wird die alkal. Lsg. mit Ä. und Chlf. extrahiert. Die mit Eg. angesäuerte Fl. wird eingeeengt und nach dem Versetzen mit Alkali und Amylalkohol extrahiert. In dem erhaltenen Extrakt konnten geringe Mengen Schwefel, wahrscheinlich von Thioäthern herrührend, nachgewiesen werden. Durch Ausfällung mit Bleiacetat konnten ebenfalls keine einheitlichen Bestandteile isoliert werden. In der vom Pb befreiten Lsg., die zur Sirupkonsistenz eingedickt wurde, ist der *Zuckergehalt* bestimmt. Für die Blätter wurde ein Gehalt von 5,6% an Rohrzucker, von 5,89% an reduzierenden Zuckern und von 3,26% an Dextrin erhalten.

Untersuchung des Harzes. Durch Behandlung des Harzes mit h. A. erhält man einen in A. l. u. einen in A. unl. Anteil. Letzterer besteht in der Hauptsache aus Fetten. Aus dem erhaltenen Säuregemisch, resultierend aus der Alkalibehandlung der alkohollösl. Anteile mit Lg., sind *Cerotinsäure*, $C_{26}H_{52}O_2$, F. 75°, *Dihydroxystearinsäure*, F. 126°, *Sativinsäure*, $C_{18}H_{36}O_6$, F. 152–153°, u. *Isolinusinsäure*, F. 172–173°, identifiziert worden. Die fl. SS. stellen ein Gemisch von *Linolsäure*, *Ölsäure* u. *Isolinolensäure* dar, durch Verseifung der Glyceride sind *Palmitin-* und *Stearinsäure*, sowie eine S. von geringerem C-Gehalt als Palmitinsäure erhalten worden. — In den *unverseifbaren Anteilen* wurde *hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$, F. 65°, sowie ein *Phytosterol*, $C_{27}H_{46}O$, F. 135°, $[\alpha]_D^{20} = -29,5^\circ$, nachgewiesen. — *Acetylderivat des Phytosterols*, F. 122–123°. Der Ätherextrakt des in A. l. Harzes ergab ein in absol. Ä. unl. hellgrünes Pulver, aus welchem mit A. drei Fraktionen isoliert wurden. Löst man die festen Fraktionen in Chlf. und versetzt mit wenig Essigsäureanhydrid, so tritt nach Zugabe von H_2SO_4 bei den beiden letzten Fraktionen eine von Rot in Purpur sich umwandelnde Färbung ein. Die beiden letzten Fraktionen ergeben vereinigt aus verd. Pyridin farblose, mikroskopische Nadeln vom F. 285 bis 288° (unter Zers.); wahrscheinlich liegt ein polyhydrierter Alkohol vor. Aus den in absol. Ä. l. Anteilen wurde ein Körper vom F. 112–114° isoliert. Eine Identifikation der beiden letzten Körper war wegen Mangel an Material nicht möglich. Die aus dem in A. l. Harzanteil mit Chlf., Essigäther und A. erhaltenen Auszüge ergaben keine festen Bestandteile.

	H ₂ O	Cl	CO ₂	SiO ₂	C	Lösl. SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
Blätter	3,79	0,30	18,05	8,31	0,71	4,39	2,89	5,03
Knollen	2,04	0,19	16,61	7,01	0,48	3,55	3,33	8,73
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
Blätter	1,03	2,55	Spuren	25,37	5,34	5,58	20,64	
Knollen	1,08	1,08	Spuren	26,48	5,02	4,68	20,35.	

Die Asche der Blätter und Wurzelknollen von *Zygadenus intermedius* ergab

die in der Tabelle angegebene Zus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 803—11. Juni. [29/3.] Lavamie, Wyoming.)

STEINHORST.

N. H. Martin, *Weitere Mitteilungen über den Jodgehalt der Schilddrüsen*. In der Zeit von Juli 1912 bis Juni 1913 ergab die Unters. von 13927 Schilddrüsen ein Durchschnittsgewicht von 1,30 g für die frische u. 0,312 g für die getrocknete Drüse. Der Jodgehalt betrug 0,096, resp. 0,407%. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 126. 26/7.)

GRIMME.

M. Loewit, *Anaphylaxiestudien. 4. Mitteilung. Die anaphylaktische und anaphylaktoide Vergiftung beim Meerschweinchen. 4. Mitteilung.* (3. Mitteilung LOEWIT, BAYER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 69. 315; C. 1912. II. 1835.) Eine große Anzahl von mehr oder weniger schockartigen Vergiftungszuständen ist mit der akuten, aktiven, anaphylaktischen Vergiftung (Serum-Eiweißanaphylaxie), deren Symptome beschrieben werden, nicht identisch. Hierher gehört die Pepton-, die β -Imidazolymethylamin- u. die Methylguanidinvergiftung, ferner die Vergiftungen mit Eg., Nucleinsäure, Kieselsäurehydrosol, CuSO_4 , HgCl_2 . Auch die toxischen Wrkgg. heterologer Normalserumarten (Kaninchen-, Hammel- und Rinderserum) u. von Immunerumarten (Antipferde-, Antihammel- und Antikomplementserum), die manche äußere Ähnlichkeit ihrer Wrkg. mit der anaphylaktischen Vergiftung darbieten, ebenso wie die Wrkg. giftiger Bakterienserum (aus B. prodigiosus und B. typhi durch anormales aktives Meerschweinchenserum gebildet), lassen manche Erscheinungen der aktiven, akut tödlich verlaufenden anaphylaktischen Vergiftung vermissen. Vf. empfiehlt, solche Vergiftungen als anaphylaxieähnliche oder anaphylaktoide von der typischen *Anaphylaxie* zu trennen. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 73. 1—32. 24/7. Innsbruck. Inst. f. exper. Pathol. der K.K. Univ.)

GUGGENHEIM.

Paul Jungmann und Erich Meyer, *Experimentelle Untersuchungen über die Abhängigkeit der Nierenfunktion vom Nervensystem*. Nach der Piquüre der Medulla tritt Polyurie mit erhöhter prozentualer, eine vom Cl- u. W-Gehalt des Organismus unabhängigen Cl-Ausscheidung auf. Dieselbe Wrkg. folgt auf die Durchschneidung des Splanchnicus. Nach Durchschneidung des Splanchnicus einer Seite wirkt die Piquüre nur noch auf der Seite mit erhaltenem Splanchnicus. Es läßt sich hieraus schließen, daß durch beide Eingriffe (Piquüre und Splanchnicusdurchschneidung) eine und dieselbe Bahn in verschiedener Höhe in gleichem Maße beeinflußt wird. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß es sich bei der Wrkg. der erwähnten Operationen nicht um eine allgemeine Kreislaufwirkung und Veränderung der Blutzusammensetzung, sondern lediglich um intrarenale Vorgänge handelt. Die vermehrte Wasserabgabe ließe sich durch eine Dilatation der Nierengefäße erklären. Die gesteigerte Cl-Ausscheidung, die unabhängig von der Polyurie erfolgt, und die manchmal die Cl-Konzentration des Harns höher gestaltet als die Cl-Konzentration des Blutes, deutet auf eine direkte Beeinflussung der spezifisch secernierenden Zellen der Niere. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. 90. 49—80. 24/7. Straßburg. Med. Univ. Poliklinik.)

GUGGENHEIM.

Francis G. Benedict und Joseph H. Pratt, *Der Stoffwechsel von Hunden ohne Pankreassekretion nach Fleischfütterung*. Es wurden der Stoffwechsel und die Wärmeproduktion von drei Hunden untersucht, deren Pankreas vom Duodenum abgetrennt und unterbunden worden war. Die nach Fleischfütterung beobachtete Steigerung des Stoffwechsels dieser Hunde war eine verhältnismäßig geringe; es spricht dies dafür, daß die nach der Nahrungsaufnahme einsetzende Steigerung des Gesamtstoffwechsels auf einer spezifischen dynamischen Wrkg. der Nahrungs-

mittel, also auf chemischen Ursachen, beruht, und nicht durch die mechanischen Prozesse der Verdauung und Peristaltik bedingt ist. Wäre letzteres der Fall, so müßte man bei den in der angegebenen Weise operierten Hunden eine besonders ausgesprochene Steigerung des Stoffwechsels nach Fleischfütterung beobachten, da ja die vom Darm zu leistende mechanische Arbeit bei den operierten Hunden wegen der fehlenden Pankreassekretion und der infolgedessen stark beeinträchtigten Fähigkeit der Tiere, die Nahrung zu resorbieren, ungewöhnlich groß war. (Journ. of Biol. Chem. 15. 1—35. Juli.)

HENLE.

Samuel A. Matthews und E. M. Miller, *Studium der Wirkung von Veränderungen in der Leberzirkulation auf den Stickstoffwechsel*. Es wurde der NH_3 -Gehalt des Blutes von Hunden mit ECKscher Fistel und von Hunden mit ECKscher Fistel und unterbundener Arteria hepatica bestimmt. Die Bestst. lehren in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren, daß eine ECKsche Fistel nicht unbedingt ein Ansteigen des NH_3 -Gehaltes des Blutes zur Folge haben muß, daß aber bei Hunden mit ECKscher Fistel, die für Fleischvergiftung empfänglich sind, erhebliche Mengen NH_3 im zirkulierenden Blut sich anhäufen, und daß bei Hunden mit ECKscher Fistel und unterbundener Arteria hepatica ebenfalls ein Ansteigen des NH_3 -Gehaltes des Blutes beobachtet wird. Tiere, die diesen beiden Operationen unterworfen werden, gehen bald zugrunde unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie bei akuter NH_3 -Vergiftung auftreten. (Journ. of Biol. Chem. 15. 87—104. Juli. Chicago. Univ.-Lab. f. exp. Therapie.)

HENLE.

Ludwig Draudt, *Über die Verwertung von Lactose und Galaktose nach partieller Leberausschaltung (Ecksche Fistel)*. Die Verss. über die Lactose- und Galaktoseausscheidung der Hunde mit ECKscher Fistel ergaben folgende Resultate. Nach Anlegung der ECKschen Fistel ist die Verwertung der Lactose bei Gaben in wss. Lsg. und auf nüchternen Magen bedeutend herabgesetzt (bis 42%), für Galaktose in noch viel erheblicherem Maße (bis 79%). Die Leber hat also für die Verwertung dieser Zuckerarten, speziell der Galaktose, eine Sonderstellung, da sie die Umprägung in Glykogen in höherem Maße besitzt als andere Gewebe. Eine Galaktosurie stellt somit eine mehr oder minder große Ausschaltung des Leberparenchyms dar u. ist ein Maßstab für die Wirksamkeit der Portalblutablenkung. Der Blutzuckergehalt der Eckbunde bei alimentärer Lactosurie und Galaktosurie ist erhöht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 457—74. 3/7. Heidelberg. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Pierre Thomas und Sophie Kolodziejska, *Die Proteinsubstanzen der Hefe und ihre Spaltungsprodukte*. (Vgl. P. THOMAS, S. 707.) Die Hydrolyse der beiden Proteinsubstanzen der Hefe (Proteid u. Cerevisin) nach dem Verf. von HAUSMANN ergab folgende Werte, bezogen auf 100 Tle. Gesamt-N:

	Proteid		Cerevisin
	I.	II.	
$\text{NH}_3\text{-N}$	6,86	6,89	5,89
Humin-N	4,02	2,54	1,69
Basischer oder Diamino-N	26,67	26,03	23,69
Monoamino-N	60,39	60,33	67,03

Die Hydrolyse nach KOSEL u. KUTSCHER lieferte für das Proteid pro 100 g Substanz 2,63 g Histidin, 3,58 g Arginin u. 4,09 g Lysin, für das Cerevisin 2,02 g Histidin, 3,95 g Arginin und 7,14 g Lysin. Wenn auch die gefundenen Lysinwerte keine endgültigen sind, so ergibt sich aus denselben doch, daß das Cerevisin eine der lysinreichsten Proteinsubstanzen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 243 bis 246. [21/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Mary Louise Foster, *Eine vergleichende Studie über den Metabolismus von Pneumococcus, Streptococcus, Bacillus lactis erythrogenes und Bacillus anthracoides.* (Vergl. S. 288.) Das den biologischen Chemiker momentan am meisten interessierende Problem ist der Übergang des Proteinkomplexes aus seinem ursprünglichen Zustand als Albumin oder Globulin zu seinem Endzustand als Aminosäure. Das Studium dieser Zers. oder Aufspaltung wird im allgemeinen durch Unters. des stickstoffhaltigen Kotes in Angriff genommen, seit METSCHNIKOFFS Unterss. ist es wahrscheinlich gemacht, daß die Darmflora bei dieser Zers. eine Rolle spielt. Diese Organismen wirken proteolytisch, peptonisieren u. reduzieren das Proteinmaterial zu den niedrigsten Verbindungen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium der proteolytischen Kraft einiger Organismen: *Pneumococcus, Streptococcus, Bacillus anthracoides und Bacillus lactis erythrogenes.* Die Resultate der Untersuchung sind in der tabellarischen Übersicht zusammengestellt.

Die Fl., die von (7.) und (8.) erhalten sind, geben gegen Lackmus alkal. Rkk., sind rötlich, zäh und besitzen einen leimähnlichen Geruch. Die Fl., die mit Bacillus lactis erythrogenes erhalten ist, ist eine klare, rote mit einem körnigen Nd. durchsetzte, die ebenfalls gegen Lackmus alkal. reagiert und leimähnlich riecht. Die Rk. dieser Organismen gegen Milch ist verschieden von der des Bacillus lactici acidi. Im Falle 7., 8., 9. ist keine Milchsäure positiv nachgewiesen. Die Unterss. 6.—10. zeigen die Vollständigkeit u. Schnellig-

Name des Organismus	Ver- suchs- dauer	Me- dium	Gesamter N in g in 100 cem	N durch Ausfällung i. 100 cem				% N in 100 cem				Verhältnis von Mono- zu Diamino- säuren
				Ursprüng- liche Proteine	Proteosen, Di- amino- säuren	Monoamino- säuren	Gesamt	Ursprüng- liche Proteine	Proteosen, Di- amino- säuren	Monosäure	100 cem	
1. Pneumococcus	—	Serum	0,3162	0,3204	0,0056	0,0056	0,3316	96,10	1,67	1,1	1,67	1:1
2. " "	—	"	0,3286	0,3152	0,0072	0,0040	0,3264	96,45	2,28	1:1,8	2,28	1:1,8
3. " "	—	"	0,3206	0,3284	0,0100	0,0083	0,3367	94,66	2,92	3,03	1:1	3,03
4. " "	—	"	0,2820	0,2612	0,0164	0,0052	0,2828	92,23	5,91	1,86	1:3	1,86
5. " "	—	"	0,2864	0,2188	0,0432	0,0372	0,2980	73,45	14,06	12,44	1:1	12,44
6. " "	—	Milch	0,4386	0,3920	0,0161	0,0181	0,4263	91,9	3,8	4,2	1:0,91	4,2
7. Streptococcus	3 Mon.	"	0,4876	0,0510	0,2689	0,1821	0,5020	10,15	53,5	36,2	1:1,5	36,2
8. B. anthracoides	3 "	"	0,4649	—	0,1904	0,0769	—	—	—	—	—	1:2,4
9. B. lactis erythrogenes	4 "	"	0,5884	0,0511	0,3409	0,1990	0,5910	8,6	58,4	33,7	1:1,7	33,7
10. " "	10 "	"	0,5567	0,2399	0,1893	0,3188	0,5326	5,6	35,5	58,9	1:0,6	58,9
11. " "	10 "	"	0,5447	0	0,1991	0,3362	0,5352	—	37,5	62,5	1:0,6	62,5

keit der Zers. Die erhaltenen Resultate zeigen einige qualitative Widersprüche, die aus dem Fehlen von Kontrollbest. erklärbar sind. Die Resultate zeigen, daß zwischen morphologisch sehr verschiedenen Organismen chemische Ähnlichkeiten herrschen. Es ist wahrscheinlich, daß das Studium der chemischen Eigenschaften zu einer genaueren Auffassung von der Natur der Giftigkeit der Mikroorganismen führen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 916—19. Juli. [17/4.] Northampton. Mass. SMITH College.) STEINHORST.

H. Bierry u. F. Coupin, *Sterigmatocystis nigra und Lactose*. (Vgl. POTTEVIN, Ann. Inst. Pasteur 17. 46; C. 1903. I. 862.) *Sterigmatocystis nigra*, welche direkt in eine RAULINSche Lsg., in welcher der Rohrzucker durch Lactose ersetzt worden ist, eingesät wird, entw. sich nur sehr wenig. Wird der Pilz jedoch zuerst in gewöhnlicher RAULINScher Nährlsg. kultiviert und dann auf die lactosehaltige Lsg. übertragen, so verbraucht er die Lactose und nimmt an Gewicht zu. In den Macerationen des mit Sand zerriebenen Myceliums läßt sich Lactase nicht nachweisen. Unterwirft man dagegen das Pilzmycelium der Chloroformdialyse, so gelingt es, die Spaltungsprodd. der Lactose zu charakterisieren. Es ergibt sich hieraus, daß die Lactase endocellulär ist und nicht oder in zu geringer Menge in die Macerationsfl. des zerriebenen Myceliums übertritt, um dort nachgewiesen werden zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 246—47. [21/7.*]) DÜSTERBEHN.

Ruot, *Der sporenbildende Bacillus lactis fermentens, eine Butylenglykolmikrobe des Milchzuckers*. Die genannte, fakultativ anaerobe Mikrobe ist sehr beweglich, 3—5 μ lang, 0,5 μ breit, bildet auf Gelose bei 30° im Laufe von 3 Tagen Sporen von der Form der Weberschiffchen von 1,5—2 μ Länge und 0,9 μ Breite, ähnlich den Sporen des *Bacillus subtilis*. Diese Sporen werden durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 90° und 1/2 Minuten langes Erhitzen auf 100° nicht abgetötet. Die Mikrobe nimmt die GRAMSche Färbung nicht an. Die Kolonien bilden auf Gelose grauweiße, schleimige MM. Die Mikrobe reduziert Nitrate zu Nitrit, verflüssigt Gelatine und koaguliert Milch unter Gasentw.; sie vergärt Glucose, Saccharose, Lactose, Mannit u. Glycerin unter B. von CO₂, H₂, A., 2,3-Butylenglykol, Acetyl-methylcarbinol, Essigsäure und Ameisensäure. Milchsäure und Bernsteinsäure entstehen dagegen bei der Gärung der Zucker nicht. Die Gärung der Milch durch die genannte Mikrobe ist eine sehr lebhaft; die Prodd. sind dieselben, welche auch bei der Gärung der Zucker gebildet werden; das 2,3-Butylenglykol häuft sich hierbei in der Kulturf. an. Die Gärung der Lactose in künstlicher Nährlsg. ist eine weit langsamere; das Butylenglykol wird hier in dem Maße seiner B. wieder zerstört. — Der *Bacillus lactis fermentens* findet sich in Milch sehr häufig, besonders im Sommer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 297—99. [28/7.*])

DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hayo Bruns, Richard Kolkwitz und Karl Schreiber, *Talsperrenwasser als Trinkwasser. Nach Beobachtungen an der Talsperre bei Herbringhamen (Barmen)*. Vff. besprechen die Anforderungen an die Beschaffenheit des Talsperrenwassers behufs seiner Verwendung zur zentralen Wasserversorgung u. die Maßnahmen zum Schutze u. zur Verbesserung desselben; sie beschreiben die Versuchsanlage, die daran gemachten Betriebserfahrungen u. teilen die Ergebnisse der physikalisch-chemischen, sowie der bakteriologischen u. biologischen Unterss. mit. Sie kommen zu folgenden Schlußfolgerungen:

Die Schünung des Sperrenwassers für seine Verwendung zu Genußzwecken

genügt, wenn die dem W. zugekehrte Seite der Sperrmauer u. die aus bewohnten Gegenden des Niederschlagsgebietes kommenden Zuflüsse zur Talsperre einer guten mechanischen Vorreinigung unterzogen werden. Bei größeren Talsperren können diese Schutzmaßregeln auf den unteren, der Entnahmestelle näher gelegenen Teil des Sperrenbeckens beschränkt werden. Die kunstgemäße Sandfiltration bei Filtriergeschwindigkeiten von 3—10 m ist zur Schönung gut geeignet. Bei den Verss. gelangten von sehr großen Mengen des *Bact. prodigiosum*, die in den Einlauf des Sperrenbeckens eingeführt waren, nur einzelne Keime, u. zwar schon nach wenigen Tagen, bis zur Entnahmestelle des Trinkwassers. Durch die geprüften Systeme der Schnellfiltration (Reisertfilter, Jewellfilter, Grevenbroichfilter, Bollmannfilter) ohne chemische Zuschläge findet eine gewisse Zurückhaltung der im Rohwasser vorhandenen Bakterien statt. Dies spricht sich weniger deutlich im Vergleich der im Rohwasser u. im filtrierten W. ermittelten Keimzahlen aus, als bei Versuchen mit bestimmten Bakterienarten (*Bact. prodigiosum*, Colibacillen [bei 46° Traubenzucker vergärende Keime]). In Verss. mit derartigen „spezifischen“ Bakterien wurde bei nicht zu starker Filtergeschwindigkeit eine Verminderung der im Rohwasser vorhandenen Keime um etwa $\frac{7}{8}$ ermittelt. Durch die Schönung des Talsperrenwassers bei den oben erwähnten Filtergeschwindigkeiten ist eine Durchsichtigkeit des W. im Schaulrohr auf 10 m u. eine Verminderung der absehbaren Schwebestoffe auf weniger als 1 ccm pro 1 cbm W. zu erzielen. Diese beiden Verff. sind zur laufenden Kontrolle der Wirkungsweise von Schönungsverff. ohne chemische Zusätze ausreichend; die tägliche bakteriologische Keimzählung ist dabei entbehrlich. Für diese Zwecke dienen die von SCHREIBER und KOLKWITZ in der Abhandlung beschriebenen Apparate (Schaulrohre nach der Konstruktion der U. S. Geological Survey und Planktongläser nach KOLKWITZ). — Die biologische Einarbeitung der planktonischen Region kann in frisch gefüllten Talsperren innerhalb überraschend kurzer Zeit erfolgen, in den Hauptzügen schon nach einigen Wochen. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhyg. zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 151 bis 168. Aug. Berlin u. Gelsenkirchen.)

PROSKAUER.

Jacques Bardet, *Spektrographische Untersuchung der französischen Mineralwässer*. Die Unters. erstreckte sich auf 54 Quellen aus 34 verschiedenen Orten. Die Alkalien und Erdalkalien blieben bei diesen Unterss. unberücksichtigt. Bei fand sich in allen untersuchten Quellen, Ag und Sn in den meisten. Auf diese Elemente folgten in bezug auf Häufigkeit des V. Germanium und Gallium. Sehr häufig fanden sich Mo und Cu, weniger häufig Bi, Zn und Be, relativ selten Sb, Co, Cr, Hg, Ni, Au, Tl, Ti, V, W. Viele dieser Elemente sind in den Quellen nebeneinander vorhanden. So konnte Vf. in der Quelle des Parkes Sainte-Marie bei Nancy außer den bereits von GAUTIER und MOUREU aufgefundenen Bestandteilen 12 weitere Elemente, nämlich Ag, Bi, Co, Cu, Ga, Ge, Be, Mo, Pb, V, Ti, Zn, auf spektrographischem Wege nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 224—26. [21/7.*])

DÜSTERBEHN.

Johannes Król, *Über das Wesen der Methylalkoholvergiftung*. SCHMIEDEBERG hielt es für möglich, daß die nach dem Genuß von methylalkoholhaltigem Branntwein in Berlin aufgetretenen Erkrankungen Folgen einer durch die Ameisensäure bedingten Acidose sein könnten. Die an einem konstant ernährten Hund ausgeführten NH_3 -Bestst. ergaben nach Zufuhr von CH_3OH eine bedeutende Vermehrung. Nur der kleinere Teil des NH_3 erwies sich durch Ameisensäure neutralisiert; die Hauptmenge des NH_3 war an eine nicht näher untersuchte S. gebunden. Die an den Tieren durch CH_3OH (Gaben von 45, 55 und 60 g) hervorgerufenen Wrkgg. zeigten sich in einer unvollständigen, bald vorübergehenden Narkose,

Blindheit wurde nie beobachtet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 444—56. 3/7. Straßburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. R. Spinner, *Nitrobenzol als Gift im Gewerbe und zu verbrecherischen Zwecken*. Eine Literaturzusammenstellung über zufällige Vergiftungen und die Anwendung als Abortivmittel. Vorschläge zur Erschwerung der Abgabe, Schilderung des Krankheitsbildes. (Pharm. Zentralhalle 54. 871—81. 28/8. Zürich.) GRIMME.

M. Tsujimoto, *Über einige japanische Trane*. Vf. gibt die wichtigsten Eigenschaften und Konstanten folgender wenig bekannter japanischer Lebertrane und Fischtrane an: Delphintran von *Delphinus longirostris* Gray, Seelöwentran von *Otaria stelleri* Less., Thunfischtran von *Thunnus Schlegeli* Steind., Makrelenbechttran von *Cololabis saira* Brevoort, Makreletran von *Scomber colias* Gmel., Akajeitran von *Dasyatis akajei*, Dorschlebertran, Suketo-tara-Lebertran von *Gadus chalcogrammus* Pall., Aaltran von *Anguilla japonica* T. u. S. und Öl der Snappingschildkröte, *Trionyx sinensis* Wieg. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 70—73. April.) ROTH-Cöthen.

Klut, *Über Rotfärbung von Fleisch durch Wasser beim Kochen*. In den Fällen, in welchen Leitungswasser Fleisch beim Kochen rot färbte, handelte es sich um einwandfreie, mehr oder weniger weiche bis mittelharte Wässer, die fast sämtlich wechselnde Mengen von freier CO_2 gel. enthielten; N-Verb., zumal Nitrate, waren nur in geringer Menge im W. vorhanden. Die Hausleitungen bestanden aus verzinkten Eisenröhren. Wie Verss. zeigten, ist die Rotfärbung des Fleisches nicht auf Zinkverb. zurückzuführen. Nach den Beobachtungen von RODERFELD (Apoth.-Ztg. 21. 220; 26. 898; C. 1911. II. 1745) war anzunehmen, daß Nitrite die Ursache der Rotfärbung sind. Die vom Vf. angestellten Verss. bestätigen diese Voraussetzung; es genügen schon geringe Mengen von N_2O_3 im W., um Rindfleisch beim Kochen zu färben. Die Färbung ist ziemlich beständig. Die in der Praxis vorgekommenen Rotfärbungen erklärt Vf. damit, daß das in den Röhren vorhandene Zn die anwesenden Nitrate bei Ggw. von freier CO_2 teilweise zu N_2O_3 reduziert hatte. In den Fällen, wo bei Ggw. von Zn-haltigem Rohrmaterial die geschilderten Fleischverfärbungen beim Kochen beobachtet werden, empfiehlt es sich, das Leitungswasser zunächst einige Zeit ablaufen zu lassen, also für den Haushalt nur dasjenige W. zu verwenden, das nicht längere Zeit im Rohr gestanden hat. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhyg. zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 36—39. Aug.) PROSK.

Rolf Bohlmann, *Asche- und Alkalitätszahlen von Himbeerrosäften der Ernte 1913 und über die Amylalkoholprobe nach D. A.-B. 5 dieser Säfte, bezw. Sirupe*. Vf. bringt die Aschen- und Alkalitätszahlen für 12 selbsthergestellte Himbeerrosäfte, woraus sich im Einklang mit der Literatur ergibt, daß sich keine eindeutigen Grenzwerte aufstellen lassen, sondern daß bei der Unters. stets auf Jahrgang, Herkunft, Art und klimatische Verhältnisse Rücksicht zu nehmen ist. Nachprüfungen der Amylalkoholprobe auf künstliche Färbung ergaben, daß die Angaben des Arzneibuches nicht zu Recht bestehen. (Apoth.-Ztg. 28. 668—69. 27/8.) GRIMME.

Pharmazoutische Chemie.

L. Rosenthaler, *Veränderungen neuer Arzneimittel bei der Aufbewahrung*. Vf. zählt eine Reihe neuerer Arzneimittel auf, welche in der Hauptsache unter dem Einfluß des zerstreuten Tageslichtes mehr oder weniger weitgehende Verände-

rungen erleiden, und knüpft daran einige Bemerkungen über die photochemischen Prozesse. (Apoth.-Ztg. 28. 577—79. 30/7. Vortrag gehalten vor dem Kreis Elsaß des Deutsch. Apoth.-Vereins.)
DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Bemerkungen über Flores Cinae und die in den Handel gekommene santoninfreie Artemisia*. Vf. gibt aus der Literatur u. nach eigenen Unters. Angaben über botanische und chemische Unterscheidungsmerkmale zwischen dem echten, santoninhaltigen u. dem neuerdings wiederholt im Handel aufgetauchten santoninfreien Wurmsamen. (Apoth.-Ztg. 28. 659—60. 23/8. Bern.) GRIMME.

R. Glode Guyer, *Einige Faktoren der pharmazeutischen Schilddrüsenverwertung*. Eine Zusammenstellung der Durchschnittswerte für Gewicht u. Jodgehalt von ca. 30000 Schilddrüsen, untersucht in der Zeit von Dezember 1912 bis Juni 1913. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 123—26. 26/7.)
GRIMME.

E. T. Brewis und H. Deane, *Rhabarberpulver*. Bericht über die Unters. von 44 Sorten Rhabarber, resp. Rhabarberpulver in bezug auf W., Asche und Alkohol-extrakt. Aus den in 2 Tabellen zusammengestellten Werten ergibt sich die Notwendigkeit der Berechnung der Resultate auf Trockensubstanz, da sonst keine einwandfreien Vergleichswerte gezogen werden können. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 146—47. 26/7. London u. Long Melford.)
GRIMME.

George Lunan, *Ein Vergleich des Alkaloidgehaltes der hauptsächlich gebrauchten Strychninsalze*. Reines Strychnin als 100% angenommen enthält Strychninarseniat 68,8%, -formiat 87,9%, -hydrochlorid 84,1%, -nitrat 84,1%, -sulfat 78,0% Strychnin, worauf bei der Festsetzung der Maximaldosis Rücksicht zu nehmen ist. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 322. 23/8.)
GRIMME.

F. Lucas, *Cetaceum*. Walrat soll nach dem D. A.-B. 5 eine D. von 0,940 bis 0,945 haben. Exakte Bestst. nach den verschiedensten Verf. ergaben im Mittel 0,895, so daß die Angaben des Arzneibuches zu berichtigen sind. Ebenso gelingt die Löslichkeitsprobe mit A. nur in absol. A. (Apoth.-Ztg. 28. 570. 26/7. Stettin. Analyt. Lab. d. Krankenhausapotheke.)
GRIMME.

Steinbrück, *Mitteilungen aus der Praxis*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich im Handel 2 Sorten von *Hydrargyrum oxycyanatum* befinden, von denen das eine der Formel: $\text{HgO} \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$, das andere der Formel: $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ entspricht. (Apoth.-Ztg. 28. 661. 23/8. Berlin. Charité.)
GRIMME.

Agrikulturchemie.

Raymond C. Benner und J. J. O'Connor jr., *Der Rauchscha-den; die Frage seiner Bekämpfung*. Ein zusammenfassendes Referat über die wichtigsten Bestandteile des durch die Industrie erzeugten Kohlenrauches, ihren schädigenden Einfluß auf Bauwerke u. Vegetation, Vorschläge zur Bekämpfung, eventuell auf gesetzlich geregelter Grundlage, nebst einer Kostenberechnung über die großen Geldverluste, die durch die ungenügend regulierte Ausnutzung der Kohle dem Nationalvermögen zugefügt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 587—93. Juli. [13/3.] Pitts-burgh. Abteil. für industr. Unterss. d. Univ.)
GRIMME.

G. de Angelis d'Ossat, *Vegetation und Ackerboden*. Vf. zeigt an mehreren Beispielen, wie aus demselben Grundgestein durch atmosphärische und chemische

Einflüsse ganz verschiedene Böden entstehen können in bezug auf ihre Verwendung als Kulturboden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 876—78. 15/6.)

GRIMME.

Wm. J. Mc Gaughey, *Mineralogische Bodenanalyse*. Die chemische Bodenanalyse gibt nur Aufschluß über die Mengenverhältnisse der einzelnen Bodenkonstituenten, dagegen nicht, ob ein Boden fruchtbar ist oder nicht. Hier kann nur die mineralogische Analyse Klarheit schaffen. Vf. zeigt an zahlreichen Beispielen, daß nicht die absolute Menge der Pflanzennährstoffe für die Ernährung der Pflanze in Betracht kommt, sondern der Umstand, in welchen Verbb. sie vorliegen, da nur davon die leichte Aufschließbarkeit abhängt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 562—64. Juli. [25/3.] Columbus. Ohio State Univ.)

GRIMME.

P. L. Gile und C. N. Ageton, *Über den Einfluß des Kalk-Magnesiaverhältnisses*. Die Vff. wenden sich gegen die Behauptungen LOEWS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 257; C. 1913. I. 1723) betreffs Unschädlichwerden eines großen Kalküberschusses infolge Niederschlagung im pflanzlichen Organismus als oxalsaurer Kalk, und weisen nach, daß das Kalk-Magnesiaverhältnis in der Pflanzenasche ziemlich konstant ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 564—67. Juli. [29/4.] Mayaguez. Landwirtsch. Vers.-Station für Porto Rico.)

GRIMME.

K. Thoms, *Über Mentholgewinnung in Deutschland und in den deutschen Kolonien*. III. Mitteilung. (II. Mitteilung siehe Arbeiten aus dem pharm. Inst. Berlin 9. 47; C. 1911. I. 896.) Angaben über weitere Kulturverss. mit Pfefferminze im Jahre 1912 in Dahlem, Witzenhausen und Okahandja (D.S.W.). Nachstehend die Kennzahlen der gewonnenen Öle.

	Dahlem		Witzen-	Okahandja (D.S.W.)	
	Öl aus Krautvom 1. Schnitt (17/7.)	Öl aus Krautvom 2. Schnitt (10/8.)	Öl aus Kraut ge- erntet am 20/8.	Öl aus Blättern	Öl aus Stengeln
Spez. Gewicht	0,8987 (18°)	0,9030 (16°)	0,9042 (15,5°)	0,9042 (20°)	0,9001 (20°)
Erstarrungspunkt	+13,5°	+14,75°	+14,5°	+20,75°	+21°
Optische Drehung	-35,55° (20°)	-35,29° (20°)	-35,295° (20°)	-35,29° (20°)	-35,3 (20°)
Säurezahl	2,66	2,73	3,32	1,56	2,77
Esterzahl	12,96	13,801	15,15	8,29	6,15
V.Z. des acetylierten Öles	283,82	280,12	291,61	306,56	304,12
Gebundenes Menthol (‰)	3,78	3,562	6,99	2,31	1,71
Freies Menthol (‰)	75,20	75,65	74,16	83,01	82,93
Gesamtmenthol (‰)	78,98	79,21	81,15	85,32	84,64

(Apoth.-Ztg. 28. 672—73. 27/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

Analytische Chemie.

Walter Pflanz, *Über die Bestimmung der Härte im Wasser nach C. Blacher*. (Eine neue Methode der Härtebestimmung.) (Vgl. hierzu Ztschr. f. angew. Ch. 22. 967; Chem.-Ztg. 37. 56; C. 1909. II. 60; 1913. I. 652.) Die Anwendung von Dimethylaminoazobenzol statt des Methylorange bei Best. der vorübergehenden Härte

erscheint nicht erforderlich; bei Ggw. von Huminsubstanzen jedoch, die den Methylorangeumschlag nur unscharf erkennen lassen, erscheint der neue Indikator zweckmäßig. Aber auch hier erreicht man mit Methylorange genaue Resultate, indem man $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur deutlichen Methylorangerötung zugibt und die überschüssige S. mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH bei Ggw. von Phenolphthalein zurücktitriert. Auch aus praktischen Gründen erscheint Methylorange als Indikator empfehlenswerter. Da das Dimethylaminoazobenzol auch gegen CO_2 empfindlicher ist, so färbt sich die Fl. schon deutlich rot, bevor die Carbonathärte austitriert ist. Diese Färbung verschwindet zwar anfangs beim starken Schwenken wieder von selbst, gegen Ende der Rk. jedoch häufig nur durch Ausblasen der CO_2 oder durch Erwärmen. Färbt sich die Fl. dabei wieder gelb, so titriert man mit HCl weiter u. treibt abermals die CO_2 aus. Es sind also mindestens zwei Operationen erforderlich, gegen eine bei Anwendung von Methylorange. — Die alkoh. KOH kann durch die wss. Lsg. ersetzt werden.

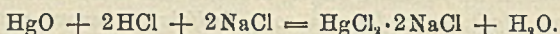
Die BLACHERSche Palmitatmethode besitzt den Vorzug, daß man im allgemeinen die Zus. des W. nicht zu berücksichtigen braucht. Ein Vers., die Palmitatlg. auch für die *Best. von MgO in Endlaugen von Kalifabriken* anzuwenden, verlief bei starker Verdünnung befriedigend. Für die Best. wurde 1 ccm Endlauge mit 400 ccm W. verdünnt; durch Division der gefundenen Härtegrade mit 1,4 ergab sich die Menge MgO in 1 ccm Endlauge. In eiligen Fällen wird man MgO im Filtrat des CaO-Nd. mit Palmitatlg. bestimmen können.

Nach den Verss. des Vf. ist die BLACHERSche Methode der weitgehendsten Anwendung fähig, die die Seifenmethode mit der Zeit verdrängen wird. Für die Haltbarkeit der Palmitatlg. ist es erforderlich, stearinsäurefreie Palmitinsäure zu verwenden u. die chemisch reine Palmitinsäure des Handels vor der Verwendung einigemal aus A. umzukristallisieren. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhyg. zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 141—48. Aug.)
PROSKAUER.

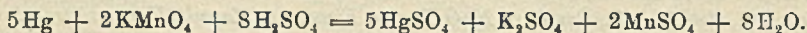
Joel H. Hildebrand, *Einige Anwendungen der Wasserstoffelektrode in Analyse, Untersuchung und Unterricht*. Dem Vorgehen BÖTTGERS (Ztschr. f. physik. Ch. 24. 253; Pharm. Zentralhalle 39. 617; C. 97. II. 1155; 98. II. 674) folgend, hat Vf. die Wasserstoffelektrode mit Erfolg als *Indicator bei Titrationsen* benutzt. Ein zu diesem Zweck besonders geeigneter App. wird beschrieben. Es werden die *Titrationskurven* einer Anzahl SS., Basen u. Salze wiedergegeben u. besprochen, so von *Essigsäure-NaOH, Salzsäure-NaOH, Citronensäure-NH₄OH, Citronensäure-NaOH, HCl-Na₂CO₃, Borax-HCl, Anilin-HCl, Borsäure-NaOH unter Einw. von Mannit, Fumarsäure-NaOH, Maleinsäure-NaOH, Malonsäure-NaOH, Oxalsäure-NaOH, Magnesiumammoniumphosphat MgNH₄PO₄ in HCl gelöst-NaOH, Eisensulfat FeSO₄-NaOH, Aluminiumsulfat Al₂(SO₄)₃-NaOH, Berylliumchlorid BeCl₂-NaOH, Ceriumchlorid-NaOH, Zirkoniumchlorid-NaOH, Thoriumchlorid-NaOH, Neodymchlorid-NaOH, Praseodymchlorid-NaOH, Neodymnitrat-NaOH, Praseodymnitrat-NaOH, Magnesiumhydroxyd-NaOH*. Bei der Betrachtung der Kurven erkennt man deutlich Unterschiede zwischen SS. und Basen verschiedener Stärke, Unterschiede zwischen normalen u. neutralen Salzen, u. auch die Hydrolyse macht sich im Kurvenverlauf bemerkbar. Die Kurven können auch zweckmäßig zur Beurteilung der Indicatoren benutzt werden, indem man durch den Vers. feststellt, ob da wo die Kurve ihre Biegung hat, auch der Indicator seine Farbe wechselt. Die H-Elektrode kann aber auch da benutzt werden, wo die Farbe der Fl. die Verwendung eines anderen Indicators ausschließt. Eine *rasche Best. des Magnesiums neben Calcium* basiert auf der Verwendung der H-Elektrode. Wenn anstatt der H-Elektrode eine unangreifbare Elektrode in die Fl. getaucht wird, so ist es bei sonst gleicher Apparatur möglich, Oxydations- u. Reduktionsreaktionen ohne Beschränkung auf die gewöhnlichen Fälle, wo Farben-

änderung auftritt, zu verfolgen. Als Beispiel wird die *Titration* von Ferroeisen in *Ferroammoniumsulfat mit Kaliumbichromat* besprochen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 847—71. Juli. [5/5.] JOHN HARRISON Lab. of the Univ. of Pennsylvania.) LEIMBACH.

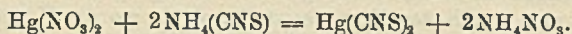
L. Rosenthaler und A. Abelmann, *Quecksilberoxyd als Normalsubstanz in der Maßanalyse*. Eine Urtitersubstanz soll folgende Eigenschaften besitzen: Sie soll leicht in möglichst großer Reinheit zu beschaffen sein, muß beständig sein, sich leicht und exakt abwägen lassen, darf nicht hygroskopisch sein, soll kein Krystallwasser enthalten oder dieses in sehr fester Bindung. Alle diese Eigenschaften besitzt HgO. Es läßt sich leicht in genügender Reinheit herstellen oder aus dem Handel beziehen, ist vor Licht geschützt unbegrenzt haltbar, nicht hygroskopisch usw. Das von den Vf. zu ihren Verss. benutzte HgO ergab einen Hg-Gehalt von 99,95% der Theorie. Seine Verwendungsmöglichkeit als Normalsubstanz ist sehr bedeutend. a) In der Alkalimetrie und Acidimetrie. HgO löst sich in Ggw. von NaCl in HCl gemäß der Gleichung:



Hieraus folgt, daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,0108 g HgO. Die Einstellung der Normallsg. gestaltet sich nun wie folgt: Eine genau gewogene Menge HgO löst man in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. HCl unter Erwärmung und Zusatz einer genügenden Menge neutraler NaCl-Lsg. Nach dem Abkühlen wird mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH zurücktitriert. Indicator p-Nitrophenol oder Jodeosin. — b) Jodometrie. Quecksilber wird aus den alkal. Lsgg. seiner Doppeljodide durch Formaldehyd quantitativ gefällt. Dann wird mit Essigsäure angesäuert, Jodlsg. zugesetzt und das nicht gebundene Jod zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 0,0108 g HgO. Zur Ausführung der Best. löst man eine genau gewogene Menge HgO in HCl in einer Glasstopfenflasche, und gibt so viel KJ-Lsg. hinzu, bis der Nd. sich wieder gel. hat. Nach Zusatz von 10—20 ccm 10%ig. KOH versetzt man unter Schütteln mit 3 ccm 35%ig. Formaldehydlsg. und dann mit 10 ccm W., 3 Min. schütteln, ansäuern mit verd. Essigsäure u. zugeben von überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. Schütteln bis zur Lsg. des Hg u. zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. (Indicator Stärke). — c) Oxydimetrie. HgO wird wie bei b) mit Formaldehyd oder mit Kaliumarsenit in alkal. Lsg. reduziert, das Hg abfiltriert, ausgewaschen u. durch $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ in HgSO_4 übergeführt. Überschuß von KMnO_4 mit Oxalsäure zurücktitrieren:



1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 = 0,0108 g HgO. Ausführung der Best.: Abscheiden des Hg aus HgO wie bei b), abfiltrieren desselben durch ein ALLIHN'Sches Röhrchen u. so lange mit W. waschen, bis dasselbe durch Morphin- H_2SO_4 nicht mehr gebläut wird. Nd. in das Fällungsgefäß zurückgeben, mit H_2SO_4 stark ansäuern, überschüssige KMnO_4 -Lsg. zusetzen und bis zur vollständigen Lsg. des Hg schütteln. Zugeben einer gleichen Menge $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure, wie KMnO_4 , und bei 50° mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 zurücktitrieren. — d) Fällungsanalysen. Hg in salpetersaurer Lsg. läßt sich mit Rhodanammonium titrieren (Indicator Eisenalaun) gemäß der Gleichung:



1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_4CNS = 0,0108 g HgO. — Eine genau gewogene Menge HgO wird in konz. HNO_3 gel., 3 ccm Eisenalaunlsg. zugegeben u. dann mit Rhodanlsg. bis zur schwachen Braunrotfärbung titriert. — Die Vf. geben eine zahlreiche Reihe von Beleganalysen, woraus sich die Brauchbarkeit ihrer Methoden ergibt. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 144—45. 26/7.) GRIMME.

E. Nitardy, *Zur bildlichen Darstellung des Kammerplanktons*. Vf. veröffentlicht auf 5 farbigen Tafeln Bilder über Befunde nach der von KOLKWITZ (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. Heft 14. 145; C. 1911. I. 1439) veröffentlichten Zählmethode für Planktonorganismen in 1 ccm Wasser. Die Abbildungen betreffen die Zahl der Organismen im Landwehrkanal bei Berlin, im Schlaggraben in Finkenkrug bei Spandau, im Neuen See des Tiergartens in Berlin, im Waldteich des Stadtforstes bei Spandau und in der Oder bei Frankfurt a. O. Die Resultate werden mit denjenigen der chem. Analyse verglichen. Die Tafeln enthalten Abbildungen in einer Vergrößerung von 80:1, bezw. 160:1. Damit ist die Grenze für eine deutliche bildliche Darst. des Planktons gegeben, die in der zunehmenden Anzahl der Organismen liegt. Enthält erst ein Plankton auf 1 ccm etwa 1000 Einzelzellen, — was bei Wasserblüte z. B. noch niedrig bemessen wäre —, so ist eine bildliche Wiedergabe, die die Organismen erkennbar darstellt, ausgeschlossen. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 22—29. Aug.)

PROSKAUER.

A. Terni, *Beobachtungen über den qualitativen Nachweis des Chroms*. Vf. hat gefunden, daß die *Oxydation des Chroms* in Chromsalzen zu *Chromsäure durch Bleisuperoxyd* auch in *saurer Lsg.* erfolgt. Die besten Resultate ergab Salpetersäure, aber auch H_2SO_4 und HCl erwiesen sich als wirksam, dabei war das in dem Falle der H_2SO_4 sich ausscheidende $PbSO_4$ ohne Einfluß auf die Rk. Vf. empfiehlt folgendes Verf.: man versetzt die mit HNO_3 angesäuerte Lsg. mit etwas PbO_2 und kocht auf. Eintretende Gelbfärbung deutet auf die Anwesenheit von Cr hin; ist die Cr-Menge sehr gering, so dekantiert man von überschüssigem PbO_2 und behandelt mit H_2O_2 und Ä. (Blaufärbung). Direkt ließen sich auf diesem Wege noch 0,0001043 g Cr, indirekt (Überchromsäure) 0,00001043 g (vielleicht auch noch kleinere Quantitäten) nachweisen. Das Verf. läßt sich mit Vorteil auch in der qualitativen Analyse verwenden. Man löst eine kleine Menge des in der dritten Gruppe des allgemeinen analytischen Ganges erhaltenen Nd. in HNO_3 u. behandelt wie oben. Ist Fe zugegen, so verdeckt die intensive Färbung des Eisennitrats die Gelbfärbung der Chromsäure; man muß in diesem Falle das Fe mit Natriumacetat fällen, oder man behandelt mit H_2O_2 und Ä. Ist Mangan zugegen, so erhält man bei der obigen Behandlung eine rotviolette Lsg., da gleichzeitig Permangansäure entsteht (VOLHARDSche Rk.). Diese wird jedoch durch Zufügen einiger Tropfen HCl zu der noch warmen Lsg. alsbald zerstört und läßt nunmehr die gelbe Chromfarbe rein hervortreten. Bei Anwesenheit von Mangan u. Eisen muß eine Kombination beider Verff. Platz greifen, d. h. man zerstört zuerst die Permangansäure und verfährt dann weiter, wie bei Eisen angegeben. Vf. hat übrigens die Beobachtung gemacht, daß die VOLHARDSche Manganprobe bei Anwesenheit großer Mengen Cr und Spuren von Mn nicht ganz zuverlässig ist; wahrscheinlich wird die zuerst sich bildende Mangansäure zur Oxydation des Cr mit verbraucht. Teilweise läßt sich der Fehler übrigens durch Anwendung eines sehr großen Überschusses PbO_2 eliminieren. (Gazz. chim. ital. 43. II. 63—65. 15/7. Bologna. Lab. di Chim. docimastica della R. Scuola d'applicazione.)

CZENSNY.

F. Bourion u. A. Deshayes, *Über die quantitative Trennung des Chroms und Aluminiums. Analyse des Chromits*. (Forts. von S. 456.) Unter Einhaltung derselben Arbeitsweise lassen sich auch Cr und Al voneinander trennen, wenn man folgende Punkte beachtet. 1. Der Glühverlust ist bei einem Gemisch von Cr_2O_3 und Al_2O_3 ein weit größerer, als bei einem Gemisch von Cr_2O_3 u. Fe_2O_3 ; er kann bei einem solchen von mehr als 50% Al_2O_3 9% erreichen. 2. Um genaue Resultate zu erhalten, ist es nötig, dem Oxydgemisch Ammoniumsulfat zuzusetzen, wenn das-

selbe mehr als 20% Cr_2O_3 enthält (30%, wenn es der unter 1. genannten Zus. entspricht). 3. Bei Oxydgemischen mit weniger als 50% Cr_2O_3 bleibt stets ein geringer Rückstand unangegriffen, der in der Regel weiß (Al_2O_3), bisweilen auch grün (Cr_2O_3) ist; man sieht also, daß diese Gemische schwerer angegriffen werden, als die Gemische von Cr_2O_3 und Fe_2O_3 . Sämtliches CrCl_3 wird übrigens verflüchtigt. 4. Die Gemische mit mehr als 60% Cr_2O_3 verhalten sich wie diejenigen von Cr_2O_3 und Fe_2O_3 . 5. Die Auflösung der Verb. von AlCl_3 und S in W. vollzieht sich unter starker Wärmeentw. und ohne merkliche B. von Schwefel. — Das aus dieser Trennung stammende Al_2O_3 ist stets durch Spuren von Cr_2O_3 grün gefärbt, ohne daß das Resultat dadurch wesentlich beeinflußt wird.

Um eine vollständige Chlorierung des Chromits zu erreichen, muß dieses Mineral vorher mit Mercurisulfat gemischt langsam auf Rotglut erhitzt werden; alsdann genügt eine 5stdg. Behandlung mit dem $\text{Cl-S}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch, um alle Bestandteile, mit Ausnahme der SiO_2 , zu chlorieren. Gefunden wurden: 38,66% Cr_2O_3 , 43,66% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 16,82, 16,36% MgO , 0,19% CaO und 1,33% SiO_2 . Die Aufschließung mit Na_2O_2 lieferte 37,88% Cr_2O_3 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 287—89. [28/7.*]) DÜSTERBEHN.

Curt Bunge, Auflösung und Oxydation von Zinn in verdünnter Salpetersäure. *Ein Beitrag zur Analyse des Handelszinnnes.* Die übliche Auflösung von Sn in HNO_3 wird in der Regel mittels HNO_3 (D. 1,5) bewerkstelligt, wobei oft trotz sorgfältigsten Arbeitens eine äußerst stürmische Rk. eintritt. Nach Verss. des Vfs. gelingt die Auflösung sehr ruhig in verd. HNO_3 unter Zusatz von HgCl_2 -Lsg. als Kontaksubstanz. Man verfährt dabei wie folgt: 2 g mit Ä. fettfrei gewaschener Zinnfeilspäne werden mit 1 Tropfen Sublimatlg. und 30 cem verd. HNO_3 auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei das Sn glatt in Lsg. geht. Man dampft zur Trockene ein, kocht den Rückstand mit HNO_3 -haltigem W. und wäscht in der üblichen Weise aus, glüht und wägt. Die Herrichtung des Analysenmaterials läßt sich bequemer bewerkstelligen, wenn man das Zinn bis nahe zu seinem F. erhitzt (ca. 200°) und dann in einem angewärmten Porzellanpulver reibt. Man erhält so leicht genügende Menge Zinnpulver, welches sich viel besser abwägen läßt, wie die groben Feilspäne. (Pharm. Zentralhalle 54. 845—46. 21/8. Frankfurt a. O. Zweigstelle d. Unters. Amtes d. Landwirtschaftskammer Brandenburg.) GRIMME.

A. Cavazzi, Beobachtungen und Vorschläge über die chemische Prüfung des Gipses. (Vgl. auch Gazz. chim. ital. 42. II. 626; C. 1913. I. 885.) Vf. teilt seine Beobachtungen über bereits bekannte und angewendete Methoden mit und schlägt neue möglichst einfache Methoden zur Unters. sowohl des Rohmaterials wie auch des fertigen gebrannten Gipses vor. Es empfiehlt sich, das Brennen des Gipses bei Temp. nicht über 250—300° vorzunehmen. Die Proben müssen äußerst fein pulverisiert sein (durch Sieb mit 4900 Maschen getrieben). Zur raschen Best. der aktiven Substanz für rasches Erhärten behandelt man $1\frac{1}{2}$ g Gips mit $1\frac{1}{2}$ l einer gesättigten CaSO_4 -Lsg. (eine wenn auch geringe Übersättigung ist peinlichst zu vermeiden; über Bereitung der Lsg. vgl. Original) filtriert, behandelt genau 1000 cem des Filtrates unter Aufkochen mit überschüssigem Natriumcarbonat, filtriert und wägt bei 100°. Analog bestimmt man die Menge des in 1 l der gesättigten Gips-lsg. enthaltenen CaSO_4 . Die Differenz beider Bestst. ergibt die Menge der in 1 g der Probe enthaltenen aktiven Bestandteile, ausgedrückt als CaCO_3 , von denen 100 Tle. 136 Tln. wasserfreiem CaSO_4 äquivalent sind.

Zur Best. des hygroskopischen W. im Rohmaterial werden 5 oder 10 g ein gewogen und im Vakuum über konz. H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen; man kann auch bei 55—60° trocknen. Die Best. ist aber nur dann ganz

zuverlässig, wenn das Rohmaterial kein wasserhaltiges $MgSO_4$ und $NaSO_4$ enthält. — Zur *Best. des Gesamtwassers* im Mineral wie im gebrannten Gips werden 5 g im Ölbad auf 150° und dann auf 300° unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes erhitzt. Enthält die Probe beträchtliche Mengen organische Bestandteile, so ist diese Methode nicht ganz zuverlässig, dagegen ist eine Zers. von Calciumcarbonat kaum zu befürchten. — Zur *Best. des absorbierbaren W.* wird 1 g gebrannter Gips mit 2 ccm dest. W. sorgfältig angerührt u. 2 Stdn. unter einer Glasglocke in feuchter Luft stehen gelassen; dann trocknet man im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz und bestimmt die Gewichtszunahme, ein Trocknen bei höherer Temp., etwa $50-55^\circ$, ist nicht ratsam. Die theoretische Gewichtszunahme beträgt für 1 g gebrannten Gips 0,264 g. — Zur *Best. der unl. Fremdkörper* (Ton, Silicium, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Eisenhydroxyd, seltener Barium- und Strontiumsulfat) im Rohmaterial oder im gebrannten Gips werden 2 g des möglichst fein gepulverten Minerals in 250 ccm oder etwas mehr einer halbgesättigten $NaCl$ -Lsg. (gesättigte mit dem gleichen Volumen W. verd.) unter 20 Min. langem Rühren bei gewöhnlicher Temp. behandelt und nach halbstündigem Stehen abfiltriert. Der Rückstand wird mit sd. W. ausgewaschen, bei 100° getrocknet u. gewogen. Bei gebranntem Gips verfährt man ebenso, wendet aber auf 2 g Substanz 300 ccm $NaCl$ -Lsg. an. Statt $NaCl$ NH_4Cl anzuwenden ist nicht statthaft, da dieses auch merkliche Mengen $CaCO_3$ und ziemlich viel $MgCO_3$ löst. 1 g reiner Selenit wird nach 10 Min. langem Rühren von 104 ccm Ammoniumchloridlsg. (8 g Salz in 100 ccm Lsg.) und 1 g wasserfreies Sulfat (durch 1stdg. Erwärmen von Selenit auf Rotglut) nach 20 Min. langem Rühren von 140 ccm derselben Lsg. gelöst. — *Best. des $CaSO_4$* im Mineral oder im gebrannten Gips: Man behandelt $\frac{1}{2}$ g der fein zerriebenen Substanz mit 60 oder 70 ccm halbgesättigter $NaCl$ -Lsg. unter Rühren 20 Min. lang, filtriert ev., fügt $\frac{1}{2}$ g NH_4Cl hinzu, fällt sd. mit Ammoniumoxalat und bestimmt als CaO , bezw. $CaCO_3$. Enthält die Substanz keine fremden Sulfate, so säuert man die wie vorher erhaltene Lsg. mit HCl an und fällt sd. mit $BaCl_2$. Sind im Gips andere, lösliche Sulfate nicht vorhanden, so kann man $\frac{1}{2}$ g des fein zerriebenen Pulvers auch mit verd. HCl (5 ccm rauchende HCl , 45 ccm W.) 10 Min. bei gewöhnlicher Temp. rühren und mit $BaCl_2$ -Lsg. wie oben fällen. — *Best. des CaS* im gebrannten Gips. Der Sulfidschwefel kann herrühren von teilweiser Reduktion des $CaSO_4$ durch im Mineral ursprünglich vorhandene organische Substanz oder durch reduzierende Gase beim Brennen. Zur *Best.* rührt man 4 g Substanz mit ca. 50 ccm W. zu einer dicken Milch an, versetzt mit 200 ccm verd. HCl (40 ccm rauchende HCl + 160 ccm W.), welche 1 g As_2O_3 enthält, und schüttelt stark 15 Min. lang. Dabei scheidet sich As_2S_3 gemischt mit unl. Körpern ab. Zur Reinigung l. man in verd. NH_3 , säuert mit HCl an u. fügt etwas H_2S -W. hinzu. Man trocknet bei 100° und wägt. 100 Tle. As_2S_3 entsprechen 87,8 CaS . — *Best. der organischen Materie* im Mineral unter der Voraussetzung, daß diese in verd. H_2SO_4 l. ist, u. daß das Mineral kein $NaCl$ enthält. 1 g Substanz + 120 ccm verd. H_2SO_4 (10 ccm konz. H_2SO_4 + 500 ccm W.) werden bis fast zum Aufkochen erwärmt. Geringe Trübung schadet nichts, ist die Trübung sehr stark, so geht man von $\frac{1}{2}$ g Substanz aus, läßt absitzen u. verwendet $\frac{2}{3}$ der erhaltenen Lsg. Man titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat- und Oxalsäurelsg., wie bei der Trinkwasseranalyse für 100 ccm W. üblich ist. Die *Best.* des Cl als $AgCl$ liefert ganz unbrauchbare Ergebnisse. (Gazz. chim. ital. 43. II. 71—86. 15/7. [29/4.] Bologna. Chem. Lab. der Kgl. Ingenieurschule.)

CZENSNY.

E. Kremann und H. Hönel, Über die Löslichkeit von Acetylen in Aceton und Aceton-Wassergemischen. Die Methode von CHAVASTELON (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 245) zur *Best. von Acetylen* in wss. Lsg. durch Schütteln mit über-

schüssiger wss. AgNO_3 , wobei unter B. von Acetylsilber pro Mol. C_2H_2 2 Mol. HNO_3 frei werden, ist auf Acetonlsgg. nicht anwendbar, weil sich kein guter Nd. von Acetylsilber erzielen läßt, und die Mengen der freiverdenden HNO_3 unregelmäßig groß sind. Brauchbare Resultate erhält man durch Eintropfen der Acetylenlösung in eine 5%ige alkoh. Lsg. von AgNO_3 , wobei das gesamte Acetylen als dichter, flockiger Nd. von Acetylsilber ausfällt, wenn man das Gemisch gut verschlossen stehen läßt u. wiederholt umschüttelt. Zur Best. der freigewordenen HNO_3 fällt man entweder das überschüssige AgNO_2 mit NaCl und titriert mit Phenolphthalein, oder man verwendet das überschüssige AgNO_3 als Fällungsindicator. — In folgender Tabelle sind die Werte für die *Löslichkeit von Acetylen in Aceton, Wasser und Gemischen beider* für Zimmertemp. (18°) durch Intrapolation bestimmt; verschiedene Werte sind Durchschnittszahlen aus mehreren Bestst. oder abgerundet:

Vol.-% Wasser im Aceton	Gramm C_2H_2 im Liter		
	25°	0°	18°
0	15,231	37,28	21
5	13,47	31,35	18,2
10	10,45	25,81	15,0
20	7,80	13,10 15,74	9,5
35	4,46	8,44	5,5
50	2,215	5,72	—
75	1,234	—	—
100	0,981	—	0,123

Für die Löslichkeit von Acetylen in Aceton bei 15° läßt sich der Wert 25,4 g pro l interpolieren. — Die Löslichkeit von Acetylen in Aceton nimmt also bei Wasserzusatz zuerst rasch, von über 50 Vol.-% W. nur mehr langsam bis zu dem Wert für reines W. ab. (Monatshefte f. Chemie 34. 1039—94. 22/7. [8/5*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Utz, *Beitrag zur Untersuchung von Holzöl*. Eine eingehende Übersicht über die neuere Holzölliteratur und die hauptsächlichsten Verfälschungen sowie deren Nachweis. Zum *Nachweis von Gurjunbalsam in Holzöl* gibt Vf. nachstehendes Verf.: 5 Tropfen des Öles werden in 5 ccm Eg. gel. und 2 ccm Zinnchlorürlsg. hinzugefügt. Nach kräftigem Umschütteln stellt man beiseite. Enthält das Öl auch nur 5% Gurjunbalsam, so entsteht in kürzester Zeit eine lachsrote bis himbeerrote Färbung, die bei größeren Verfälschungen kirschrot bis blutrot wird. Die Methode gestattet gleichzeitig den *Nachweis von Sesamöl in Holzöl*. Taucht man nämlich nach dem Absetzen der Zinnchlorürlsg. das Reagensglas in ein kochendes Wasserbad, so daß nur die Zinnchlorürlsg. erhitzt wird, so wird eine nunmehr eintretende Rotfärbung die Anwesenheit von Sesamöl anzeigen. (Farbenzeitung 18. 2531—33. 23/8. München. Chem. Abteil. d. hygien.-chem. Lab. d. bayer. militärärztl. Akademie.) GRIMME.

Henri Imbert und A. Juillet, *Über die schwarzen Senfmehle*. Die Unters. erstreckte sich zuerst auf die Bestimmung des Allylsenföles, welches durch Hydrolyse des Kaliummyronats durch Myrosin in Ggw. von W. erhalten wird. Die Prüfung erfolgte genau nach den Vorschriften des Codex und ergab bei dem gleichen Senfmehl nur unbedeutend voneinander abweichende Werte. — In zweiter Linie wurde eine mikroskopische Untersuchung vorgenommen, und diese er-

gab in allen Fällen das Vorhandensein von *weißem Senfmehl*. Zum *Nachweis desselben* kocht man 5 g des Pulvers 2 Min. lang mit 100 ccm W., welches 20 Tropfen Seifenlauge enthält, setzt zum noch sd. Gemisch 200—300 ccm k. W., gießt vom Bodensatz ab, wäscht 2—3-mal nach und prüft dann unter der Lupe und anatomisch auf die Ggw. von Körnern weißen Senfes, von denen stets welche im nicht-zerriebenen Zustand vorhanden sind. Auch im Pulver lassen sich die Teile von schwarzem und weißem Senf gut unterscheiden. — Der Senfölgehalt betrug bei schwarzem Senfmehl aus Indien 0,493, aus Dedeagh. 0,739, aus Alexandrette 0,7063, aus Pendema 0,8997, im weißen Senfmehl 0,068%. Der Zusatz von weißem Senfmehl zu schwarzem hat folgende Nachteile: Es wird der Senfölgehalt desselben verringert, wenn auch nicht ganz so viel, als theoretisch berechnet. Manche schwarzen Senfmehle enthalten dann als färbende Verunreinigungen Curcuma und Leinmehl. Da durch die Aufbewahrung schwarze Senfmehle nur wenig an ihrer Wirksamkeit einbüßen, auch bei Abwesenheit von weißem Senfmehl, so ist nach alledem der Zusatz von weißem Senfmehl zu schwarzem als Zusatz einer inaktiven M. anzusehen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 385—88. Juli) BLOCH.

P. van der Wielen, *Die Wertbestimmung von Opium für pharmazeutische Zwecke*. „Normalopium“. Nach einer Besprechung der einschläglichen Literatur gibt Vf. eine Methode zur Best. des Gehaltes von Mekonsäure im Opium. 1 g Opium wird 24 Stdn. mit 100 ccm W. mazeriert, 25 ccm Filtrat werden mit 5 ccm Bleiessig gefällt, der Nd. wird nach $\frac{1}{4}$ Stde. auf einem kleinen Filter gesammelt und mit W. so lange ausgewaschen, bis das Washwasser farblos ist. Alsdann löst man ihn in w. $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zu 100 ccm. Andererseits werden 50 mg reine Mekonsäure, in einem 250 ccm-Kolben in $\frac{1}{10}$ -n. HCl gel., mit soviel $\frac{1}{10}$ °ig. Lsg. von Orange G versetzt (ca. 2 ccm), daß nach Auffüllen zur Marke dieselbe Färbung erhalten wird, wie sie die Mekonsäurelösung aus dem zu untersuchenden Opium aufweist. Beide Lsgg. werden zu je 10 ccm mit 1 Tropfen FeCl₃-Lsg. versetzt und im Calorimeter miteinander verglichen. — 4 vom Vf. untersuchte Opiumsorten ergaben als Gehalt an den wichtigsten Alkaloiden und an Mekonsäure folgende Werte:

	A	B	C	D
Morphin %	12,2	14,1	10,5	12,4
Narkotin %	5,8	4,8	6,8	7,6
Kodein %	1,1	0,7	1,5	0,9
Mekonsäure %	5,4	4,3	4,5	6,4

Da die Wrkg. des Opiums auf der Gesamtwrkg. der einzelnen Bestandteile beruht, so ist es nicht angängig ein Normalopium durch Einstellen auf 10° Morphingehalt herzustellen, da dadurch eine zu große Verschiebung in den anderen Komponenten eintritt. Vf. empfiehlt vielmehr das Mischen verschiedener Opiumsorten zu einem Normalopium von festgelegtem Gehalte an obigen 4 Komponenten. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 114—15. 26/7. [27/7.*.]) GRIMME.

W. Fahrion, *Über die Harzbestimmung in geblasenen Firnissen*. Auch bei neueren Verss. hat sich zur Harzbest. nach TWITCHELL die von Vf. früher (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 239; C. 1911. II. 1749) angegebene Methode in folgender abgeänderter Form bewährt: Man löst im Scheidetrichter etwa 5 g des metallfreien Firnisses in 50 ccm PAe., fügt 20 ccm 96°ig. A. und Phenolphthalein zu, titriert unter Umschütteln mit n. NaOH auf Rot und gibt noch so viel W. hinzu, daß der A. etwa 60°ig. ist. Man schüttelt nochmals kräftig durch u. läßt bis zur völligen Klärung der Schichten, am besten über Nacht, stehen. Die rote Seifenlsg. wird

dann in einen zweiten Scheidetrichter abgezogen, mit W. auf mindestens 200 ccm verd., mit HCl angesäuert und zweimal mit PAe. ausgeschüttelt. Die vereinigten PAe.-Lsgg. werden in der früher angegebenen Weise durch Mischen mit absol. A. und konz. HCl verestert; auch werden die Ester in der früher angegebenen Weise abgeschieden, nur empfiehlt es sich, ihre Lsg. zur Entfernung von Seifenspuren mit 10 ccm 60%ig. A. zu waschen u. den Washalkohol mit der Harzseifenlsg. zu vereinigen. Die Isolierung der Harzsäuren geschieht wie früher angegeben, d. h. durch Ausschütteln der von A. befreiten, mit HCl angesäuerten Seifenlsg. mit Ä. Bei dieser Arbeitsweise gehen nicht nur die Neutralkörper des Kolophoniums verloren, sondern auch seine in Petroleumäther unlöslichen Bestandteile, die Oxyabietinsäuren. In einem Versuchskolophonium fand Verfasser 6,3%; für die Firnisse kommt noch der Gehalt der Harzsäuren an Oxyabietinsäuren in Betracht; ein harzsaures Bleimangan enthielt z. B. 6,9% in Petroleumäther unl. Oxyabietinsäuren, in PAe. l. Harzsäuren und Neutralkörper 79,5, Asche 11,5 und flüchtige Substanzen und Verlust 2,1%. Vf. empfiehlt, Befunde unter 1% in PAe. l. Harzsäuren zu vernachlässigen, solche von 1—4% als Kolophonium anzusehen und solche über 4%, entsprechend einem durchschnittlichen Verlust von 14—15% Neutralkörpern u. Oxyabietinsäuren mit dem Faktor 1,17 zu multiplizieren. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 150—52. Juli u. 177—79. August.) ROTH-Cöthen.

D. Spence und Wm. F. Russell, *Über die Bewertung von Kicksia elastica*. Vf. berichten über physikalische Bewertungsprüfungen, die mit vulkanisierten Proben von 6 auf verschiedene Weise aus dem Latex gewonnenen Mustern von *Kicksiakautschuk* ausgeführt wurden. Vf. schließen aus den Ergebnissen ihrer Vers., daß *Kicksiakautschuk*, wenn sorgfältig aufbereitet u. richtig geprüft, ausgezeichnete Eigenschaften besitzt und sich *Plantagenhevea* ebenbürtig an die Seite stellen kann, soweit die physikalischen Eigenschaften in Betracht kommen. Doch steht *Kicksiakautschuk* in bezug auf Reinheit bedeutend hinter *Plantagenhevea* zurück. (Kolloid-Zeitschrift 13. 41—46. Juli.) ALEXANDER.

Philip Schidrowitz und H. A. Goldsbrough, *Die Bestimmung des Viscositätsgrades von Kautschuklösungen*. Vf. erörtern die von FOL (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 131; C. 1913. I. 1369) gegen die Tangentenmethode der Vf. erhobenen Einwände und glauben, den Nachweis geführt zu haben, daß diese Einwände der Kritik nicht standhalten. Daß FOLs Berechnungsverf. vom konventionellen Standpunkte aus ebensogute Resultate zu geben vermag, wie die Tangentenmethode, geben Vf. zu, erklären aber die von FOL für die Annahme seiner Vorschläge vorgebrachten Gründe nicht für genügend stichhaltig, um die Vf. zum Aufgeben einer Methode zu veranlassen, die ihnen bereits als Vergleichsgrundlage für zahlreiche technische Muster gedient hat. (Kolloid-Zeitschrift 13. 46—49. Juli.) ALEXANDER.

K. Enz, *Chloroform*. Eine eingehende Nachprüfung der vorgeschlagenen Reinheitsprüfungen. Auf Grund seiner umfassenden Versuche, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Es gibt Chlf.-Sorten im Handel, die als Verunreinigungen Chloralalkoholat u. verwandte Chloralverbb. enthalten. Reines Chlf. ist ohne Einw. auf $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, während Chloral enthaltende Präparate reichlich Lauge verbrauchen, nachweisbar durch Resttitration. Zum *Nachweis organischer Verbb. aldehydartiger Natur im Chlf.* leistet das NESZLERsche Reagens ausgezeichnete Dienste, indem reine Sorten zunächst keine Rk. geben, während unreine Präparate sofort eine rotbraune, rasch ins Grün-schwarze über-

gehende Ausscheidung bewirken. Die BUDDESche Reinheitsprüfung mittels Benzidin ist noch nicht genügend aufgeklärt. (Apoth.-Ztg. 28. 672—74. 27/8.)

GRIMME.

V. Fortini und A. Ceccherelli, *Prüfung der pergamentierten Papiere*. (Boll. Chim. Farm. 52. 569—74. 15/8. — C. 1913. I. 1238.)

GRIMME.

Technische Chemie.

Klut, *Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Frage der Behandlung von Trinkwasser mit Chlorkalk*. Die Unterss. wurden im Wasserwerk für das nördliche westfälische Kohlenrevier (Pumpstation in Langschede a. d. Ruhr u. der Gutehoffnungshütte) ausgeführt. Die Abhandlung erstreckt sich auf die Aufbewahrung des Chlorkalkes und seiner Lsgg., die Bereitung u. die Haltbarkeit der letzteren, die Einw. der Hypochlorite auf die im W. vorhandenen org. Subst., die Geruchs- u. Geschmacksbest. von chorkalkhaltigen WW., die Entfernung der Hypochlorite aus dem W., den Einfluß derselben auf die Klarheit und Farbe des Trinkwassers, den Nachweis und die Best. der Hypochlorite und die Kostenfrage.

Im Einzelnen sei folgendes erwähnt. Bei 8 verschiedenen Chlorkalksorten des Handels mit einem Gehalt an 28,1—39,8% wirksamem Chlor wurde bei 5monatiger Aufbewahrung eine Verminderung an letzterem zwischen 0,8—7,7%, im Mittel von 4,1%, ermittelt. Die Stärke der Hypochloritlsgg., die man in der Praxis für die Sterilisation von W. zur Anwendung bringt, ist verschieden. In Langschede benutzte man als Zusatz eine 2%ige, in Duisburg eine 2,3%ige Chlorkalklg. Die Chlorkalklsgg. nehmen zwar anfangs bei geeigneter Aufbewahrung in geringem Grade ab; später aber treten praktisch nennenswerte Verluste an aktivem Chlor im allgemeinen nicht mehr ein.

Bei der Desinfektion von Trinkwasser mit Chlorkalk empfiehlt es sich, die organ. Stoffe im W. so weit wie möglich vorher zu entfernen; W. mit vielen Schwebestoffen organ. Natur eignet sich nicht gut zur Chlorkalkdesinfektion. Vf. hat festgestellt, daß selbst größere Chlorkalkmengen, wie sie in der Wasserreinigungspraxis kaum oder höchst selten zur Anwendung gelangen dürfen, im allgemeinen nur eine geringe Oxydation der organ. Stoffe bewirken; die Huminstoffe im W. sind durch Chlor schwer zerstörbar. — Der Geruch des Chlorkalks in damit behandeltem W. tritt stärker hervor als der Geschmack. Die Geschmacks- grenze liegt bei etwa 0,5 mg im l an aktivem Chlor (Berliner Leitungswasser); BRUNS fand den Grenzwert bei den Ruhrwasserwerken fast ebenso hoch. Die Geschmacks- grenze bei dest. W. ist wesentlich niedriger (0,2—0,3 mg i. l). Beim Erwärmen der Proben und Verstäuben des W. konnten 0,3 und im dest. W. 0,2 mg Cl im l wahrgenommen werden. Der Geruch von WW., die mit Hypochloriten behandelt worden waren, ist eigenartig, nicht gerade angenehm; bei WW., die viel organ. Subst. (Huminstoffe) enthalten, tritt der Geruch noch stärker hervor. Der chlor- ähnliche Geruch der mit Chlorkalk behandelten WW. ist ziemlich beständig. Als Antichlormittel haben sich Natriumthiosulfat bewährt, Sulfite sind wenig empfehlens- wert. Eine praktisch in Betracht kommende Veränderung des W. hinsichtlich Trübung und Färbung scheinen die zur Sterilisierung angewendeten Chlorkalk- mengen nicht herbeizuführen.

Zum Nachweis u. zur Best. der Hypochlorite im W. empfiehlt Vf. die Vorschrift des geltenden D. Arzneibuches. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 94—116. Aug.)

PROSKAUER.

Reichle, *Technisches über die Chlorkalkbehandlung von Trinkwasser zentraler Wasserversorgungsanlagen zwecks Desinfektion*. Vf. behandelt die Einfügung einer

Chlorkalkanlage in eine bestehende Wassergewinnungsanlage, beschreibt die allgemeine und spezielle Anordnung einer solchen für Trinkwasser an der Hand der Anlage der Wasserwerke von Kansas, Boonton, N. J., Omaha, Neb., ferner automatische Einrichtungen, besonders für den Nachtbetrieb, und wendet sich dann den Fragen bezüglich der Wahl des Materials, bei Verwendung von sog. Bombenchlor und der Entchlorung durch Zusatz von Antichlorlag. zu. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhyg. zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 117—27. August.)

PROSKAUER.

Carl Günther und Schiele, *Gutachten der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung zum Entwurf einer Reinigungsanlage für das Abwasser des inneren Gebietes (Sektion III) der Stadt Stettin, erstattet auf Antrag des Magistrats vom 30. Juni 1910.* Vff. halten für die Reinigung des Abwassers des inneren Gebietes (Sektion III) und der Sektionen I und II der Stadt Stettin eine Siebscheibenanlage vorerst für ausreichend. Die Frage, ob diese Vorrichtung dauernd genügen wird, um Mißstände im Vorfluter zu verhüten, läßt sich nicht voraussagen, sie kann nur durch periodisch zu wiederholende Vorflutunterss. nach der Betriebseröffnung der Siebscheibenanlage klargestellt werden. Es werden dann weitere Maßnahmen erörtert betr. die Errichtung einer gemeinsamen Kläranlage und auch zugleich darüber, ob eine Gefahr für die Entnahmestelle des Stettiner Wasserwerks in der Errichtung der Siebscheibenanlagen für das Abwasser besteht, eine Frage, die verneint wird. Dagegen bestehen Bedenken gegenüber der Badeanstalt am rechten Oderufer gegenüber Grabow. — Eine Anzahl von Tabellen gibt Aufschluß über die Beschaffenheit des Oderwassers bei Stettin in chemischer, bakteriologischer, biologischer und physikalischer Hinsicht. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhyg. zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 1—21. August.) PROSKAUER.

Carl Günther, *Gutachten der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung über die Frage der Verunreinigung der Helge-å bei der Stadt Christianstad in Schweden durch die Abwässer der Zuckerfabrik Karpalund und der eventuellen hygienischen Beeinflussung des Leitungswassers der Stadt.* Das Gutachten äußert sich über die Fragen, ob durch das Auslassen von Abwasser von der Zuckerfabrik Karpalund in die Helge-å eine deutliche Verunreinigung des Flusses verursacht wird, und wenn dies der Fall ist, ob diese Verunreinigung während der Kampagne derart sein kann, daß sie eine hygienische Ungelegenheit oder Gefahr für die Stadt Christianstad bedeutet. Beide Fragen werden bejaht. (Mittlgg. d. Kgl. Landesanst. f. Wasserhyg. zu Berlin-Dahlem 1913. Heft 17. 61—93. August 1913. [28/4. 1910].)

PROSKAUER.

L. Marino und U. Gigli, *Untersuchungen über die technische Herstellung von Baryt. IV. Über die Herstellung von Baryt durch Elektrolyse der wässrigen Lösungen des Bariumsulfids.* (III. Mitt. vgl. S. 319.) Die Unterss. wurden in Anlehnung an die Patente und Arb. von BROCHET und RANSON (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris 29. 568 u. 573, D.R.P. 129324) unternommen u. geprüft. Der Einfluß des Elektrodenmaterials, sowie der Dauer der Elektrolyse und Konzentration des Elektrolyten auf die Ausbeute und auf die B. von Oxydationsprodd. speziell von BaS_2O_3 . Die Elektrolyse wurde mit Diaphragma, und zwar einem wenig porösen, das einen großen Widerstand darbot, ausgeführt. An Stelle des von BROCHET u. RANSON vorgeschlagenen Zusatzes von BaCl_2 zum Elektrolyten wurde Barytsg. als Kathodenfl. angewendet. Um Einw. der Luft auszuschließen, waren die Fll. mit einer Schicht Petroleum oder Vaselineöl bedeckt.

Zur analytischen Best. von Bariumhydroxyd, -sulfid, -polysulfid u. -thiosulfat nebeneinander diente die Methode von DOBRINER und SCHRANZ, da die Resultate

mit genügender Annäherung mit denen der zwar genaueren, aber viel umständlicheren Methode von FELD übereinstimmten. Zunächst wurde der Wert $\text{BaS} + \text{Ba}(\text{OH})_2$ (Polysulfide und Thiosulfat ebenfalls als BaS berechnet) bestimmt durch Versetzen mit überschüssiger $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 , Vertreiben des H_2S u. Zurücktitrieren mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH mit Phenolphthalein als Indicator. Zur Best. von Sulfid wurde die Lsg. langsam in überschüssiges $\frac{1}{10}$ -n. Jod, das mit H_2SO_4 oder Essigsäure angesäuert war, entropfen gelassen u. der Überschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. In dem erhaltenen Wert waren ebenfalls Polysulfide u. Thiosulfat (als Sulfid gerechnet) mit inbegriffen. Da Polysulfid bei der Best. sich ganz wie Sulfid verhält, wurde auf dieses weiter keine Rücksicht genommen. Zur Best. des Thiosulfats wurde die Lsg. nach CLASSEN mit fein verteiltem, mit W. angeriebenem Cadmiumcarbonat versetzt, vom gefällten Cadmiumsulfid abfiltriert und im Filtrat das Thiosulfat wie oben mit $\frac{1}{10}$ -n. Jod bestimmt. Über die etwas komplizierte Berechnung der Analysen vgl. Original.

Die angewandten Konzentrationen waren: BaS -Lsg. ca. 13% ig, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. ca. 5% ig; die Badtemp. betrug ca. 60–65°, die Stromstärke etwa 20 Amp. bei ca. 8–10 Volt Spannung. Was den Einfluß des Elektrodenmaterials (Fe, Cu, Pb, Ni und Retortenkohle) anbetrifft, ergab Cu die beste Ausbeute (durchschnittlich 95%). Die Stromausbeute ist am günstigsten, wenn man eine im Mittel 20% ig. BaS -Lsg. anwendet u. etwa $\frac{2}{3}$ des zur vollständigen Umsetzung theoretisch nötigen Stromes hindurchgehen läßt. Die Menge des nebenher entstehenden Thiosulfats erreicht mit steigender Sulfidkonzentration bald ein Maximum 4–5% u. wird dann wieder geringer. Über die einzelnen Versuchsreihen, die sich hier nicht wiedergeben lassen, vgl. die Tabellen des Originals. Die eigentümliche Tatsache, daß sich die Hauptmenge des entstandenen Baryts in der Anodenfl. vorfindet, wird durch chemische Rk. zwischen den nach der Anode wandernden OH^- -Ionen u. dem Bariumsulfid erklärt. (Gazz. chim. ital. 43. II. 1–25. 15/7. 1913. [Nov. 1912.] Pisa. Allg. chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Arthur Hopwood, *Die magnetischen Stoffe in Tonwaren*. Vf. stellte fest, daß alle gebrannten Tonwaren und Ziegelsteine magnetisch sind. Zahlreiche Analysen ergaben, daß der Gehalt der Tonwaren an schwarzen, mit dem Magneten extrahierbaren Stoffen sowohl bei verschiedenen Sorten von Tonwaren, als auch bei verschiedenen Mustern der gleichen Sorte außerordentlich variiert. Stark magnetisch sind im allgemeinen schwarze, blaue und gefleckte, sowie schlecht gebrannte graue gelbe, gelbbraune u. rotbraune Tonwaren. Weiße u. gut gebrannte gelbe, braune und rote Tonwaren sind meist schwach magnetisch. Tonwaren mit schwarzen Einschlüssen, glänzender Oberfläche, Maserungen etc. sind stets magnetischer als die entsprechenden reinen Tonwaren. Ihrer chemischen Natur nach bestehen die magnetischen Materialien in Tonwaren teils aus schwarzen, ungeschmolzenen Körnern von unveränderten eisenhaltigen Mineralien, teils aus schwarzblauen, geschmolzenen Kernen komplexer Eisensilicate. Durch Verss. wurde sichergestellt, daß die Magnetisierung gewöhnlicher Tone beim Erhitzen in stark oxydierenden Öfen ihren Ursprung in den körnigen Eisenmineralien hat und nicht auf gefällte oder kolloide Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate des Eisens im Ton zurückzuführen ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 21–30. 1/8. [19/6.*])

BUGGE.

H. Hanemann und Fr. Morawe, *Über den körnigen Perlit und seine Bedeutung für die Wärmebehandlung des Stahls*. Nach einer Übersicht über ältere Veröffentlichungen erörtert Vf. die Bedingungen für die Entstehung des körnigen Perlits, zeigt seine mechanischen Eigenschaften an Hand von Verss. und bespricht seine

Anwendung bei der Stahlbehandlung. (Stahl u. Eisen **33**. 1350—55. 14/8. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

Giovanni Sani, *Der Alkohol der Früchte von Arbutus Unedo*. Die verarbeiteten Früchte enthielten 18,83% Zucker. Sie wurden eingemaischt und der freiwilligen Gärung überlassen. An Gärungserregern konnten nachgewiesen werden *Saccharomyces ellipsoideus* u. *apiculatus*. Nach ca. 8 Wochen war die Gärung beendet. Die erhaltene Fl. hatte bei einem Alkoholgehalt von 10,5° 68,29‰ Trockensubstanz. Eine andere Probe ergab folgende Zus.: D. 1,030, A. 9,15‰, Gesamtsäure 14,1‰, Weinstein 3,96‰, Weinsäure 0,06‰, flüchtige S. 0,55‰, Tannin 0,781‰, Trockenextrakt 102,20‰. Die nähere Unters. des daraus destillierten Alkohols ergab im Liter: Säure (als Essigsäure) 0,132 g, Ester (als Essigester) 1,757 g, Furfurol nachweisbar, Methylalkohol nachweisbar, freie u. gebundene Blausäure fehlen, Fuselöl 2,321 g. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 884—85. 15/6. Perugia. Landw. chem. Lab. d. Hochschule.) GRIMME.

Kuntze, *Über die Begriffsbestimmung für harte und weiche Seifen*. Vf. tritt dafür ein, die neuen Begriffsbestimmungen (GOLDSCHMIDT, S. 823) in ganz Deutschland zur Geltung zu bringen. (Seifensieder-Ztg. **40**. 789—90. 23/7.) ROTH-Cöthen.

J. Leimdörfer, *Zur Begriffsbestimmung der Kernseife*. Auch Vf. begrüßt die Begriffsbestimmung des Verbandes der Seifenfabriken Deutschlands (vgl. vorst. Ref.). (Seifensieder-Ztg. **40**. 845—46. 6/8. u. 872. 13/8. [23/7.]) ROTH-Cöthen.

L. Thernal, *Über Gewinnung und Verwertung des Brauereiauslaufpechs*. Vf. bespricht die Eigenschaften und Verarbeitung dieses Prod. (Seifensieder-Ztg. **40**. 290—91. 12/3.) ROTH-Cöthen.

E. G. Bryant, *Feuchtigkeit von Tuch*. Vf. fand, daß *Tuche* aus Port Elizabeth, welches durch seine feuchte Luft bekannt ist, 12—14% Feuchtigkeit enthalten. (Chem. News **108**. 85. 22/8. Port Elizabeth. South Africa. GREY-Institute.) STEINHORST.

Patente.

Kl. 8n. Nr. 264137 vom 3/12. 1912. [10/9. 1913].

Société de la Manufacture d'Indiennes „Emile Zundel“, Moskau, *Verfahren zum Fixieren von Metallpulvern, Pigmenten oder Farbstoffen im Zeugdruck*. Es werden diese Körper — ohne Zugabe eines sonstigen Verdickungsmittels — in ein konz. Reaktionsgemisch von Formaldehyd mit Phenolen oder Derivaten derselben eingeteigt, und dann wird durch Dämpfen das feste polymerisierte Kondensationsprod. gebildet und somit die Fixierung genannter Farbkörper auf der Faser erzielt.

Kl. 8n. Nr. 264243 vom 11/10. 1912. [8/9. 1913].

Moritz Ribbert Akt.-Ges., Hohenlimburg i. W., *Verfahren zum Weiß- und Buntätzen indigogefärbter Gewebe mittels Eisenoxydulsalz und Alkalilauge*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den indigogefärbten Stoff eine Druckfarbe aus Eisenoxydulsulfat, Anthrachinon, Zinnsalz, dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyddisulfosäurem Natrium oder auch anderen organischen Stoffen aufträgt.

Kl. 8n. Nr. 264244 vom 20/10. 1912. [8/9. 1913].

Willy Bister, Penig i. Sa., *Verfahren zum Bedrucken pflanzlicher Fasern mit Küpenfarben*, darin bestehend, daß man die zu bedruckenden Stoffe zunächst mit einer alkal. Fl., z. B. Natronlauge, präpariert, den entsprechend verdickten Küpenfarbstoff unter Zusatz von Hydrosulfit in geeigneter Weise auf die so präparierte Faser druckt und den Farbstoff durch Dämpfen fixiert.

Kl. 12g. Nr. 263648 vom 23/2. 1912. [13/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256962; C. 1913. I. 1075.)

Hermann Kast, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metallen und Metalloxyden in feinverteiltem Zustand*, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung der Salze der aromatischen Nitrosäuren in Ggw. von sauerstoffabgebenden Stoffen, wie schwach oxydierende Gase, Nitrate, Chlorate, Chromate u. andere, geschieht, um eine Kohlenstoffabscheidung zu verhindern.

Kl. 12i. Nr. 263649 vom 29/6. 1911. [8/9. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung von reinem Wasserstoff oder Gemischen von Wasserstoff mit anderen Gasen*, z. B. Stickstoff oder KW-stoff, durch Umsetzung des in den Gasen enthaltenen Kohlenoxyds mit Wasserdampf und Kalk bei Temp. von 400—650°, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Gasgemische über stückigen, in vertikale Retorten oder Türme eingefüllten Ätzkalk leitet.

Kl. 12i. Nr. 263651 vom 14/4. 1912. [9/9. 1913].

Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke Akt.-Ges., Charlottenburg, und **Theodor Meyer**, Offenbach a. M., *Einrichtung zur vollständigen Absorption des Chlorwasserstoffs aus Salzsäureofengasen*. Unmittelbar hinter der üblichen Kondensationsapparatur sind ein oder mehrere hinter- oder nebeneinander geschaltete Zylinder von zweckentsprechender Weite und Höhe angeordnet, die von den Endgasen durchströmt werden, während sie mittels einer in der Mitte der Decke dieser Zylinder angebrachten Düse von einem den ganzen Raum des Behälters durchdringenden Wasserstaubkegel zwecks vollständiger Hydratisierung des Chlorwasserstoffs durchfeuchtet werden.

Kl. 12m. Nr. 263613 vom 13/7. 1912. [13/9. 1913].

Wilhelm Scheermesser, Dessau, *Verfahren zur elektrochemischen Gewinnung von Oxyden der Erdalkalien aus einem Gemisch von Alkalisalzen und den Sulfaten und Carbonaten der Erdalkalien*, dadurch gekennzeichnet, daß die sonst unschmelzbaren Sulfate und Carbonate mit Alkalichloriden in schmelzbar flüssige Form gebracht und nun der feuerflüssigen Elektrolyse unterworfen werden, wobei unter Intaktbleiben der Chloride eine elektrolytische Zers. des Erdalkalis stattfindet, die zur kontinuierlichen gestaltet wird, indem man die dem abgeschiedenen Erdalkalioxyd äquivalente Menge Carbonat oder Sulfat ergänzend in die Schmelze einträgt.

Kl. 12o. Nr. 263716 vom 31/10. 1911. [9/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261677; C. 1913. II. 325.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe*. Es wurde gefunden, daß sich an Stelle der chemisch wirksamen Strahlen auch stille elektrische Entladungen verwenden lassen. Schon bei verhältnismäßig niedriger Spannung tritt sofort Halogenierung ein. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. eines Gemisches von 1- und 2-Monochlorpentan aus Normalpentan.

Kl. 12o. Nr. 264005 vom 6/2. 1912. [11/9. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 25/2. 1911 ist anerkannt.)

Société Cantoni, Chantems & Co. und Emile Degrange, Genf, *Verfahren zur Gewinnung der gesamten Weinsäure aus weinsäurehaltigen Rohstoffen in Form von Kaliumbitartrat*. Die gerösteten Rohstoffe werden mit basischen und sauren Mitteln gesondert in der Weise behandelt, daß man eine Lsg. eines neutralen Tartrats und eine solche von freier Weinsäure erhält, worauf man durch die Vereinigung beider Lsgg. die Fällung der gesamten Weinsäure als Kaliumbitartrat bewirkt. Eine Ausführungsform des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man bei Calciumtartrat enthaltenden Rohstoffen die erhaltene basische Lsg. mit einem Kaliumsalze u. die saure Lsg. mit Oxalsäure vermischt, zum Zwecke, die gesamte freie Weinsäure als Kaliumbitartrat und den Kalk als Calciumoxalat zu fällen, wonach die Trennung des Weinstein vom Calciumoxalat, sowie die Gewinnung der Oxalsäure aus dem Calciumoxalat in bekannter Weise geschieht.

Kl. 12o. Nr. 264006 vom 25/7. 1912. [10/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254069; C. 1913. I. 83.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dichloräthylen*. Es wurde gefunden, daß man bei der Herst. von Dichloräthylen auf die engen oder capillaren Räume verzichten kann, wenn man mit einem solchen Überschuß von Acetylen arbeitet, daß der Volumprozentgehalt des Gemisches an Chlor nicht höher liegt als etwa 10%. Ein derartiges Acetylenchlorgemisch kann selbst durch Zufuhr von Wärme nicht mehr zur Explosion unter B. von Kohlenstoff und Salzsäure gebracht werden. Da sogar Gemische mit einem Chlorgehalt bis zu 25% nur wenig zur Explosion geneigt sind, so kann man ohne Bedenken die engen Räume durch weitere ersetzen, wenn man mit dem Chlorgehalt unter 10% bleibt. Das auf diesem Wege erhaltene Dichloräthylen enthält besonders bei Verwendung von Eisen als Chlorüberträger kleine Mengen von chlorierten Kondensationsprodd. des Acetylen und außerdem Acetylentetrachlorid, wenn Temp. unterhalb 140° zur Anwendung kommen. Durch einmalige fraktionierte Dest. kann man aus dem Rohprod. reines Dichloräthylen herstellen.

Kl. 12o. Nr. 264007 vom 30/9. 1910. [9/9. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isopren*. Es wurde gefunden, daß Trimethyläthylenbromid, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{Br}$. CHBr-CH₃, durch die Einw. organischer Basen unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff in guter Ausbeute Isopren liefert.

Kl. 12o. Nr. 264008 vom 15/3. 1911. [8/9. 1913].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Diolefinen*. Es wurde gefunden, daß man Diolefine von großer Reinheit u. in guter Ausbeute erhält, wenn man Dihalogenparaffine oder Monohalogenalkylene dampfförmig bei höherer Temp. und am besten unter vermindertem Druck auf feste halogenwasserstoffbindende Substanzen, wie Ätzkalk, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Natronkalk usw., einwirken läßt. Die Behandlung von Dihalogenderivaten des Isopentans mit festen halogenwasserstoffbindenden Mitteln bei gewöhnlichem Druck, welche Gegenstand früherer Patente ist, wird hierbei ausgenommen. Die Verwendung von vermindertem Druck ist auch in diesem Falle mit einem ganz wesentlichen, vorteilhaften Einfluß auf die Ausbeute verbunden. Die dargestellten Diolefine lassen sich zur Gewinnung kautschukartiger Polymerisationsprodd. verwenden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von

as-Dimethylallen aus 3-Brom-2-methylbutan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_3$, und von Isopren aus Trimethyläthylenbromid, aus 2,4- und 3,4-Dibrom-2-methylbutan.

Kl. 12o. Nr. 264245 vom 29/12. 1911. [9/9. 1913].

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Verfahren zur Überführung des aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammenden Rohbutadiens in eine zur Polymerisierung geeignete Form*, darin bestehend, daß man nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs das anwesende Cyclopentadien durch Erhitzen in ein höher sd. Polymeres überführt, die KW-stoffe vom Charakter des Acetylens mit Hilfe ihrer Natriumverbb. entfernt und durch Fraktionieren das Butadien auf den gewünschten Reinheitsgrad bringt. Die Entfernung des Schwefelkohlenstoffs und Cyclopentadiens kann in einer Operation, z. B. durch Erhitzen mit wss. Ammoniak vorgenommen werden. Es ist auch möglich, nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs sogleich eine Behandlung mit Natrium eintreten zu lassen. Hierbei werden nicht allein die Acetylene in ihre Natriumverbb. übergeführt, sondern es findet auch eine Einw. des Natriums auf das schwach sauren Charakter besitzende Cyclopentadien statt, und das letztere gelangt in Form seiner Natriumverbb. mit zur Abscheidung. Die Ausbeute an Rohbutadien ist von der Zus. des Ausgangsmaterials abhängig. Sie kann aber bei den unter sorgfältiger Kühlung gewonnenen Vorläufen der Rohbenzoldestillation bis 50% und darüber des Ausgangsmaterials betragen.

Kl. 12o. Nr. 264246 vom 17/12. 1912. [9/9. 1913].

Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik, Mannheim-Neckarau, *Verfahren zur Darstellung von Camphen*, dadurch gekennzeichnet, daß Pinenhaloidhydrate mit Ammoniak bei Ggw. eines Phenols erhitzt werden. Bei einer Temp. von 180 bis 220° ist die Rk. in 5–6 Stdn. beendet. Man erhält das Camphen als vollständig chlorfreies, rein weißes, festes Prod. in nahezu theoretischer Ausbeute.

Kl. 12o. Nr. 264263 vom 2/6. 1911. [10/9. 1913].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Lebnitz b. Berlin, Nordbahn, *Verfahren zur Darstellung von Aminosäureamiden und deren Derivaten*, darin bestehend, daß man die Additionsprodd. aus den entsprechenden halogensubstituierten Säureamiden und Hexamethylenetetramin mit alkoh. Salzsäure behandelt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von Aminoacet-p-phenetidin aus Chloracet-p-phenetidin.

Kl. 12o. Nr. 264264 vom 21/7. 1912. [10/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythren*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man Erythren dadurch erhalten kann, daß man primären oder sekundären Butylalkohol bei Ggw. oder Abwesenheit von die Zers. befördernden Mitteln, wie Tonerde, Kieselgur, auf höhere Temp. erhitzt. Es spaltet sich dabei aus dem Alkohol W. und Wasserstoff ab: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

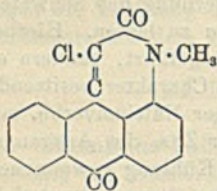
Kl. 12p. Nr. 264009 vom 29/5. 1912. [9/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., u. Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2,4-diamino-5-formylamino-6-oxypyrimidin*, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,4-Diamino-5-formylamino-6-oxypyrimidin mit methylierenden Mitteln behandelt. Das 1-Methyl-2,4-diamino-5-formylamin-6-oxypyrimidin krystallisiert aus W. in langen, feinen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, bei 290–295° geht es unter H_2O -Abspaltung in 1-Methylguanin

über. Das als Ausgangsstoff dienende *2,4-Diamino-5-formylamino-6-oxypyrimidin* erhält man durch Erhitzen des *2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidins* mit 70%ig. Ameisensäure, ll. in Alkalien, swl. in h. W., unl. in organischen Fl. und starken Säuren, beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

Kl. 12p. Nr. 264010 vom 30/6. 1912. [9/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von gechlorten Anthrapyridonen*, darin bestehend, daß man auf *Anthrapyridone* bei Ggw. von indifferenten, organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln Chlor einwirken läßt. *N-Methylanthyrapyridon* liefert in quantitativer Ausbeute ein *Monochlorderivat* (Formel nebensteh.), goldglänzende, gelbe Nadeln aus Eg., F. 256—257°, l. in organischen Fl. und H_2SO_4



mit gelber Farbe. Das Chloratom wird leicht abgespalten, mit alkoh. KOH entsteht das entsprechende Phenol, mit Schwefelalkali das blauschrote Salz des Thiophenols, beim Erhitzen mit Anilin tritt der Anilinrest an Stelle des Chloratoms. *4-Brom-1-N-methylanthyrapyridon* liefert ein Chlorderivat das aus Eg. in langen Nadeln, F. 287—288°, krystallisiert. Das durch Chlorieren von *1-N-p-Tolylanthyrapyridon* (aus *N-Acetyl-1-p-tolylaminoanthrachinon*) erhaltene

Prod. krystallisiert aus Nitrobenzol, l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe. Das Dichlorderivat des *Anthradipyridons* (aus *Diacetyl-1,5-dimethyldiaminoanthrachinon*) bildet kleine Nadelchen aus Nitrobenzol, swl. in Eg.; die Lsg. in H_2SO_4 ist grünlichgelb. Das Chlorderivat des Anthrapyridons aus *Acetyl-1-aminoanthrachinon* bildet gelbe Nadeln aus o-Nitrotoluol, die bei 300° noch nicht schmelzen, swl. in organischen Fl.; die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb. Das Anthrapyridon aus *Acetyl-1-amino-2-methylanthyrachinon* liefert ein Chlorderivat, grünlichgelbe Krystalle, l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe. Mit alkoh. Natron bildet es ein orangefarbenes Salz. Die Prodd. sollen zur Herst. von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 264011 vom 18/8. 1912. [8/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 262470; C. 1913. II. 633.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,7-Dimethylguanin*, darin bestehend, daß man *Guanin* mit methylierenden Mitteln, wie Chlormethyl, Dimethylsulfat, mit Ausnahme von Jodmethyl, behandelt.

Kl. 12p. Nr. 264111 vom 28/1. 1912. [8/9. 1913].

Diamalt-Aktien-Gesellschaft, München, *Verfahren zur Herstellung einer Wasserstoffsperoxyd und Hexamethylentetramin in fester, haltbarer Form enthaltenden Verbindung*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Hexamethylentetramin* unter Kühlung in *Wasserstoffsperoxydlösung* auflöst und die entstandene Doppelverb. aus der wss. Lsg. durch organ. Lösungsmittel ausfällt. Die Verb. ist eine weiße Krystallmasse, sl. in W., wl. in k. A., unl. in Ä., Chlf. und Benzin. Das Prod. ist nicht explosiv. Die wss. Lsg. reagiert wie eine Lsg. von Wasserstoffsperoxyd u. macht z. B. aus angesäuertem Jodkalium Jod frei. Es besitzt wegen der Vereinigung zweier starker Desinficientia technischen Wert.

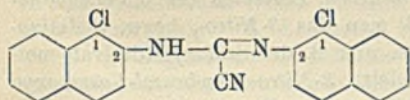
Kl. 12p. Nr. 264139 vom 30/5. 1912. [9/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Isoselenazolen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Anthrachinonselenocyanide mit Ammoniak behandelt. Das beim

Erhitzen von *1-Selencyananthrachinon* (erhältlich beim Erwärmen von *1-Diazoanthrachinon* mit Selencyankalium in wss. Lsg., gelbe Nadeln, F. 249°) mit wss. Ammoniak entstandene Selenazol bildet lange, feine Nadeln, die durch Umkrystallisieren aus Pyridin + W. rein erhalten werden können, F. 203°. Die *Selenazolsulfosäure* aus dem K-Salz der *1-Selencyan-5-anthrachinonsulfosäure* (erhältlich durch Erwärmen der *1-Diazoanthrachinon-5-sulfosäure* mit Selencyankalium in wss. Lsg., gelbe Nadeln) krystallisiert in feinen, grünen Nadelchen. Die Verbb. sollen zur Herst. von Heilmitteln verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 264265 vom 10/8. 1912. [13/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1-Halogen-2,3-naphthisatinen und ihren α -1-Halogen-naphthaliden*, darin bestehend, daß man α, α' -Dihalogen- β, β' -hydrocyanarboodinaphthylimide in Ggw. von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln mit wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt, das Rk.-Gemisch in W. einträgt u. die so erhaltenen α -1-Halogen-naphthalide der 1-Halogen-2,3-naphthisatine gegebenen falls durch Erhitzen mit verd. SS. in die entsprechenden 1-Halogen-2,3-naphthisatine überführt. Das α, α' -Dichlor- β -hydrocyanarboodinaphthylimid (Formel nebenstehend)



erhält man durch Chlorieren von β -Hydrocyanarboodinaphthylimid mittels Sulfurylchlorid, gelbe Nadelchen aus Chlorbenzol, F. 201°. Durch Erhitzen des α, α' -Dichlor- β -hydrocyanarboodinaphthylimids mit

Aluminiumchlorid in benzolischer Suspension erhält man das α -1-Chlornaphthalid des 1-Chlor-2,3-naphthisatins, metallglänzende, dunkelbraune Nadeln, F. 280° (Zers.), wl. in organ. Fl., l. in H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 erhält man das 1-Chlor-2,3-naphthisatin, das durch Reinigen über die Bisulfatverb. in Form eines ziegelrot gefärbten Krystallpulvers entsteht. Aus organischen Fl. krystallisiert es in prachtvoll roten Nadeln, F. 258—259°. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht ein α -Chlorid, das durch Reduktion in einen neuen grünblauen Dichlornaphthalinindigo übergeht, und sich mit cyclischen sauerstoffhaltigen Verbb. zu indigoiden Farbstoffen vereinigt. Durch Bromieren des 1-Chlor-2,3-naphthisatins erhält man ein Brom-1-chlor-2,3-naphthisatin, F. 313°, durch Chlorieren ein Dichlor-2,3-naphthisatin, F. 258—259°. 1-Brom-2-aminonaphthalin wird in den 1,1'-Dibrom-2,2'-dinaphthylthioharnstoff, weiße Kryställchen, F. 185°, übergeführt, der beim Behandeln mit Bleicarbonat und Kaliumcyanid das 1,1'-Dibromhydrocyanarbo-2,2'-dinaphthylimid, gelbe Nadeln aus Benzol, F. 204°, liefert. Durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid geht es in das α -1'-Bromnaphthalid des 1-Brom-2,3-naphthisatins, kupferglänzende, dunkelviolette Nadelchen aus Nitrobenzol, F. 254°, über. Durch Verseifen mit H_2SO_4 erhält man hieraus das 1-Brom-2,3-naphthisatin, das über die Bisulfatverb. gereinigt, und aus Nitrobenzol umkrystallisiert, schöne, rote Nadeln, F. 256°, bildet. Durch Einw. von Brom erhält man das Dibrom-2,3-naphthisatin, F. 295°. Die 2,3-Naphthisatinderivate sollen zur Herst. von Farbstoffen oder pharmazeutischen Prodd. dienen.

Kl. 12q. Nr. 264012 vom 2/11. 1912. [9/9. 1913].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von 4-Nitro-1,2-dioxybenzol*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diacyllderivate des Brenzcatechins in bekannter Weise nitriert und aus den so erhaltenen 4-Nitrodiaacylderivaten des Brenzcatechins die Acylgruppen abspaltet. Hiernach gelingt die glatte Einführung der Nitrogruppe unter B. des 4-Nitroderivats. Brenzcatechin-carbonat liefert das 4-Nitrobrenzcatechin-carbonat, gelblichbraune Stäbchen, F. 104°,

das beim Erhitzen mit W. in 4-Nitro-1,2-dioxybenzol, Zersetzungspunkt 176°, übergeht.

Kl. 12 q. Nr. 264013 vom 2/4. 1912. [9/9. 1913].

Otto Dieffenbach und Wilhelm Moldenhauer, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Hydrazokörpern durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden Azoxykörper*, dadurch gekennzeichnet, daß man bei jedem einzelnen Arbeitsgang die Elektrolyse nur so weit durchführt, daß eine Ausscheidung von Hydrazokörper aus dem sich bildenden Schmelzgemisch von Azoxy- und Hydrazokörper nicht stattfindet. Das Gemisch von *Azoxybenzol* und *Hydrazobenzol* hat einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt, es scheidet sich daher auf dem Boden des Kathodenraumes ab, von wo es leicht abgezogen werden kann. Durch Behandeln mit Salzsäure läßt sich das Hydrazobenzol in wasserlösliches, salzsaures Benzidin überführen, von dem das überschüssige Azoxybenzol leicht abgetrennt werden kann.

Kl. 12 q. Nr. 264014 vom 12/5. 1912. [9/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245756; frühere Zus.-Patt. 260235 und 263460; C. 1913. II. 831.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von neutral reagierenden, wasserlöslichen Derivaten des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols*, darin bestehend, daß man das 3-Nitro-, bezw. 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsenoxyd mit der zur Reduktion und B. der Sulfoxylderivate notwendigen Menge Formaldehydsulfoxylat behandelt. 3-Nitro-4-oxybenzol-1-arsenoxyd ist ein hellgelbes Pulver, das sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und B. einer voluminösen Kohle zersetzt. Die Verb. ist ll. in A., Methylalkohol, Lg., wl. in W., l. in Alkalien mit orangegelber Farbe; es liefert beim Erwärmen mit Formaldehydsulfoxylat die *Formaldehydsulfoxylatverb. des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzols*.

Kl. 12 q. Nr. 264266 vom 17/1. 1912. [11/9. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze des 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzols in haltbarer, fester Form*, darin bestehend, daß man alkal. Lsgg. dieses Dioxydiaminoarsenobenzols mit Lsgg. von Aldehyd- oder Ketonsulfoxylaten vermischt und sodann das betreffende Dialkalisalz im Gemenge mit dem Sulfoxylat durch organische Lösungsmittel, wie Alkohol, Ätheralkohol oder Aceton, aus der Lsg. ausfällt. Die neuen Prodd. sind gelbe Pulver, wl. in A., ll. in W. mit alkal. Rk. Gießt man ihre wss. Lsg. in verd. HCl und versetzt diese dann mit Na_2CO_3 , so scheidet sich 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenbenzol aus.

Kl. 12 q. Nr. 264267 vom 26/3. 1912. [13/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh. u. Eiberfeld, *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Verbindungen der im Kern mercurierten Aryloxyfettsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Alkali- und Ammoniumsals der *Oxyquecksilberaryloxyfettsäuren* mit Aminosäuren, bezw. solchen stickstoffhaltigen Körpern, die bei neutralen Rk. gegen Lackmus gleichzeitig basischen und sauren Charakter besitzen, oder mit Iminoverbb. von Säurecharakter oder die freien *Oxyquecksilberaryloxyfettsäuren* mit den Alkalisalzen der erwähnten stickstoffhaltigen Verbb. oder Gemische der mercurierten SS. und der erwähnten stickstoffhaltigen Verbb. mit Ammoniak organischen Basen, Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten behandelt. Durch Einw. von *Alanin* auf das Na-Salz der *Oxymercuriphenozeyssigsäure* erhält man eine Doppelverb., die in W. ll., in A., Ä., Bzl. unl. ist. Die wss. Lsg. hat neutrale Rk. u. ist unbegrenzt haltbar. Die *Oxy-*

mercuriphenoxyessigsäure ist ein weißer, krystallin. Körper, unl. in W. u. organ. Fl., ll. in Alkalien. Sie zers. sich beim Erhitzen und wird beim Kochen mit konz. HCl in Quecksilberchlorid und *Phenoxyessigsäure* gespalten. Die *Oxymercuri-o-chlorphenoxyessigsäure* ist ein weißer, krystallinischer Körper, unl. in W. u. organischen Fl., ll. in Alkalien, die sich beim Erhitzen zersetzt und durch Kochen mit konz. HCl in Quecksilberchlorid und *o-Chlorphenoxyessigsäure* gespalten wird. Mit dem Na-Salz der Diäthylbarbitursäure liefert die *Oxymercuri-o-chlorphenoxyessigsäure* ein Doppelsalz, ll. in W., unl. in A., Aceton, Chlf., beim Kochen mit HCl wird das Prod. in Quecksilberchlorid, *o-Chlorphenoxyessigsäure* und *Diäthylbarbitursäure* gespalten. An Stelle der *Oxymercuri-o-chlorphenoxyessigsäure* kann man auch *Oxymercuribrenzcatechinglykolsäure*, *-p-kresoxylvaleriansäure*, *-xylenoylbuttersäure*, an Stelle des *Alanins Harnstoff*, *Albumosen*, *Säureamide*, *Säureimide*, *Kaffein* oder *Polypeptide* verwenden.

Kl. 12q. Nr. 264268 vom 3/8. 1912. [11/9. 1913].

Otto N. Witt, Westend b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung haltbarer Nitrobenzoldiazoniumdoppelsalze*, bestehend in der Hinzufügung der zwei Molekülen entsprechenden Menge freier Naphthalin-2-monosulfosäure oder ihres ll. Ammoniumsalzes zu den in bekannter Weise mit Hilfe von Natriumnitrit oder anderen Metallnitriden und überschüssiger S. bereiteten Lsgg. irgendwelcher *Nitrobenzoldiazoniumsalze*, wobei die Zugabe der *Naphthalin-2-monosulfosäure* zu den übrigen Ingredienzien vor und nach Ausführung der Diazotierung der Nitraniline stattfinden kann. Aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. Naphthalin-2-monosulfosäure entsteht ein Doppelsalz von der Zus. $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Es bildet citronengelbe, seidenglänzende Nadeln, die neutrale Rk. besitzen, in k. W. zu etwa 5%, in w. W. ll. sind. Das Salz ist in festem Zustand nicht explosiv u. kann für kurze Zeit bis 100°, in wss. Lsg. bis 80° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Kl. 12r. Nr. 263693 vom 17/6. 1911. [11/9. 1913].

Gewerkschaft Marienglück, Cöln-Lindenthal, *Verfahren zur Erzeugung von Koks aus Holzteer, insbesondere aus Laubholzteer*, unter fraktionierter Erhitzung des Teers zwecks Gewinnung der Destillationsprodd. Der Teer wird zunächst bis zur Abgabe der leicht flüchtigen Destillationsprodd. und Schweröle erhitzt u. alsdann erst der Verkokung in einer zweiten geschlossenen Retorte ausgesetzt, wobei die Überführung des Teers in die Verkokungsretorte durch das Aufsteigen des Pechs bei der Überhitzungstemp. selbsttätig stattfindet.

Kl. 15l. Nr. 264017 vom 10/8. 1912. [8/9. 1913].

August Chwala, Mailand, *Aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen u. dgl. und einer Seifenlösung bestehende Reinigungsflüssigkeit zum Aufschließen von Schmutzkrusten an Druckformen*, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Alkali.

Kl. 18a. Nr. 264018 vom 15/2. 1912. [8/9. 1913].

Pierre Hugo Ledebøer, Brüssel, *Verfahren zur Gewinnung von titanfreiem Eisen aus titanhaltigen Eisensanden*, dadurch gekennzeichnet, daß man sie, zweckmäßig nach vorheriger Anreicherung, mit Kohle oder kohlenstoffhaltigen Stoffen mischt und die pulverförmige Mischung in einem Flammofen so hoch erhitzt, daß das Eisen in feinkörniger Form reduziert wird, darauf das metallische Eisen von den Verunreinigungen auf magnetischem Wege trennt und für sich weiter verarbeitet.

Kl. 21c. Nr. 264534 vom 12/1. 1911. [13/9. 1913].

Spezialfabrik für Aluminium-Spulen und -Leitungen, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines isolierenden Überzuges aus Aluminiumverbindungen auf elektrischen Leitern*, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem geeigneten aluminiumsalzhaltigen elektrolytischen Bade auf den als Kathode geschalteten Leiter fest anhaftende Aluminiumverbb. auf elektrolytischem Wege gefällt werden.

Kl. 22a. Nr. 264289 vom 29/5. 1912. [11/9. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die Diazoverbb. aus 1,8-Aminonaphthol oder seinen Mono- oder -disulfosäuren oder ihren Derivaten mit Alkylaralkylanilinsulfosäuren kuppelt und die so erhältlichen Farbstoffe eventuell mit verseifenden Mitteln behandelt. Man erhält so rote licht- und waschechte Farbstoffe.

Kl. 22b. Nr. 263423 vom 31/8. 1911. [30/8. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung β -phenoxylierter Wollfarbstoffe der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man auf β -negativsubstituierte Aminoanthrachinonderivate, welche in p-Stellung auxochrome Gruppen enthalten, Phenole in Form ihrer Alkalisalze, bezw. bei Ggw. alkal. wirkender Mittel einwirken läßt und die erhaltenen Prodd. erforderlichenfalls sulfiert. Beim Erhitzen von 1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon mit einer Lsg. von Phenolnatrium in Phenol entsteht 1,4-Diamino-2-phenoxy-3-chloranthrachinon, Blättchen aus Chlorbenzol, die Lsg. in Pyridin ist violett, in H_2SO_4 schwach gelb. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 erhält man die Sulfosäure, die Wolle in saurem Bade rotviolett färbt. Bei energischerer Einw. des Phenolnatriums auf 1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon erhält man 1,4-Diamino-2,3-diphenoxyanthrachinon, dessen Lsg. in Pyridin rotviolett ist. Die Sulfosäure färbt Wolle rotviolett. 1-Amino-2-brom-4-p-tolylaminoanthrachinon liefert beim Erhitzen mit Phenolnatrium das 1-Amino-2-phenoxy-4-p-tolylaminoanthrachinon, das sich durch Umkrystallisieren leicht rein erhalten läßt. Die Lsg. in Chlf. ist rotstichig blau. Die Sulfosäure färbt Wolle violettblau. Beim Erhitzen des Na-Salzes der 1-Amino-2-brom-4-p-tolylaminoanthrachinonsulfosäure mit Phenolnatrium entsteht 1-Amino-2-phenoxy-4-p-tolylaminoanthrachinonsulfosäure, glänzende Krystalle, wl. in W., die Wolle violettblau färbt. 1,5-Diamino-4,8-dioxy-3,7-dibromanthrachinon liefert beim Erhitzen mit Phenolnatrium 1,5-Diamino-4,8-dioxy-3,7-diphenoxyanthrachinon, Blättchen, unl. in A., wl. in Nitrobenzol. Die farblose Lsg. in H_2SO_4 wird auf Zusatz von Borsäure blau. Die Sulfosäure färbt Wolle blau. Aus der 1,5-Diamino-2,6-dibrom-4,8-di-p-tolylaminoanthrachinonsulfosäure und der 1,5-Diamino-4,8-dioxy-3-bromanthrachinon-7-sulfosäure erhält man beim Erhitzen mit Phenolnatrium Wolle blau färbende Farbstoffe.

Kl. 22b. Nr. 263424 vom 14/10. 1911. [29/8. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man die Kondensationsprodd. aus Polyhalogenbenzolen und deren Derivaten mit mindestens zwei Molekülen Aminoanthrachinon oder dessen Derivaten mit Aluminiumchlorid behandelt. Das Kondensationsprod. aus p-Dichlorbenzol und 2 Molekülen α -Aminoanthrachinon liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid einen Küpenfarbstoff, dunkelbordeauxrote Nadelchen aus Nitrobenzol, die sich in H_2SO_4 braun, in Nitrobenzol, Pyridin oder Eg. rot lösen; er färbt Baumwolle braunviolett. Aus dem Kondensationsprod. aus m-Dichlorbenzol und 2 Molekülen α -Aminoanthra-

chinon erhält man eine dunkelbraune, krystallinische Substanz, die sich in H_2SO_4 bordeauxrot, in Nitrobenzol und Pyridin rotbraun löst, sie färbt Baumwolle braun. Das Kondensationsprod. aus *m*-Dichlorbenzol und 2 Molekülen *Monobenzoyl-1,4-diaminoanthrachinon* liefert mit Aluminiumchlorid einen braunen Küpenfarbstoff.

Kl. 22b. Nr. 263621 vom 9/9. 1911. [8/9. 1913].

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, Niederrhein, *Verfahren zur Darstellung brauner Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe*, darin bestehend, daß man die durch Nitrieren von *1-Chlor-2-oxyanthrachinon* und nachherige Reduktion der erhaltenen Nitrokörper gebildeten chlorhaltigen Aminoprod. in sich verschmilzt oder in indifferenten Lösungsmitteln längere Zeit mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat und Kupferpulver erhitzt. Die so erhaltenen Farbstoffe sind swl. in organischen Fll., l. in H_2SO_4 mit brauner Farbe, sie färben Baumwolle aus der Hydro-sulfitküpe feurig catechubraun an.

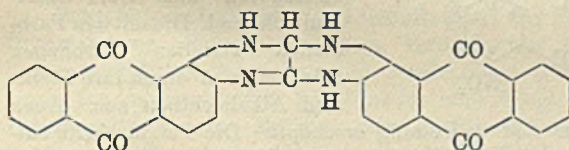
Kl. 22b. Nr. 264042 vom 2/4. 1912. [10/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 244705; C. 1912. I. 1067.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines rotbraunen Küpenfarbstoffs*, darin bestehend, daß man *1-Anthrachinonyl-5-aminoanthrachinon-1,2-thioxanthon* mit Metallchlorid oder Ätzkali erhitzt. Der so gewonnene Küpenfarbstoff läßt sich aus α -Chlornaphthalin umkrystallisieren, die Lsg. in H_2SO_4 ist rotviolett, er färbt Baumwolle braun.

Kl. 22b. Nr. 264043 vom 18/9. 1912. [9/9. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man auf *o*-Diaminoanthrachinone *Glyoxylsäure* einwirken läßt. Der aus *1,2-Diaminoanthrachinon* und *Glyoxylsäure* erhaltene Farbstoff von wahrscheinlich nebenstehen-



der Formel, ist ein blauschwarzes Pulver, das sich aus Chinolin umkrystallisieren läßt, unl. in organischen Fll., die Lsg. in H_2SO_4 ist braunrot, in Oleum von 60° violett; er färbt Baumwolle blauschwarz. Die aus *2,3-Diaminoanthrachinon* und *1,2,3-Triaminoanthrachinon* erhaltlichen Farbstoffe färben Baumwolle schwarz.

Kl. 22a. Nr. 263382 vom 8/9. 1911. [29/8. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß die Arylidochinone, wie z. B. *Chinondianilid*, *Dichlorchinondianilid*, *Dichlorchinondihalogenanilid*, *Arylidochinone* aus Chloranil und Naphthylaminen usw., beim Behandeln mit Schwefel u. Schwefelnatrium Küpenfarbstoffe liefern.

Kl. 22a. Nr. 263903 vom 6/10. 1912. [8/9. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253239; C. 1912. II. 1887.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*, darin bestehend, daß man an Stelle der Nitro- oder Aminoderivate des Phthaloperinons hier *Phthaloperinon* selbst, bezw. *Perimidyl-o-benzoesäure* oder deren Sulfosäuren in Ggw. von Kupfer oder Kupferverb. der Schwefelschmelze unterwirft. Die neuen Schwefelfarbstoffe

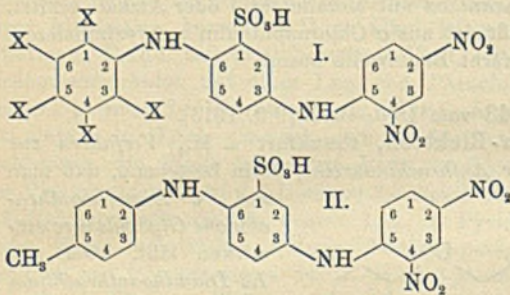
färben Baumwolle in blumigen satten, braunen u. rotbraunen Tönen. Die *Perimidyl-o-benzoesäure-5,8-disulfosäure* kann durch Kondensation von 1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure und Phthalsäureanhydrid in wss. Lsg. in quantitativer Ausbeute dargestellt werden. Sie krystallisiert aus W. in orange gelben Krystallblättchen; ll. in h. W. und Alkalien, wl. oder unl. in den meisten organ. Lösungsmitteln, wie A., Eg., Bzl., in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, geht beim Erhitzen auf 150–200° unter Wasserabspaltung in die braunrot gefärbte *Phthaloperinon-5,8-disulfosäure* über.

Kl. 22a. Nr. 264044 vom 14/1. 1912. [8/9. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung in Schwefelnatrium löslicher Farbstoffe*, darin bestehend, daß man die schwefelhaltigen Küpenfarbstoffe der Patentschriften 222 640, 224 590 und 224 591 (C. 1910. II. 258 und 704), insbesondere diejenigen, welche sich von Alkyl- oder Arylcarbazolen ableiten, mit konz. Schwefelsäure behandelt.

Kl. 22o. Nr. 263655 vom 26/7. 1911. [29/8. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner Wollfarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß man wertvolle gelbe bis braune Wollfarbstoffe vom Typus I., wobei



X Wasserstoff oder einen beliebigen Substituenten bedeutet, erhält durch Kondensation von substituierten und nichtsubstituierten p-Aminodiphenylamin-sulfosäuren mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol. Die mit den Farbstoffen erzielten Färbungen zeichnen sich durch ihre Licht- und Alkaliechtheit aus. Auch

werden die hergestellten Bäder fast vollständig erschöpft. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. des Kondensationsprod. II. aus *aminotolylphenylaminosulfosäurem* Natrium und Chlordinitrobenzol; es bildet eine braune M.

Kl. 22h. Nr. 263656 vom 20/10. 1909. [5/9. 1913].

Sigurd Mitscherlich und Otto Sprenger, Bremen, *Verfahren zur Herstellung fester elastischer Oxydationsprodukte aus Leinöl oder anderen trocknenden fetten Ölen*. Es gelingt, Prodd. von beliebiger bleibender Elastizität, z. B. kautschukähnliche MM., zu gewinnen, wenn man den zu oxydierenden Ölen Essigsäure in der Menge bis zu etwa 3% oder Homologen der Essigsäure zusetzt. Durch höheren Säurezusatz wird ein weicheres, durch geringeren Säurezusatz ein festeres Prod. erhalten. Die mit der S. versetzten u. dann oxydierten Öle können je nach ihrem Elastizitätsgrade verschiedene Verwendung finden, so unter anderem zur Herst. kautschukartiger MM.

Kl. 26a. Nr. 263905 vom 28/6. 1912. [6/9. 1913].

Ludwig Bergfeld, Durlach, *Verfahren zur Abscheidung des Schwefelwasserstoffs und des Ammoniaks aus Gasen*. Eine konz. Jodkaliumsg., beispielsweise 1 : 10, wird elektrolysiert. An der Kathode bildet sich Kaliumhydroxyd und Wasserstoff, an der Anode eine Jodlg. Mit dieser wäscht man das Rohgas, dessen Schwefelwasserstoff dadurch sofort zers., und dessen Ammoniak zugleich gebunden wird.

Das Gas fließt im Gegenstrom über die kontinuierlich zuströmende Waschfl., die außerhalb des Gasbereiches mit dem ebenfalls kontinuierlich strömenden, an der Kathode gebildeten Kali zusammengeleitet wird. Dies Gemisch wird erwärmt und das Ammoniak durch Dampf oder warme Luft ausgetrieben. Das Endprod. ist wieder die Ausgangslsg. von Jodkalium. Die darin suspendierte Schwefelmilch wird durch Absitzen oder Filtration gewonnen. Die geklärte u. gekühlte Fl. tritt in stetem Kreislauf wieder in die elektrolytische Zelle. Statt einer Jodkaliumlsg. kann man auch oxydable u. leicht wieder reduzierbare Metallsalzlsgg., z. B. konz. Manganammoniumsulfat, verwenden.

Kl. 29 a. Nr. 263786 vom 11/2. 1913. [10/9. 1913].

Maurice Denis, Mons, Belgien, *Verfahren und Vorrichtung zum Durchstoßen und Reinigen des Capillarrohres von Spinndüsen zur Herstellung künstlicher Seide*. Das Capillarrohr wird mit einem elektrischen Funken durchschlagen, der durch Schmelzung, Verbrennung oder Verflüchtigung die das Capillarrohr versperrenden Fremdkörper entfernt.

Kl. 30 i. Nr. 263332 vom 15/11. 1910. [6/9. 1913].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Desinfektionsmittel*, gekennzeichnet durch die Verwendung der Halogenderivate des Äthylens. Für Desinfektionszwecke werden die Halogenäthylene in Lsg. benutzt. In 100 g W. von 25° löst sich das *Dichloräthylene* in einer Menge von 0,7 g. Die höher halogenierten Derivate besitzen bei dieser Temp. eine Löslichkeit von 0,1–0,3%. Als zweckmäßige Lösungsmittel kommen aber auch A., Aceton, Bzl., Toluol u. dgl. in Betracht.

Kl. 39 b. Nr. 264123 vom 10/1. 1912. [8/9. 1913].

Iwan Ostromisslensky und Gesellschaft für Fabrikation und Vertrieb von Gummiwaren „Bogatyr“, Moskau, *Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen*. Es wurde festgestellt, daß bei der Behandlung von Lsgg. des polymerisierten *Vinylbromids* oder *Vinylchlorids* mit Zinkstaub in Ggw. von A. oder anderen Metallen oder Metallmischungen, z. B. durch mit Kupfer überzogenen Zinkstaub, Aluminiumamalgam, Natrium u. dgl., ein mit den ersten Gliedern der homologen Reihe des natürlichen Kautschuks identischer Stoff entsteht. Bei der Behandlung des polymerisierten *Vinylbromids* oder *-chlorids* mit aromatischen Aminen, alkoh. oder wss. Ätzkali, oder Erhitzen in einer Fl., wie Naphthalin, Nitrobenzol o. dgl., erfolgt Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure. Es bildet sich ein *Kohlenwasserstoff* $(CH)_n$, der sich bei 150–200° schwarz färbt; er ist harzartig, elastisch und läßt sich sehr leicht vulkanisieren. Das Bromid des natürlichen Parakautschuks oder das Bromid des nach HARRIES hergestellten Butadienkautschuks verhält sich in analoger Weise. Man kann auch in gleicher Weise die Polymerisationsprodd. der Homologen des *Vinylbromids* oder *-chlorids*, beispielsweise die Brompropene, oder die Polymerisationsprodd. der Mischungen dieser Stoffe behandeln.

Kl. 40 a. Nr. 263440 vom 8/9. 1911. [8/9. 1913].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 12/11. 1910 ist anerkannt.)

New Jersey Zinc Co., New-York, *Verfahren der Behandlung von Salmiakgekrätz* zum Zwecke der Wiedergewinnung der Chloride und eines zur Herst. von Zink geeigneten Rückstandes, dadurch gekennzeichnet, daß das Gekrätz auf eine über dem Kp. des Chlorzinks liegende Temp. erhitzt wird, das Chlorzink u. Ammoniumchlorid verflüchtigt und das Chlorzink in fl. Form kondensiert wird, wobei die

Entstehung eines schwierig kondensierbaren Dampfes in dem Kondensator durch Vermeidung einer plötzlichen Abkühlung der Dämpfe u. einer Berührung derselben mit feuchter Luft und Verbrennungsprodd. verhindert wird.

Kl. 40 a. Nr. 264373 vom 12/10. 1910. [12/9. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 26/1. 1910 ist anerkannt.)

Auguste Henri Perret, Cires-Les-Melto (Oise), Frankr., *Verfahren zur Bearbeitung von Mineralien, die Vanadin, Molybdän, Wolfram oder andere Metalle enthalten, deren höchste Oxydationsstufen in wässerigen oder schmelzflüssigen Lösungen von Alkalien oder Alkalicarbonaten löslich sind*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalilsgg. der zu gewinnenden Metalle herstellt, dieselben konz. und mit Schwefelsäure behandelt, und zwar bis zur genauen Neutralisation, worauf man den hierbei resultierenden Nd. auswäscht, abfiltriert und mit Alkalicarbonatlauge unter Zugabe eines Oxydationsmittels digeriert zwecks Lsg. der im Nd. enthaltenen Metalloxyde, z. B. Vanadate und Pervanadate, und Trennung derselben von dem ungel. zurückbleibenden Silicium, worauf durch erneute Schwefelsäurebehandlung in der oxydierenden Atmosphäre die betreffenden Metallsäuren (z. B. Vanadinsäure o. dgl.) gewonnen werden.

Kl. 421. Nr. 263680 vom 6/3. 1913. [29/8. 1913].

Hugo Brach, Wien, *Verbrennungsapparat zur Ausführung von organischen Elementaranalysen*, dadurch gekennzeichnet, daß das eigentliche Verbrennungsrohr in ein zweites weiteres, gleichfalls mit Kupferoxyd o. dgl. gefülltes Rohr dicht eingesetzt ist, durch welches die das letzte Absorptionsgefäß verlassenden Gase behufs Vervollständigung der Verbrennung, bezw. der Absorption hindurehgesendet werden.

Bibliographie.



- Allen, A. H.**, Commercial Organic Analysis. 4. edition, rewritten, edited by **W. A. Davis** and **S. Sadtler**. (8 volumes.) Vol. 7: Vegetable Alkaloids, Acids, Cyanogen and its derivations, by **E. F. Armstrong**, **G. C. Jones**, **A. E. Taylor** and others. London 1913. roy. 8. IX and 563 pg. with figures. cloth. Each volume Mark 21,50.
- Cassuto, L.**, Der kolloidale Zustand der Materie. Deutsche Übersetzung von **J. Malula**. Dresden 1913. gr. 8. VIII u. 252 SS. mit 18 Figuren. Mark 7,50.
- Courant**, Chemische, voor Nederland. Hengelo. fol. — Jahrgang 1: 1912—13 (52 Nrn.). Mark 2.
- Dunbar**, Die Abwässer der Kaliindustrie. Gutachten betr. die Versalzung der Flüsse. München 1913. fol. VIII u. 88 SS. mit 18 Tafeln. Mark 8.
- Franzen, H.**, Exercises in Gas Analysis. London 1913. 8. 120 pg. cloth. Mark 2,80.
- Göttler, H.**, Die chemische Untersuchung des Weines durch den Praktiker. Neustadt a. H. 1913. 8. 61 SS. Mark 1.
- Stewart, A. W.**, Recent Advances in Organic Chemistry. 2. edition. New York 1912. 8. XV and 320 pg. cloth. Mark 12,50.
- Swarts, F.**, Traité de Chimie Organique. 2. édition, refondue. Paris 1912. gr. in-8. 750 pg. av. figures. Mark 12.

Schluß der Redaktion: den 8. September 1913.