Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 9. 4. März.

Apparate.

J. A. Riche, *Ein geprüfter Calorimetertyp, zum Gebrauch in einer calorimetrischen Bombe.* Um Wärmeverluste zu vermeiden, ist der Thermostat in ein doppelwandiges Vakuumgefäß gestellt. Weitere Einzelheiten im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1747—50. Nov. [3/7.] 1913. New York City. CORNELL Univ. Med. College. Physiol. Lab.) LEIMBACH.

Jules Baillaud, *Photographische Spektrophotometer. Untersuchung gefärbter Schirme. Spektrosensitometrie.* Der Vf. beschreibt einen *App.*, der es gestattet, die *spektralen Absorptionskurven* gefärbter Schirme (z. B. von Strahlenfiltern) qualitativ und quantitativ photographisch zu registrieren. Die Methode (ausführliche Angaben im Original) ist unabhängig von der Natur der photographischen Platte und der Lichtquelle. Das Spektrophotometer kann dazu verwendet werden, die Kurve der chromatischen Empfindlichkeit einer photographischen Platte zu erhalten. Hierbei wird die sehr subjektive Best. des „Schwellenwertes" der photographischen Beeinflussung ersetzt durch die Best. der Belichtung, die für jede Strahlung der Platte eine bestimmte Schwärzung erteilt. (Le Radium **10**. 402—6. Dezember [1/12.] 1913. Paris. Observatoire.) BUGGE.

Hans Kreis, *Modifikation eines Perforationsapparates.* Der Perforationsapp. stellt eine Abänderung des ZELMANOWITZschen App. (Biochem. Ztschr. **1**. 253; C. **1906**. II. 737) dar. In den Hals des Extraktionsgefäßes ist ein Kühler aus vernickeltem Blech mit gewellter Oberfläche lose eingesetzt; durch diesen hindurch geht der Rührer, der direkt mit der Achse eines Motors verbunden ist. Die Trichterröhre zum Auffangen des kondensierten Lösungsmittels ist an der verjüngten Stelle des Kolbenhalses eingehängt und nicht mit dem Rührer verbunden. Der App. wird von der Firma WERTHEMANN, BOTTY & Co., Basel, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. **38**. 76. 15/1. 1914 [Dez. 1913]. Basel.) JUNG.

Reuter, *Reagenzienflaschen für chemische und pharmazeutische Zwecke mit aus einem Stück bestehendem staubsicheren Doppelverschluß.* Vf. beschreibt eine handliche, leicht zu öffnende Kappenflasche, bei der Stöpsel u. Kappe aus einem Stück bestehen. Der Stöpsel ist in den Flaschenhals eingeschliffen, der untere Rand der Kappe ruht in einem Rinnenschliff und dichtet nach außen ab. Abbildung im Original. Zu beziehen von FR. HUGERSHOFF, Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 800. 16/12. [21/11.] 1913.) HÖHN.

E. Mannheimer, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der Verbrennungswärmen für Schülerübungen.* Der von EHBHARDT u. METZGER Nachf., Darmstadt, zu beziehende App. besteht aus einer zylindrischen Verbrennungskammer, in welche mittels eines Stopfens eine Zuführung für O und ein tiefes Verbrennungslöffelchen

eingesetzt werden. Die Verbrennungsgase entweichen durch ein Spiralrohr, das um die Kammer gelegt ist. Das Ganze steht in einem Wassercalorimeter. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27**. 40—41. Januar. Mainz.) FRANZ.

E. Trutzer, *Vorrichtung zum Abfiltrieren von Niederschlägen, die quantitativ zurückgespült werden sollen.* Eine Glasröhre *a* ist auf ein trichterartiges Glasrohr *b* derart aufgeschliffen, daß der obere Rand eine Auflage für eine durchlochte Porzellanscheibe (WITTsche Scheibe) bildet, die gerade in der Röhre *a* gleiten kann. Die Scheibe ist auf der Unterseite mit einer kleinen Schlinge versehen. Man saugt die Filtriermasse auf der Scheibe fest, entfernt das Rohr *b*, stülpt über dem Gefäß, in das der Nd. kommen soll, das Rohr *a* um, faßt die Schlinge der Scheibe, entfernt die Scheibe, wobei die Filtriermasse mit dem Nd. in dem Rohr *a* bleibt, aus dem nun beides mit der Spritzflasche in das Gefäß gespült werden kann. Der App. wird von der Firma C. KRAMER, Freiburg i. Br., Friedrichstr. 15, in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. **38**. 55. 10/1. Freiburg i. Br.) JUNG.

Friedrich, *Arbeitstisch für Massentitration.* Die *Titrieranlage* nach FRIEDRICH ist ein Laboratoriumstischunterbau mit einem Aufsatz. Auf der Tischplatte ist ein Schienengeleise angebracht, auf dem der Titrierwagen rollt. Dieser besteht aus einem Gestell, das auf der Vorderseite eine Milchglasplatte trägt, die rückwärtig beleuchtet werden kann. Der Tischunterbau erhält ausziehbare Brettchen, welche möglichst nahes Heranbringen der Gefäße an die Bürettenhähne gestatten. Auf einem Konsolbrett befinden sich die Vorratsflaschen mit Abfüllvorrichtungen für die Titrierfll. Durch die Beweglichkeit des Titrierwagens wird eine rasche Füllung der Büretten erreicht. Die Anlage wird von der Ges. für Laboratoriumsbedarf M. B. H. TOLMACZ & Co., Berlin, Luisenstr. 59, geliefert. (Chem.-Ztg. **38**. 63. 13/1.) JUNG.

Maurice Nicloux, *Apparat zur Extraktion des Kohlenoxyds aus dem Blut. — Anwendungen.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 57—61. 16/1. — C. **1913**. II. 1838.) DÜSTERBEHN.

R. Peters, *Die Filtrier- und Extraktionsröhre.* (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 64. — C. **1914**. I. 442.) JUNG.

Otto Schönrock, *Das neue Zuckerrefraktometer zur Ermittlung der scheinbaren Trockensubstanz in Zuckersäften.* Genaue Beschreibung des App. nach Einrichtung und Handhabung an Hand von Abbildungen; besonders eingehend wird die Optik des App. besprochen. (Vgl. PAAR u. KRAISY, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1913**. 760; C. **1913**. II. 1265.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1914**. 10—20. 21/1. Physikal.-Techn. Reichsanst.) RÜHLE.

Ulrich Müller, *Ein verbessertes „Absorptionsrohr" für die Spektralanalyse.* Das Absorptionsrohr hat in der Nähe der Enden je einen Glasrohransatz auf entgegengesetzten Seiten. Das eine Rohr hat eine enge Ausflußöffnung, daß andere einen Glashahn. Die Glasscheiben an den Enden werden festgekittet. Das Absorptionsrohr wird wie eine Pipette gehandhabt. Der App. wird von HERMANN L. KOBE, Berlin N, Hessische Str. angefertigt. (Chem.-Ztg. **38**. 116. 24/1.) JUNG.

Ernst Schmatolla, *Über natürliche Vergasung bituminöser Kohlen.* Beschreibung eines Generators zur Vergasung bituminöser Kohlen. (Chem.-Ztg. **38**. 61—63. 13/1. New York.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Hupka, *Mechanik und Akustik.* Bericht über den Stand vom 1. Januar bis 31. Dezember 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **9**. 65 bis 72. 1/2.) BLOCH.

R. Kremann, *Stöchiometrie.* Bericht über den Stand im 2. Halbjahr 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **9**. 73—94. 1/2.) BLOCH.

J. M. Nelson, H. P. Beans und **K. George Falk**, *Die Elektronenauffassung der Valenz. IV. Die Klassifikation chemischer Reaktionen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1041; Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 97; C. **1912**. II. 1804; **1913**. II. 923.) Die Valenz eines Elements ist definiert als die Zahl der Korpuskeln (negativen Elektronen), welche ein Atom dieses Elementes verliert oder gewinnt, wenn es chemische Verbb. bildet; sie ist aber auch definiert als die Zahl der Äquivalente der sauren oder basischen Bestandteile, welche in einem Formelgewicht des Elementes verbunden oder sonst vereinigt sind. Von dieser Definition ausgehend, entwickeln Vff. ihre Klassifikation der Rkk.: I. In der Rk. erfährt die algebraische Summe der positiven und negativen Ladungen an einem bestimmten Atom der in Betracht kommenden Molekeln eine Änderung. A. Die Zahl der Korpuskeln am Atom nimmt zu. B. Sie nimmt ab. II. Die algebraische Summe der positiven u. negativen Ladungen an einem bestimmten Atom der Molekeln bleibt konstant. A. Die arithmetische Summe ändert sich. B. Sie bleibt konstant. I A schließt Reduktionsrkk. ein, I b Oxydationsrkk., II A die B. von „onium"-Verbb., wie Ammonium-, Jodonium-, Sulfonium-, Arsonium- etc., II B Umlagerungen, in denen keine der unter I A, I B und II B geordneten Rkk. Platz greift. Wegen aller weiteren Einzelheiten und Beispiele muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1810—21. Dez. [20/9.] 1913. Columbia Univ. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) LEIMBACH.

A. Skrabal und **S. R. Weberitsch**, *Über einen Fall der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.* Der Temperaturkoeffizient $k_{t+10} : k_t$ einer Rk. muß notwendig eine Veränderung erfahren, wenn die an der Zeitgleichung beteiligten Stoffe in komplexe Formen übergeführt werden. Die Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten τ der ursprünglichen Rk. und dem Koeffizienten τ' des zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Vorgangs entsprechen der Formel:

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)}(nQ_1 + pQ_2 + rQ_3 + \ldots)},$$

worin die indizierten Q die Wärmetönungen der Komplexbildungsreaktionen und die Summe $(n + p + r \cdots)$ die Reaktionsordnung bedeuten. — Um zu echt gebrochenen Koeffizienten (Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temp.) zu gelangen, muß von einer Rk. hoher Ordnung mit kleinem Koeffizienten ausgegangen u. mindestens einer der am Zeitgesetz beteiligten Stoffe nach einer unter Wärmeabsorption verlaufenden Rk. in eine Komplexform übergeführt werden. Ein geeigneter Fall ist die *Rk. zwischen Jodat und Jodid*:

$$8J' + JO_3 + 6H^{\cdot} = 3J_3' + 3H_2O \cdots\cdot \text{ I.},$$

die in mineralsaurer Lsg. dem Zeitgesetz:

$$\frac{-d[JO_3']}{dz} = k[H^{\cdot}][J'][JO_3']$$

gehorcht und den für Dunkelreaktionen relativ kleinen Temperaturkoeffizient 1,3 besitzt. Durch Zusatz einer reichlichen Menge Na_2SO_4 gelingt es, das Wasserstoffion so gut wie vollständig in das in bezug auf $H^{\cdot}$ komplexe Ion HSO_4' überzuführen, ein Vorgang, der unter Absorption von etwa 5000 cal. verläuft. Der Bruttovorgang lautet dann:

$$8J' + JO_3' + 6H_2SO_4' = 3J_3' + 6SO_4'' + 3H_2O \cdots\cdot \text{ II.}$$

und folgt dem Zeitgesetz:

$$\frac{-d[JO_3']}{dz} = k' \frac{[HSO_4']^3}{[SO_4'']^2} [J']^2[JO_3'],$$

wobei die Beziehung zwischen k u. k' durch die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe der H_2SO_4 gegeben ist. Aus dem Temperaturkoeffizienten $\tau = 1{,}3$ der Rk. I. und der Komplexbildungswärme -5000 berechnet sich der Koeffizient τ' der Rk. II. für 25° zu ca. 0,73. Dementsprechend wurde festgestellt, daß die Rk. in dem Gemisch: 0,0025 KJ + 0,0005 KJO_3 + 0,0015 H_2SO_4 + 1,0 Na_2SO_4 (Grammformalgewichte pro l) bei 80° langsamer verläuft, als bei 17,5°; Temperaturkoeffizient gef. 0,83. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 117—19. 24/1. 1914. [8/12. 1913.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Artur B. Lamb und **R. Edwin Lee**, *Die Dichten gewisser verdünnter wässeriger Lösungen nach einer neuen und genauen Methode.* In einem Rundkolben aus Jenaer Glas von ca. 250 ccm Inhalt ist ein längliches Stück weiches Eisen zentral befestigt; etwas Quecksilber, genug, um den Hals des Kolbens zu füllen, sorgt dafür, daß der zugeschmolzene Kolben umgekehrt in einer wss. Lsg. schwimmt; in das zugeschmolzene Ende eingelassen ist eine Pt-Spitze. Je dichter die Fl. ist, in die der Schwimmer gebracht wird, einen umso stärkeren elektrischen Strom muß man in den Elektromagnet senden, der unter dem Boden des Gefäßes mit der zu untersuchenden Fl. sich befindet, wenn man den Schwimmer zum Sinken bringen will. In der Stärke des angewendeten Stromes hat man nach der Eichung des App. ein Maß für die D. der Fl. Bestimmt wurden so *die DD. wss. Lsgg. von* $MgSO_4$, Na_2CO_3, $NaCl$, KCl, $LiCl$, NH_4Cl, $ZnSO_4$, in Konzentrationen zwischen 0,0001 und 0,01-n., mit einem wahrscheinlichen Irrtum von weniger als einer Einheit in der 7. Dezimalen.

Die Variationen in der Änderung der Volumina während der Lsg. zeigen im allgemeinen eine mit ansteigender Verdünnung stetig anwachsende Kompression an. Eine annähernde Konstanz wird erreicht bei Verdünnungen, wo die Dissoziation praktisch vollständig ist. Unter den untersuchten Lsgg. zeigt nur die von Natriumcarbonat ein in dieser Hinsicht anormales Verhalten, denn in sehr verd. Lsg. wird ihre Kontraktion eher kleiner als größer; doch kann dies auf Grund der ungewöhnlichen Kontraktion erklärt werden, welche bei der Neutralisation der CO_2 eintritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1666—93. November. [26/6.] 1913.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und **George A. Bole**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. XIII. Die Tropfengewichte wässeriger Lösungen und die aus ihnen berechneten Oberflächenspannungen.* (XII. Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1505; C. **1913**. II. 2075.) Mit Hilfe des Tropfengewichts wurde die *Oberflächenspannung der wässerigen Lösungen* folgender Salze u. SS. bestimmt: $NaCl$, KBr, KCl, NH_4Cl, KJ, NH_4Cl, $BaCl_2$, $CdCl_2$, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $Ba(NO_3)_2$, NaJ, KJ, Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, $[K_3Fe(CN)_6]_2$, K_3PO_4, Na_2HPO_4, KH_2PO_4, HCl, H_3PO_4, H_2SO_4. Die erhaltenen Werte stimmen ausgezeichnet überein mit den nach anderen sicheren Methoden erhaltenen Werten. Außerdem wurde ge-

zeigt, daß das von VALSON (C. r. d. l'Acad. des sciences **74**. 103) vorgeschlagene Gesetz, daß die Oberflächenspannungen normaler Salzlsgg. identisch sind, unrichtig ist, und daß Ergebnisse, welche sich auf dieses unrichtige Gesetz stützen, ungenau sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1750—59. Nov. [1/8.] New York City. Chem. Lab. of Columbia Univ.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und **Walter W. Mc Kirahan**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. XIV. Die Tropfengewichte wässeriger Lösungen der Salze organischer Säuren.* (XIII. s. voranst. Ref.) Es wurden die Tropfengewichte und Oberflächenspannungen $^1/_2$-n. Lsgg. nachstehender Salze bei zwei und mehr Temperaturen bestimmt: *Ammoniumacetat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Zinkacetat, Bleiacetat, Ammoniumoxalat, Natriumoxalat, Ferrioxalat, Oxalsäure, Natriumtartrat, Kaliumtartrat, Weinsäure, Ammoniumsalicylat, Natriumsalicylat, Kaliumcitrat, Citronensäure, Natriumbutyrat, Manganlactat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumformiat, Ammoniumformiat, Natriumformiat, Kaliumformiat, Calciumformiat, Magnesiumformiat, Bariumformiat, Strontiumformiat, Cupriformiat.* Innerhalb der Versuchstemperaturen 0 bis höchstens 50° ist die Oberflächenspannung eine lineare Funktion der Temperatur. Einige Salze erhöhen die Oberflächenspannung des W., andere erniedrigen sie. Die Verallgemeinerung VALSONS (s. voranst. Ref.) erweist sich also auch hier als unrichtig. Die untersuchten SS., Citronensäure, Weinsäure u. Oxalsäure, erniedrigen die Oberflächenspannung des W. So würde also auch die Hydrolyse von Salzen dieser SS. die Oberflächenspannung des W. herabzusetzen suchen. Salze einer u. derselben S. zeigen meist die deutliche Übereinstimmung in der Oberflächenspannung; unbedingt verallgemeinern läßt sich aber auch diese Erfahrung nicht. Die Oberflächenspannung einer Lsg. von zwei Salzen, von denen das eine die Oberflächenspannung erhöht, das andere sie erniedrigt, ist eine additive Eigenschaft der beiden getrennten Lsgg., vorausgesetzt, daß keine chemische Rk. eintritt, und die Einzelwerte der Oberflächenspannung nicht zu weit von dem des W. entfernt sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1759—67. Nov. [1/8.] New York City. Lab. of Columbia Univ.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und **Philip M. Chazal**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. XV. Die Tropfengewichte gewisser organischer Flüssigkeiten und die aus ihnen berechneten Oberflächenspannungen und Capillaritätskonstanten.* (XIV. s. voranst. Ref.) Mittels des MORGANschen Tropfengewichtsapp. wurden 25 organische Fll. untersucht. Davon zeigten sich *Benzonitril, o-, m-* und *p-Tolunitril, Hexan, Äthylmercaptan, Thiophenol, Phenylisothiocyanat* u. *Acetessigsäureäthylester* als nichtassoziiert nach der MORGANschen Definition, d. h. der für sie berechnete Wert $t_C = \frac{w(M/d)^{2/3}}{K_B} + t_o + 6$ ist von der Beobachtungstemp. t_o unabhängig. Die anderen Verbb. sind assoziiert: *Äthylisothiocyanat, Allylisothiocyanat, Malonsäuremethyl-* u. *-äthylester, Dimethylacetessigsäureäthylester, Diäthylacetessigsäureäthylester, Oxalsäureäthylester, Acetonitril, Butyronitril, Valeronitril, Acetylaceton, Zimtsäuremethylester, Zimtsäureäthylester, Phenylhydrazin, Monacetin* $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$, *Amylsuccinat.*

Bei einem Vergleich der für die Oberflächenspannungen erhaltenen Werte mit den Beobachtungen anderer Untersucher zeigt sich im wesentlichen große Übereinstimmung. Unter den o-, m- u. p-Tolunitrilen zeigt die m-Verb. die kleinste Oberflächenspannung, so daß die Reihenfolge der Verbb. danach o-, p-, m- ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1821—34. Dez. [28/7.] 1913. New York, N. Y. Chem. Lab. of the Columbia Univ.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und **Benjamin J. Kramer**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. XVI. Die Tropfengewichte gewisser organischer Flüssigkeiten und die aus ihnen berechneten Oberflächenspannungen und Capillaritätskonstanten.* Wie in der vorhergehenden Abhandlung (XV. s. voranst. Referat), so werden auch hier die Tropfengewichte und Tropfenvolumina einer Reihe organischer Fll. bestimmt und die Oberflächenspannungen und Capillaritätskonstanten in Abhängigkeit von der Temp. daraus berechnet. Nach der MORGANschen Definition (l. c.) erweisen sich von den 24 untersuchten Fll. nur 2, nämlich *Dipropylketon* u. *Äpfelsäuredimethylester* als nicht assoziiert, während alle anderen assoziiert sind: *Ameisensäureamylester*, *Isoamylbuttersäureester*, *Amylstearinsäurester*, *Isobutylvalerat*, *Isoamyltrichloracetat*, *Butyryläpfelsäurediäthylester*, *Milchsäureäthylester*, *Benzoylmilchsäureäthylester*, *Önanthyläpfelsäurediäthylester*, *Caprilyläpfelsäurediäthylester*, *Pelargonyläpfelsäurediäthylester*, *Caprinyläpfelsäurediäthylester*, *Phthalsäurediäthylester*, *Phthalsäurediamylester*, *Diamylsuccinat*, *Diamylmalonsäureester*, *Chlorfumarsäuredimethylester*, *Chlorfumarsäurediäthylester*, *Chlorfumarsäurediamylester*, *Diäthylsulfit* $(C_2H_5O)_2SO$, *Ameisensäureäthylester*, *Äpfelsäurediäthylester*. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1834—45. Dez. [11/8.] 1913. New York City. Chem. Lab. of Columbia Univ.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und **Edward Schramm**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. XVII. Die Tropfengewichte und Oberflächenspannungen geschmolzener Salzhydrate und ihrer Lösungen.* (Vgl. vorst. Ref., insbesondere Abhandlungen XIII u. XIV.) Die Ergebnisse der früheren Arbeiten sollten an Lsgg. weniger Salze in zahlreichen verschiedenen Konzentrationen nachgeprüft werden. Es wurden die Tropfengewichte bestimmt, die Oberflächenspannung berechnet u. die nachstehenden Kurven (Fig. 15) gezeichnet für die *wss.*

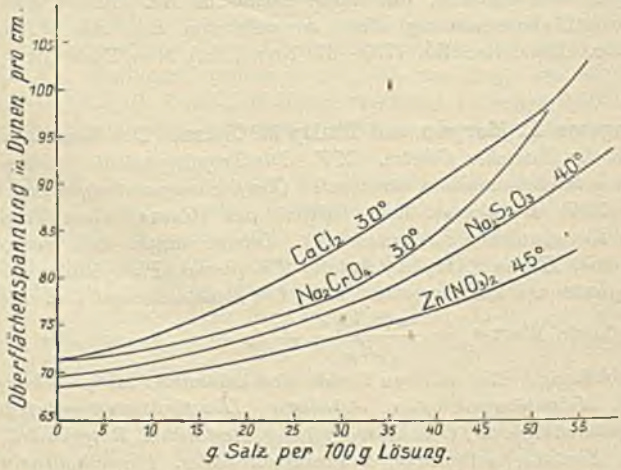


Fig. 15.

Lsgg. von $CaCl_2$ u. Na_2CrO_4 *bei 30°*, Na_2SO_4 *bei 40°*, $Zn(NO_3)_2$ *bei 45°*. Es wurde gefunden, daß sich übersättigte Lsgg. hinsichtlich der Oberflächenspannung genau wie gewöhnliche Lsgg. verhalten. Die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Konzentration war in allen Fällen linear u. konvex zur Konzentrationsachse.

Die Ggw. eines Hydrates in der Lsg. ergab sich nirgends aus dem Verlauf der Kurven. Die Theorie VALSONs, daß Salzlsgg. äquivalenter Konzentrationen dieselbe Oberflächenspannung besitzen, erwies sich nur als angenähert, auf 5—6%, richtig. Jedenfalls sind sich aber Lsgg. mit äquivalenter Konzentration ähnlicher als Lsgg., in denen dieselbe Anzahl Gramm Salz gelöst sind. Die HEYDWEILLERsche Beziehung, welche die Oberflächenspannung der Lsgg. mit der Zahl der in der Lsg. vorhandenen Äquivalente u. mit der Ionisation des Stoffes verbindet, versagte im Falle $CaCl_2$, scheint aber eine gewisse Geltung zu haben für $Zn(NO_3)_2$ u. Na_2CrO_4. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1845—56. Dez. [15/8.] 1914. New York. City. Chem. Lab. of Columbia Univ.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und **Marks Neidle**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. XVIII. Die Tropfengewichte, Oberflächenspannungen und Capillaritätskonstanten wässeriger Lösungen von Äthyl-, Methyl- und Amylalkoholen und von Essigsäure und Ameisensäure.* (Vgl. die voranst. Reff.!) Die Beststs. der Tropfengewichte wurden für zahlreiche Konzentrationen der wss. Lsgg. von Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol, Essigsäure und Ameisensäure bei 30° ausgeführt. Einige Beststs. wurden auch bei anderen Temperaturen gemacht. Die Oberflächenspannungen und die Capillaritätskonstanten wurden dann berechnet u. dabei auch ihre Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Es wurde gezeigt, daß selbst die kleinste Menge Amylalkohol eine sehr große Wrkg. auf die Oberflächenspannung des W. ausübt, wodurch eine Methode zur Best. solch kleinster Mengen Amylalkohol gegeben scheint. Bestätigt wurde die von DUCLAUX aufgestellte Beziehung, daß das Verhältnis der Konzentrationen jedes der beiden Homologen, welche in den Lsgg. dieselbe Oberflächenspannung entwickeln, konstant ist. Aus Berechnungen der RAMSAY-SHIELDSschen Konstanten für Lsgg. dieser assoziierten Fll. folgt, daß die JONES-LINDSAYsche Theorie nicht richtig ist, wonach jede der assoziierten Fll. auf die andere disassoziierend wirken soll. Werden assoziierte Fll. gemischt, so ist die Oberflächenspannung der Mischung nicht gleich dem Mittel aus den beiden Einzeloberflächenspannungen, wie das bei den nicht assoziierten Fll. der Fall zu sein scheint. Vielleicht läßt sich aus dieser Beobachtung eine neue Definition des normalen Molekulargewichts in dem fl. Zustand gewinnen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1856—65. Dez. [28/7.] 1913. New York. City. Lab. of Columbia Univ.) LEIMBACH.

R. Marc, *Die Wechselbeziehungen zwischen Kolloiden und krystallinen Stoffen einerseits, Krystalloiden und amorphen Stoffen andererseits, sowie einige Vorlesungsversuche zu deren Demonstration.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 195; C. **1913**. I. 4; Ztschr. f. physik. Ch. **81**. 641; C. **1913**. I. 984; Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 431; C. **1913**. II. 225.) Vf. teilt eine Reihe von Verss. mit, welche zeigen, daß Krystalle vorzugsweise kolloide Stoffe aus ihren Lsgg. adsorbieren, Nichtkrystalle dagegen vorzugsweise krystalloide Stoffe. Die *Neigung der Krystalle, kolloide Stoffe zu adsorbieren*, läßt sich durch folgende Verss. demonstrieren. Beim Schütteln einer kolloiden Lsg. von Kohle (man läßt einen Strom von 0,2 Amp. einige Stdn. zwischen zwei Lampenkohlen in Leitungswasser hindurchgehen), bezw. Au oder Ag mit gefälltem $BaCO_3$ wird die Fl. rasch entfärbt. Schüttelt man 50 ccm n. starken Kaffee mit 20 g gefälltem $BaCO_3$, so erhält man eine dunkelgelbe Lsg., die bei nochmaligem Schütteln mit $BaCO_3$ wasserklar wird, ohne den typischen Kaffeegeruch zu verlieren. Beim Schütteln mit Kaolinpulver wird der Kaffee nicht entfärbt; beim Schütteln mit Kohle verliert er Farbe u. Geruch. Die *Adsorption von Krystallteilchen durch amorphe Stoffe* läßt sich mit Gummiguttiemulsionen oder Gummi arabicum-Lsgg. zeigen. Die Kryställchen

(z. B. frisch gefälltes $BaSO_4$) zeigen nach der Adsorption durch Kolloide ebenfalls das Verhalten von Kolloiden. Sie wandern unter dem Einfluß des elektrischen Stromes, absorbieren nunmehr Krystalloide aus den Lsgg. u. werden durch Elektrolyte sedimentiert. Ferner wird die Bedeutung der selektiven Adsorption von Krystalloiden durch amorphe Stoffe, von Kolloiden durch krystallinische Stoffe für die *Abwässerreinigung* besprochen. Zuletzt diskutiert Vf. den *krystallinen* und den *amorphen Zustand* und kommt dabei zu dem Schluß, daß zwischen beiden ein prinzipieller Unterschied besteht.

Anhang. *Die Verwendung von Kolloidzusätzen bei der quantitativen Sulfatbestimmung.* Bei Ggw. von geringen Kolloidmengen wird *Bariumsulfat* auch bei *Fällung aus neutralen kalten Lösungen* glatt sedimentiert. Da aber das so gefällte $BaSO_4$ beim Auswaschen leicht durch das Filter geht, ist diese Methode nur für solche Fälle zur schnellen angenäherten Best. zu empfehlen, wo die Lsg. nicht angesäuert werden kann oder das Erhitzen nicht verträgt. Infolge katalytischer Wrkg. des Kolloids wird das $BaSO_4$ durch Papier leichter zu BaS reduziert. (Kolloid-Zeitschrift **13**. 281—89. Dez. [7/9.] 1913. Jena.) GROSCHUFF.

L. Gay, *Über die Beziehungen zwischen dem Covolumen b und den kritischen Konstanten.* In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 711—14; C. **1913**. II. 2023) berechnet Vf. die Quotienten $\frac{V_c}{b}$ und $\frac{R \cdot T}{\pi \cdot b}$, die sich bei den bisher untersuchten Stoffen im Mittel zu 3,65 u. 13,84 ergeben hatten. Es bedeutet V_c das kritische Molekularvolumen, T die absol. Temp. und π den kritischen Druck. Das Covolumen b wurde in derselben Weise wie früher nach einer vom Vf. gegebenen Formel berechnet.

Was die Beziehung $\frac{R \cdot T}{\pi \cdot b}$ anbetrifft, so stimmte sie bei *Sauerstoff*, *Kohlenmonoxyd*, *Schwefeldioxyd*, *Zinntetrachlorid*, *Dimethyläther* u. beim *o-Kresol* mit dem oben angegebenen Mittel bis auf $^1/_{50}$ überein, beim *Wasserstoff*, *Stickstoff*, *Argon*, *Ammoniak* u. *Schwefelkohlenstoff* bis auf $^1/_{20}$. Die *Alkohole*, das *Anilin*, das *Benzonitril* u. das *Wasser*, also die zweifellos polymerisierten Stoffe, weichen von diesem Mittel etwas mehr ab. Auch das *Chlor* scheint polymerisiert zu sein.

Für die schwer zu verflüssigenden Gase liegt das Verhältnis $\frac{V_c}{b}$ bei 3,95, während es bei den anderen Stoffen, auch bei den polymerisierten, bei 3,65 liegt.

Bei nicht zu stark polymerisierten Stoffen kann man demnach aus den beiden Beziehungen $\frac{V_c}{b}$ und $\frac{R \cdot T}{\pi \cdot b}$ mit genügender Sicherheit umgekehrt die kritischen Konstanten berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 34—36. [5/1.*].) MEYER.

R. Marcelin, *Der Ausdruck der Umwandlungsgeschwindigkeiten physikalisch-chemischer Systeme als Funktion der Affinität.* (Vgl. S. 515.) Durch theoretische Betrachtungen, die im Original nachzusehen sind, wird gezeigt, daß die allgemeine Form: $v = M\left[f\left(-\frac{A_1}{RT}\right) - f\left(-\frac{A_2}{RT}\right)\right]$, unter der sich alle Umwandlungsgeschwindigkeiten darstellen lassen, sich aus dem Verteilungsgesetze von BOLTZMANN-GIBBS ableiten läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 116—18. [12/1.*].) MEYER.

Charles A. Kraus, *Die Isolierung und die Eigenschaften einiger elektropositiver Gruppen und ihre Bedeutung für das Problem des metallischen Zustandes.* Bei der *Elektrolyse der Quecksilberalkylsalze*, CH_3HgCl, C_2H_5HgCl, C_3H_7HgCl, in fl. Ammo-

niak bei Tempp. von ca. —60° scheiden sich an der Kathode in Form einer sehr lockeren, undurchsichtigen M. ohne Gas- oder Wärmeentw. die Gruppen $C_nH_{2n-1}\cdot Hg$ ab. Der schwarze Nd. von $CH_3\cdot Hg$ ist bei der niedrigen Versuchstemp. beständig, beim Erwärmen wird seine Oberfläche grau, aber erst nahe der Zimmertemp. tritt plötzliche Zers. unter beträchtlicher Wärmeentw. ein. Es entsteht Hg u. $Hg(CH_3)_2$. Auch $C_2H_5\cdot Hg$ scheidet sich schwarz ab. Wenn man es aber leicht zusammendrückt, so zeigt es metallische, etwa kupferfarbene Lichtreflexion. Die Verb. schm. dicht beim Zersetzungspunkt. C_3H_7Hg verhält sich ähnlich wie C_2H_5Hg.

Bei der Unters. über die Natur der elektropositiven Gruppen ergibt sich der Schluß, daß der metallische Zustand eine molekulare und keine atomare Eigenschaft der M. ist. Für die konstitutionelle Beziehung unter den Metallen ergibt sich aber, daß alle Metalle gemeinhin die Neigung zur B. positiver Ionen besitzen, und daß, je größer diese Neigung ist, um so ausgesprochener die metallischen Unterscheidungsmerkmale sind. Vf. entwickelt dann seine Ansicht, daß nur die negativen Elektrizitätsträger den elektrischen Strom im Metall leiten. In der nichtmetallischen Verb. hat die metallische elektropositive Gruppe einen freibeweglichen negativen Elektrizitätsträger verloren, gewinnt ihn aber wieder bei der Zers. der Verb. Ein Nichtleiter der Elektrizität ist nicht dadurch charakterisiert, daß in ihm der Bewegung der geladenen Elektrizitätsträger ein großer Widerstand entgegengesetzt wird, sondern dadurch, daß er keine frei beweglichen Elektrizitätsträger besitzt. Die Elektronen, auf welche die Leitfähigkeit der Metalle zurückzuführen ist, sind dieselben wie die, welche bei der chemischen Verb. der Metalle mit anderen Elementen in Betracht zu ziehen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1732—41. Nov. [6/9.] 1913. Boston. Mass. Research. Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

G. W. O. Howe, *Die Wirkung der Ionisation der Luft auf elektrische Oszillationen und ihr Einfluß auf die drahtlose Telegraphie über weite Entfernungen.* Vf. setzt auseinander, daß die Behauptung von BARTON und KILBY (Philos. Magazine [6] **26**. 567; C. **1913**. II. 1645), ihre Versuchsergebnisse seien eine Stütze der Theorie von ECCLES, nicht gerechtfertigt ist. (Philos. Magazine [6] **27**. 213—15. Januar. South Kensington. Imp. Coll.) BUGGE.

Bruno Thieme, *Versuche mit Flammen an elektrischen Leitungen.* (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27**. 37—39. Januar. Berlin. Phys. Lab. THIEME. — C. **1912**. I. 1804.) FRANZ.

James Kendall, *Die Dissoziationskonstanten organischer Säuren.* In einer früheren Unters. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1275; C. **1912**. II. 1513) war eine Dissoziationsgleichung: $m^2/(1-v)m = k + c(1-m)/m$ entwickelt worden, in der m der Dissoziationsgrad bei der Verdünnung v ist, u. die für alle SS. gelten sollte. Für schwache SS., die dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz folgen, ist c gleich oder angenähert gleich Null; für starke SS. ist wiederum k gleich Null. Bei den dazwischenliegenden SS. nimmt c mit der Stärke der S. rapide zu. Diese Gleichung steht in der Mitte zwischen der OSTWALDschen und der VAN'T HOFFschen.

Zur weiteren Prüfung dieser Formel werden in der früher beschriebenen Weise an verschiedenen SS. Leitfähigkeitsverss. angestellt, woraus dann die Dissoziationsgrade unter Zugrundelegung von $H^{\cdot} = 347{,}2$ bei 25° berechnet werden. Es werden so folgende Konstanten erhalten:

	k	c
Essigsäure	0,000 018 45	—
Cyanessigsäure	0,003 68	0,000 10
Dichloressigsäure	0,048 5	0,012 0
Trichloressigsäure	0,095	0,35
o-Chlorbenzoesäure	0,001 280	0,000 007
o-Nitrobenzoesäure	0,006 20	0,000 32
m,m-Dinitrobenzoesäure	0,001 570	0,000 030
m-Chlor-m-nitrobenzoesäure	0,000 748	—

Auf die Dissoziationskonstante wirken zwei verschiedene Einflüsse: Der Einfluß der Gesamtkonzentration drückt den Wert mit steigender Konzentration herab, während der Einfluß der Ionenkonzentration ihn mit steigender Konzentration wachsen läßt. Bei verd. Lsgg. überwiegt der Ionenkonzentrationseinfluß ($v > 32$), und die Dissoziationskonstante wächst mit der Konzentration. Bei stärker konz. Lsgg. ($v < 32$) kommt der Einfluß der Gesamtkonzentration ins Spiel und überwiegt bald. Dann beginnt die Dissoziationskonstante mit steigender Konzentration zu sinken. Dazwischen liegt ein Maximum der Dissoziationskonstanten. Die Ansichten von SNETHLAGE über die katalytische Kraft der dissoziierten und undissoziierten Moleküle stehen mit dieser Annahme im Einklang.

Es wurden dann die Leitfähigkeiten der *Salicylsäure* u. einiger ihrer Derivate bestimmt, nämlich der *5-Bromsalicylsäure* mit $k = 0{,}00241$, der *1,2,4-Oxysalicylsäure* mit $k = 0{,}000516$, der *?-1,2,4-Bromoxysalicylsäure* mit $k = 0{,}00102$, der *1,2,5-Oxysalicylsäure* mit $k = 0{,}00105$ und der *?-1,2,5-Bromoxysalicylsäure* mit $k = 0{,}00387$. Der Einfluß der Phenolgruppe auf die Dissoziationskonstante ist bei großen Verdünnungen merklich, und diese SS. sind wirklich zweibasisch. (Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut **2**. Nr. 38. 27 Seiten. 11/11. [4/6.] 1913. NOBEL Inst. Stockholm. Experimentalfaltet. Sep. v. Vf.) MEYER.

C. E. Kenneth Mees, *Die physikalische Chemie bei photographischer Entwicklung.* Vf. will mit seinen Ausführungen zum Studium der photographischen Entw. von physikalisch-chemischer Seite anregen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1727 bis 1732. Nov. [9/9.] 1913. Rochester, N.Y. EASTMAN Kodak Co.) LEIMBACH.

L. Dunoyer, *Über die optische Resonanz der Gase und Dämpfe.* Vf. hat früher beobachtet (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 333; C. **1911**. II. 1203), daß ein weißes Lichtbündel seinen Durchgang durch reinen *Natrium*dampf dadurch anzeigt, daß es die Luminescenz dieses Dampfes hervorruft. Diese Erscheinung gehört in die Reihe der von WOOD beobachteten Resonanzphänomene (vgl. WOOD, Philos. Magazine [6] **24**. 673; C. **1912**. II. 1862), die so erklärt werden müssen, daß in dem Dampf „Resonatoren" anwesend sind, die auf die erregende Wellenlänge abgestimmt sind. Die in Natriumdampf von sehr geringer D. um das erregende Primärbündel herum hervorgerufene „sekundäre Resonanz" ist ganz auf die Einw. des von der primären Resonanz emittierten Lichtes auf den Dampf zurückzuführen, dagegen nicht auf das Weiterschwingen der Resonanzschwingungen, die infolge der thermischen Bewegung aus der geometrischen Begrenzung des erregenden Lichtbündels heraustreten. (Le Radium **10**. 400—2. Dezember [20/12.*] 1913. Paris. École Normale. Lab. de Phys.) BUGGE.

Marcell Boll und **Victor Henri**, *Nichteinfluß des Sauerstoffs auf gewisse photochemische Reaktionen.* Das EINSTEINsche Gesetz der photochemischen Äqui-

valenz: $\frac{h \cdot \nu}{\varepsilon} = 1$, wo ε die Energie ist, die von einem Molekül bei Belichtung mit einem Lichte von der Frequenz ν absorbiert wird, u. wo h die PLANCKsche universelle Konstante $6{,}5 \cdot 10^{-27}$ ist, sollte für alle photochemischen Rkk. gelten. Der Quotient: $\frac{h \cdot \nu}{\varepsilon}$ weicht indessen bei verschiedenen Rkk. erheblich von der Einheit ab. Diese Abweichungen führt BALY auf den Einfluß des Mediums, BODENSTEIN auf Elektronenwrkgg. zurück (vgl. S. 9). BODENSTEIN zählt zu seinen sekundären photochemischen Vorgängen, bei denen ein photoelektrisch abgespaltenes Elektron sich mit anderen Molekülen vereinigt und so in Rk. tritt, so daß das EINSTEINsche Gesetz der photochemischen Äquivalenz nicht erfüllt zu sein braucht, auch die Hydrolyse der Chlorplatinsäuren u. die Zers. der Oxalsäure in Ggw. von Uranylnitrat. Bei diesen Vorgängen soll sich das Elektron mit dem anwesenden Sauerstoff vereinigen und der Konzentration des Sauerstoffs umgekehrt proportional sein. Es werden daher mehrere Verss. angestellt, bei denen die *Chlorplatinsäurelsgg. und Oxalsäure-Uranylnitratslgg.* in einer Quarzglasröhre *photochemisch zersetzt* wurden, wobei der Fortgang der Zers. mittels der Änderung der Leitfähigkeit der Lsgg. gemessen wurde (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1891—94; C. **1913.** II. 577) und der Druck entweder 1,5, oder 76 cm Hg betrug. Obwohl die Sauerstoffkonzentration demnach sich im Verhältnis 1 : 50 änderte, blieb die Zersetzungsgeschwindigkeit der Chlorplatinsäure unverändert, während die der Oxalsäure im luftverdünnten Raume sogar noch etwas größer als bei gewöhnlichem Drucke war.

Auf die beiden vorliegenden Rkk. läßt sich daher die BODENSTEINsche Theorie nicht anwenden. Die Gültigkeit des EINSTEINschen Gesetzes wird aber dadurch nicht berührt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 32—34. [5/1.*].) MEYER.

J. H. Jeans, *Über die Beziehung zwischen Strahlung und freien Elektronen.* Vf. untersucht analytisch, wie weit die klassischen Gesetze der Dynamik sich mit der PLANCKschen Auffassung der *strahlenden Energie* vertragen. Soweit es sich um die Gesetze der Lichtfortpflanzung im freien Äther und um die Anwendung der Thermodynamik auf die Strahlung handelt, können diese klassischen Gesetze aufrecht erhalten werden. Sie müssen aufgegeben werden, sobald man die Einw. strahlender Energie auf ein einzelnes Elektron in Betracht zieht. (Philos. Magazine [6] **27.** 14—22. Januar.) BUGGE.

Norman Campbell, *δ-Strahlen aus Gasen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **26** 774; C. **1913.** II. 1844.) Vf. diskutiert unter Zugrundelegung der Arbeit von FRANCK und HERTZ (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **15.** 373) die Theorie der Leitung durch ionisierte Gase, wenn der Gasdruck so niedrig ist, daß die freie Weglänge eines Elektrons im Vergleich zum Elektrodenabstand nicht klein und die Zahl der Ionen im Gas nicht groß ist im Vergleich zur Zahl der an den Elektroden erzeugten *δ-Strahlen.* Die Ergebnisse neuerer Messungen stehen im Einklang mit dieser Theorie. Eine quantitative Erklärung ist zurzeit noch nicht möglich; es scheint aber, daß δ-Strahlen von ionisierten Gasmolekülen mit Geschwindigkeiten emittiert werden, die von derselben Größenordnung sind wie die von δ-Strahlen aus Metallen. (Philos. Magazine [6] **27.** 83—91. Januar 1914. [August 1913.] Leeds. Univ.) BUGGE.

A. S. Russell und **J. Chadwick**, *Die γ-Strahlen aus Polonium, Radium und Radioaktinium.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. **88.** 217; C. **1913.** I. 2083.) *Polonium* emittiert nur γ-Strahlen eines Typs, für die $\mu/D = 215$ cm^{-1} ist. Diese Strahlung kommt dem Po selbst zu und ist nicht etwa auf das Aufprallen der

α-Strahlen des Po gegen das Metall, auf dem es abgeschieden ist, zurückzuführen. Die α-Strahlen des Po vermögen eine weiche γ-Strahlung in Kupfer zu erzeugen, nicht in Platin oder Blei. Diese in Kupfer erregte Strahlung ist wahrscheinlich die für das Cu charakteristische Strahlung der L-Serie. Polonium emittiert auch einen geringen Betrag von β-Strahlung. Das von seinen Zerfallsprodd. befreite *Radium* emittiert *γ-Strahlen*, die aus drei verschiedenen Typen bestehen. Die weichste γ-Strahlenart hat für μ/D (cm^{-1} Al) den Wert 130; für die beiden anderen Typen ist $\mu/D = 6$, bezw. 0,1. Die Intensität der γ-Strahlung des Radiums selbst beträgt etwa $1—1^1/_2\%$ der γ-Strahlung des im Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Prodd. befindlichen Radiums. Aus zwei verschiedenen Präparaten von altem Radium bekannten Alters wurde eine Poloniummenge erhalten, die etwa 2—3-mal kleiner war, als sie es gewesen sein müßte, wenn die Trennung annähernd quantitativ erfolgt wäre, und die Periode des Ra D zu 16,5 Jahren angenommen wird. *Radioaktinium* emittiert zwei Sorten von γ-Strahlen ($\mu/D = 8$, bezw. 0,1). Die früher ausgesprochene Ansicht (vgl. Nature **1912**. 26/12.), daß das Radioaktinium komplexer Natur ist, muß aufgegeben werden; wahrscheinlich ist das angeblich neue Prod. der Aktiniumreihe Thorium B. (Philos. Magazine [6] **27**. 112—25. Januar. Glasgow und Manchester.) BUGGE.

Arrigo Mazzucchelli, *Über den Brechungsexponenten binärer Gemische. (Antwort an Herrn Schwers.)* (Vgl. SCHWERS, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 513; C. **1913**. II. 215.) Vf. geht, nachdem er wie SCHWERS die Diskussion über das eigentliche Hauptthema wegen der Aussichtslosigkeit einer Einigung für geschlossen erklärt, polemisch auf einige Nebenpunkte rechnerischer Art ein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **22**. II. 691—96. 21/12. 1913.) BYK.

H. Nagaoka und **T. Takamine**, *Gekreuzte Spektren, erhalten durch Verbindung verschiedener Interferometer, und ihre Anwendung zur Messung von Wellenlängenunterschieden.* Vff. zeigen, daß die von KUNDT eingeführte Methode der gekreuzten Spektren auf Kombinationen verschiedener Interferometer angewendet werden kann. So leisten z. B. für die Unters. der Struktur der Quecksilberlinien u. ihres Zeemaneffektes folgende Kombinationen gute Dienste: Plangitter und Stufengitter, Stufengitter und Stufengitter, Stufengitter und Lummer-Gehrckeplatte etc. Ein Hauptvorzug der gekreuzten Spektren besteht in der Genauigkeit, mit der die Lage von Interferenzpunkten gemessen werden kann. (Philos. Magazine [6] **27**. 126—36. Januar 1914. [7/8. 1913.] Tokio. Univ.) BUGGE.

W. Wien, *Über eine von der elektromagnetischen Theorie geforderte Einwirkung des magnetischen Feldes auf die von Wasserstoffkanalstrahlen ausgesandten Spektrallinien.* Nach der MAXWELLschen Theorie beträgt die Größe der elektrischen Kraft, die auf eine bewegte Ladung wirkt, $f = \mathfrak{E} + \frac{1}{c}[v \cdot \mathfrak{H}]$, wenn $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die elektrische u. magnetische Feldstärke, c die Lichtgeschwindigkeit u. v die Geschwindigkeit der Ladung bezeichnen. STARK hat kürzlich (S. 214) eine Aufspaltung von Spektrallinien im elektrischen Felde erhalten, dadurch, daß er recht hohe Feldstärken benutzte. Der Theorie zufolge muß man ähnliche Wrkgg. erhalten, wenn man eine beträchtliche magnetische Kraft auf eine rasch bewegte Ladung mit großem v einwirken läßt. Die Bedingungen hierfür liegen den Kanalstrahlen des H_2 vor, in denen man Geschwindigkeiten bis 10^8 cm-sec. hat. Der Versuch ergab tatsächlich qualitativ das erwartete Resultat; durch eine magnetische Feldstärke von 17000 Gauß gelang es, die von den Wasserstoffkanalstrahlen emittierten Linien zu verbreitern, und zwar in einem Betrage, der der Größenordnung nach der Theorie

entspricht. Dieses Resultat ist wichtig, da die Anwendbarkeit der MAXWELLschen Theorie auf Vorgänge an Atomen in neuerer Zeit angezweifelt worden sind. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1914**. 70—74. [15/1.*] Würzburg.) SACKUR.

G. Friedel, *Über die durch die Brechung der Röntgenstrahlen sichtbar werdenden krystallinen Strukturen.* Vf. zeigt, wie durch die Entdeckung von FRIEDRICH und KNIPPING die Hypothese von der Existenz eines materiellen Netzes in den Krystallen begründet wird. Das Netz und die gesetzmäßige Anordnung der bei der Strahlenbrechung als Emissionszentren wirksamen Punkte sind — das eine vom anderen — einfache Vielfache. Das Netz zeigt sich uns durch die Spaltbarkeit, die gesetzmäßige Anordnung durch die Röntgenstrahlenbrechung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 130—31. [12/1.*].) ETZOLD.

B. Hodgson, *Wärmeeffekte an der Anode in Vakuumröhren.* (Vgl. HODGSON, MAINSTONE, Philos. Magazine [6] **26**. 411; C. **1913**. II. 1269.) Bei den früher ausgeführten Verss. (Philos. Magazine [6] **25**. 453; C. **1913**. I. 1908) wurden Gasdrucke von 2,7, 1,05 und 0,63 mm angewandt. Die neueren Verss. erstrecken sich über größere Bereiche des Stroms und des Drucks in Sauerstoff. Die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen dem Strom und der der Anode pro Sekunde zugeführten Energie bei konstantem Druck wiedergibt, ist für Drucke von 1,5—3,8 mm annähernd eine Gerade. Für niedrigere Drucke nimmt die Kurve eine andere Form an; bei kleinen Stromwerten existiert Proportionalität zwischen Strom und Anodenenergie, mit zunehmenden Stromwerten nimmt die der Anode zugeführte Energie bis zu einem Minimum ab, und bei weiterer Zunahme des Stroms steigt sie wieder rasch an. Ferner wurde der Zusammenhang zwischen der jeder Elektrode zugeführten Energie u. dem Elektrodenabstand untersucht. Die aus den experimentellen Ergebnissen gefolgerten Schlüsse über den Mechanismus der Entladung werden eingehend diskutiert. (Philos. Magazine [6] **27**. 189—202. Jan. Bristol. Univ.) BUGGE.

G. D. Osgood, *Eine Bemerkung über spezifische Wärme.* Einige thermodynamische Rechnungen. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 37. 15/1. 1914 [10/11. 1913].) SACKUR.

F. Henning, *Die Fixierung der Temperaturskala zwischen 0 und — 193°.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **40**. 635; C. **1913**. I. 1856.) Unterhalb —40° versagt die quadratische Formel für den Widerstand des Platinthermometers. Man kann jedoch die Angaben jedes einzigen Thermometers auf die eines vom Vf. an das Wasserstoffthermometer angeschlossenen Platinthermometers beziehen, wenn man den Widerstand bei zwei konstanten Tempp. mißt. Als solches eignet sich besonders der Kp. von Sauerstoff u. der von Kohlendioxyd, die nochmals sorgfältig nach der statischen Methode bestimmt werden. Die Stoffe werden in möglichster Reinheit in kleine Kölbchen eingeschlossen, die mit einem Manometer versehen sind, und neben dem Thermometer in einem geeigneten Bade bei Temperaturen in der Nähe des Kp. untersucht. Außerdem werden noch die FF. von Hg und einigen organischen Stoffen bestimmt, die ebenfalls als Fixpunkte für die Temperaturskala in Betracht kommen. Allerdings sind diese FF. bedeutend weniger genau definiert als die Kpp. Im folgenden sind die Resultate, bezogen auf das Wasserstoffthermometer konstanten Volumens bei 780 mm Anfangsdruck zusammengestellt: *Sauerstoff*, $Kp._{760}$ —183,01°. — *Kohlendioxyd*, $Kp._{760}$ —78,52°. — *Quecksilber*, F. —38,89°. — *Äthyläther*, F. —123,6°. — *Schwefelkohlenstoff*, F. —112,0°. — *Chloroform*, F. —63,7°. — *Chlorbenzol*, F. —45,5°. (Ann. der Physik [4] **43**. 282—94. 23/1. 1914 [14/11. 1913]. Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Taffanel, *Über die Verbrennung von Gasgemischen und die Reaktionsgeschwindigkeiten.* Theoretische Betrachtungen, die sich an die früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 714—17; C. **1913**. II. 2024) anschließen und im Original nachzusehen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 42—45 [5/1.*].) MEYER.

James Kendall, *Die Verdampfungswärme assoziierter Flüssigkeiten.* In einer früheren Abhandlung (Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 29; C. **1913**. I. 1851) war gezeigt worden, daß sich die Verdampfungswärme Q für 1 g einer Fl. nach der Formel: $Q = k\,(T_c - T)^n$ berechnen läßt, und daß der Exponent n für die damals untersuchten 26 normalen Fll. denselben Wert 0,386 annimmt. Diese Gleichung soll nun auch an einigen *assoziierten Fll.* geprüft werden, und zwar werden die so berechneten Verdampfungswärmen mit den für verschiedene Tempp. nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel bestimmten verglichen. Zwischen Beobachtung und Berechnung konnte genügende Übereinstimmung erzielt werden, wenn der Wert des Exponenten erforderlichenfalls etwas geändert wurde. Man erhält dann folgende Gleichungen:

Wasser	$Q = 83{,}06\ (T_c - T)^{1/3}$;	$T_c = 370^0$
Methylalkohol . .	$Q = 36{,}50\ (T_c - T)^{0,386}$;	$T_c = 240{,}0^0$
Äthylalkohol . .	$Q = 26{,}61\ (T_c - T)^{0,400}$;	$T_c = 243{,}1^0$
Propylalkohol . .	$Q = 12{,}79\ (T_c - T)^{1/2}$;	$T_c = 263{,}7^0$
Essigsäure . . .	$Q = 14{,}80\ (T_c - T)^{0,386}$;	$T_c = 321{,}65^0$
Äthylacetat . . .	$Q = 11{,}67\ (T_c - T)^{0,386}$;	$T_c = 250{,}1^0$.

Trägt man die Verdampfungswärmen graphisch in ihrer Abhängigkeit von der Temp. auf, so nähert sich die Kurve des W. am meisten der normalen Form, während Eg. mit einem Maximum gänzlich abweicht. Die Alkohole nehmen eine mittlere Stellung ein. Beim anomalen W. rührt die fast normale Kurve davon her, daß die anomale Änderung der D. des fl. W. mit der Temp., und die bei der Dissoziation der Komplexmoleküle des W. auftretende Wärmetönung einander entgegenwirken. Das anomale Verhalten der Eg.-Kurve wird noch dadurch verstärkt, daß der Eg-Dampf sich schon bei tieferen Tempp. assoziiert. Bei den Alkoholen liegen die Verhältnisse komplizierter, und frühere Erklärungen von GUYE und von RAMSAY sind unzureichend. Eine Prüfung der Energieänderungen während der Verdampfung macht es wahrscheinlich, daß dieses abnorme Verhalten auf die innere Energie zurückzuführen ist. Bei einer isothermen Änderung in der D. der Fl. wird intramolekulare Energie frei, und die Änderung der während der Verdampfung frei gewordenen Menge mit der Temp. muß bei den Alkoholen vom normalen Typus abweichen. Zu einer weiteren Prüfung dieser Ansicht fehlen aber noch die erforderlichen Daten. (Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 36. 14 SS. 24/11. [März—23. April] 1913. NOBEL Institutet. Experimentalfaltet. Stockholm. Sep. v. Vf.) MEYER.

L. Crussard, *Über das dauernde Brennen in einem leitenden Medium.* Theoretische Betrachtungen, die sich an Unterss. JOUGUETs (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 872; C. **1913**. I. 1655) anschließen und im Original nachzusehen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 125—28. [12/1.*].) MEYER.

Julius Stieglitz, *Katalyse auf Grund von Arbeiten mit Imidoestern: Ein Beitrag zu dem Problem der Verseifung und Veresterung.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1687; C. **1913**. I. 1176 und frühere Arbeiten.) Es wird gezeigt, daß die Amidinbildung das Ergebnis der Wrkg. von Ammoniak oder einem Amin auf das Imidoesterion ist, und daß es nicht das Prod. der Wrkg. von Ammoniakionen oder

Salzionen auf den freien Imidoester ist. Und im Verband damit ergibt sich dann auch, daß wir es bei der Verseifung der Ester oder der Veresterung der organischen SS. zu tun haben mit der Wrkg. eines Hydroxyds, W. oder A. (entsprechend einem Amin) auf das Oxoniumion des Esters oder der organischen S. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1774—79. November [16/5.] 1913. Chicago. Kent Chem. Lab. of the Univ.) LEIMBACH.

E. Abel, *Katalytische Studien. V. Inaktivierung eines nichtkolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. I.* (Forts. von Monatshefte f. Chemie **34**. 821; C. **1913**. II. 1114.) Die *$Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkatalyse der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion* läßt sich durch Temperatursteigerung inaktivieren. Der Vorgang zeigt eine (wenn auch vielleicht nur äußerliche) Analogie zu dem Verhalten von Fermenten und Enzymen. Die Inaktivierung besteht in einer Art „irreversiblen Koagulation" des molekular-(ion-)dispersen Katalysators. Die Katalyse hängt ab von der Vorgeschichte des Systems, zeigt infolge Übereinanderlagerung des geschwindigkeitsvergrößernden und des geschwindigkeitsverzögernden Einflusses der Temperaturerhöhung ein Temperaturoptimum, ferner Alterungserscheinungen. Die katalytische Zwischenrk. verläuft nur in der Kälte homogen, während sie in der Hitze infolge B. von Cu_2S heterogen wird. Je nach der Höhe oder der Dauer der Erhitzung wird der Katalysator ganz oder nur teilweise zerstört. Bei 25° ist die Lebensdauer des Katalysators praktisch unbegrenzt. Die Inaktivierung ist an die Ggw. von Thiosulfat geknüpft. Ausschluß oder Zurückdrängung von $H^{\cdot}$-Ionen wirkt auf den Katalysator schützend. Auch bei Ggw. von S. u. selbst bei Siedetemp. schreitet die Inaktivierung verhältnismäßig langsam vor. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1349—60. 3/11. [24/4.*] 1913.) GROSCHUFF.

E. Abel, *Katalytische Studien. VI. Inaktivierung eines nicht kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. II.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. untersucht die *Katalyse der H_2O_2-$Na_2S_2O_3$-Reaktion durch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen bei 25°*. Auch bei Ggw. von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen führt die Rk. ausschließlich zum Tetrathionat. Die katalysierte Rk. ist in bezug auf H_2O_2 erster, in bezug auf $Na_2S_2O_3$ kleiner als erster aber größer als nullter Ordnung. Die Beschleunigung ist der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration proportional. Von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ist die Beschleunigung nicht abhängig. Die Geschwindigkeitsgleichung [Zeit in Minuten, Konzentration von H_2O_2 und Thiosulfat in Äquivatenten ($^1/_2 H_2O_2$), ($Na_2S_2O_3$), die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration in g-Atome Cu im l] ist bei 25°:

$$-d[H_2O_2]/dt = [H_2O_2]\{1{,}53[Na_2S_2O_3] + 1\cdot 10^3[Cu^{\cdot\cdot}]\}.$$

Der durch Integration dieser Differentialgleichung berechnete Reaktionsverlauf stimmt mit dem experimentell gefundenen bei weiter Variation der Versuchsbedingungen gut überein. Der Mechanismus der Katalyse besteht in einer der unkatalysierten Rk. parallel geschalteten Reaktionenfolge, deren geschwindigkeitsbestimmende Stufe die durch H_2O_2 bewirkte Oxydation des von Thiosulfat unmeßbar schnell durch Reduktion gebildeten Cuprosalzes zu Cuprisalz ist. Bei gleichzeitigem Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und J'-Ionen wirken beide Katalysatoren streng additiv. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1361—91. 3/11. [24/4.*] 1913.) GROSCHUFF.

M. Schreiber, *Zur experimentellen Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen.* Zur Best. der Schallgeschwindigkeit werden vertikale Resonanzröhren durch eine Stimmgabel erregt. Bei Gasen, welche schwerer als Luft sind, benutzt man einen stehenden Glaszylinder, in den das Gas von oben eingeleitet wird; die Länge der Gassäule wird durch ein Niveaugefäß eingestellt. Für leichtere Gase

verwendet man einen ausziehbaren, oben geschlossenen Zylinder, der von unten gefüllt u. erregt wird; durch Ausziehen oder Verkürzen des Rohres ermittelt man die Länge der Säule. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27**. 34—36. Januar. Neuwied.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

J. Stark, *Ultraviolette Emissionsbanden des ein-, zwei- und dreiatomigen Sauerstoffmoleküls.* Nach der Theorie des Vf. ist die Änderung des Valenzfeldes einer chemischen Bindung notwendig mit einer spektralen Verschiebung seines Bandenspektrums verknüpft. Diese Theorie läßt sich erfolgreich an den Bandenspektren der O-, O_2- und O_3-Moleküle prüfen. Das Bandenspektrum der einatomigen Sauerstoffmoleküle ist nach STEUBING (Ann. der Physik [4] **39**. 1408) mit den sog. ultravioletten Wasserdampfbanden identisch. Sie kommen ferner zur Emmission in reinem Sauerstoff, im Glimmstrom bei großer spez. Leistung in der positiven Säure, sowie in solchen Sauerstoffverbindungen, welche in ein bei niedriger Temperatur beständiges Molekül u. in O-Atome dissoziieren können. Das O_3-Molekül emittiert Banden bis zur Wellenlänge 210 $\mu\mu$, das O_2-Molekül von 200—185 $\mu\mu$, und das O-Atom von 340—230 $\mu\mu$. (Ann. der Physik [4] **43**. 319—36. 23/1. 1914 [17/11. 1913]. Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

A. R. Colley, *Zur Abhandlung des Hrn. Rukop: „Messungen im elektromagnetischen Spektrum des Wassers mit wenig gedämpften, durch Stoßerregung hervorgebrachten Schwingungen von 65—20 cm Wellenlänge“.* Die von RUKOP (Ann. der Physik [4] **42**. 489; C. **1913**. II. 1914) erhobenen Einwände gegen die vom Vf. früher benutzte Methode (Physikal. Ztschr. **10**. 471; C. **1909**. II. 499) sind unberechtigt. (Ann. der Physik [4] **43**. 309—18. 23/1. 1914 [28/11. 1913]. Warschau. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

J. A. Mc Clelland und **H. Kennedy**, *Die großen Ionen in der Atmosphäre.* Vff. bestimmten die Beweglichkeit der von LANGEVIN entdeckten *großen Ionen* der Atmosphäre zu $^1/_{3100}$ cm/Sek. (genaue Beschreibung des App. im Original). Diese Beweglichkeit ist für alle großen Ionen der Luft annähernd die gleiche. Es ergaben sich keinerlei Hinweise auf die Existenz von Ionen mit einer Beweglichkeit von $^1/_{100}$ cm/Sek. Die Ermittlung von N, der Zahl der großen Ionen pro ccm Luft, führte zu Werten, die zwischen 3700 und 60000 liegen (Mittelwert 16000). Bei trockenem und warmem Wetter ist N klein (5000—10000), bei feuchtem u. nebeligem Wetter groß (bei Regen wurde z. B. N = 60000 gefunden). Die Verss. über die Reproduktion großer Ionen in Luft, aus der vorher diese Ionen entfernt waren, sind im Original einzusehen. (Le Radium **10**. 392—400. Dez. [15/12.] 1913. Dublin. Univ. Coll.) BUGGE.

A. H. W. Aten, *Über eine dritte Schwefelmolekülart.* (3. Mitteilung; vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 442; C. **1913**. II. 653.) Die Löslichkeitsbeststt. in Toluol gestatten nicht, den S_π-Gehalt des Schwefels zu bestimmen. Die bei diesen Beststt. beobachtete Erscheinung, daß S_π, wenn einmal gelöst, sich nicht oder sehr langsam wieder abscheidet, führt jedoch zu einem genaueren Verf. zur *Best. der vorhandenen Menge S_π.* Wenn man eine gewisse Menge Schwefel, welcher S_λ, S_μ u. S_π enthält, mit einem Überschusse von CS_2 zusammenbringt, so wird aller S_λ und S_π sich lösen, S_μ zurückbleiben, wodurch der S_μ-Gehalt bekannt wird. Die Lsg.

enthält S_λ u. S_π und wird bei Abkühlung S_λ absetzen, während S_π in Lsg. bleibt. Der totale Schwefelgehalt dieser bei einer gegebenen Temp. an S_λ gesättigten Lsg. ist eine Funktion der anwesenden Menge S_π. Ist diese Funktion bekannt, so läßt sich aus dem gefundenen Totalschwefelgehalt der S_π-Gehalt berechnen. Der Vf. erläutert dies des Näheren. — War die angewandte Menge Schwefel a, die Menge CS_2 b, der Totalschwefelgehalt c, welchem ein S_π-Gehalt der Lsg. d entspricht, so enthielt der Schwefel $100 \cdot \frac{b \cdot d}{(100 - c)\, a}$ % S_π. — Die Anwendbarkeit dieser Methode beruht darauf, daß aller in dem Schwefel enthaltene S_π in Lsg. geht u. sich beim Abkühlen nicht wieder abscheidet. Es wurde deshalb versucht, ob der gefundene S_π-Gehalt tatsächlich von der relativen Menge $S : CS_2$ unabhängig ist. Dies wurde einigermaßen zutreffend gefunden.

Zur Prüfung der *Umwandlung* $S_\pi \longrightarrow S_\mu$ wurde Schwefel auf 130° erwärmt, mit SO_2 behandelt und schnell in W. gekühlt. Dann wurde der S_π- und S_μ-Gehalt nach gewissen Zeitintervallen bestimmt. Der S_π-Gehalt nimmt ziemlich schnell ab, während der S_μ-Gehalt zunimmt; später nimmt auch die Menge S_μ ab. Um vergleichbare Werte zu erhalten, ist es daher erforderlich, den Schwefel stets nach einer bestimmten (möglichst kurzen) Zeit nach der Darst. zu untersuchen. Hieraus ergibt sich, daß S_π sich in S_μ umwandelt, was jedoch nicht ausschließt, daß auch ein Teil des S_π sich in S_λ umwandelt. Zu gleicher Zeit wird S_μ sich in S_λ transformieren. — Dann wurden die *relativen Mengen* S_μ, S_π *und* S_λ *bestimmt, welche sich beim Erhitzen des Schwefels auf verschiedene Tempp. bilden.* Bei niedriger Temp., als der Schwefel dünnfl. war, wurde bei der Versuchstemp. während ½ Stde. NH_3 eingeleitet. Dann wurde dasselbe durch Luft verdrängt und schließlich SO_2 eingeleitet. Dies geschah, um durch NH_3 die Gleichgewichtseinstellung $S_\mu \rightleftharpoons S_\lambda$ herbeizuführen u. durch SO_2 der Gleichgewichtsverschiebung bei Abkühlung möglichst vorzubeugen.

Einfluß verschiedener Katalysatoren auf das Gleichgewicht $S_\mu \rightleftharpoons S_\pi \rightleftharpoons S_\lambda$. Es wird der Einfluß von SO_2, NH_3 und Jod geprüft. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei Anwesenheit von NH_3 bei der Abkühlung stark, so daß nur eine geringe Menge S_π übrig bleibt. Das Mengenverhältnis $S_\pi : S_\mu$ ist ganz anders als bei dem mit SO_2 behandelten Schwefel. Die Umwandlung von S_π durch NH_3 wird viel stärker beschleunigt als die Umwandlung von S_μ. Durch Zusatz von Jod nimmt die Menge S_μ zu, die Menge S_π dagegen ab, wenigstens bei niedriger Temp.; oberhalb 160° ist der S_π-Gehalt mit u. ohne Jodzusatz nahezu gleich. Die Form der Kurven für Schwefel mit SO_2 u. für solchen mit Jod ist vollkommen ähnlich. Die Geschwindigkeit der Umwandlung $S_\pi \longrightarrow S_\mu$ ist bei Anwesenheit von Jod etwa ebensogroß als ohne dieses.

Der hier als eine besondere Schwefelart betrachtete Körper, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er sich im erhitzten und schnell gekühlten Schwefel vorfindet und beim Aufbewahren des Schwefels in S_μ verwandelt, wird von Smith u. Holmes (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **42**. 468; **54**. 257; C. **1903**. I. 274; **1906**. I. 635) als eine Form von S_μ betrachtet. Der Vf. vergleicht seine Resultate mit denjenigen von Smith und Holmes. Es ist außer Zweifel, daß der harte und der weiche S_μ von Smith und Holmes verschiedene Zustände dieses Körpers darstellen; es wird dann aber nicht zulässig sein, beide Zustände als amorph zu bezeichnen. Es bleibt keine andere Wahl, als anzunehmen, daß entweder der weiche und der amorphe S_μ eine verschiedene molekulare Beschaffenheit haben, d. h. daß eine dieser Phasen nicht aus S_μ, sondern aus anderen Molekülen besteht, oder daß nicht beide amorph sind, sondern daß der weiche S_μ fl. (oder amorph)

ist, der harte S_μ aber krystallinisch ist. Diese Annahmen werden besprochen, u. die Auffassung, daß harter S_μ krystallisiert sein könne, geprüft. Dazu wurde nun die totale *Kontraktion* u. die *Kontraktionsgeschwindigkeit ermittelt von Schwefel*, welcher auf 445, 225, 180 u. 121° erwärmt worden war. Die Kurven zeigen, daß bei 225° die Volumabnahme anfangs schneller geht als bei 445°, bei 180 u. 121° wird dieselbe noch schneller verlaufen. Weiter zeigt die Kurve für 121°, daß auch der Schwefel, der nur etwas oberhalb seines F. erhitzt worden ist, nicht sofort vollständig krystallisiert. Bei der Umwandlung des weichen Schwefels in harten wird eine sehr merkliche Menge Wärme frei. Diese Wärmeentw. könnte man außer einer Krystallisation von S_μ auch einer Umwandlung von S_π in S_μ zuschreiben.

Es werden nun Verss. zur Deutung der beobachteten Erscheinungen ohne Zuhilfenahme einer dritten Molekülart gemacht und dann weitere Stützen für die Annahme einer dritten Molekülart beigebracht. Früher ist gezeigt worden, daß S_μ in S_2Cl_2 eine geringe Löslichkeit hat, u. daß derselbe sich aus diesen Lsgg. ohne merkliche Verzögerungen abscheidet. Daraus geht hervor, daß die Lsgg. in S_2Cl_2 keine große Menge S_μ enthalten können. Ganz abgesehen von der Ausscheidungsgeschwindigkeit von S_μ kann man aber den Verss. mit Chlorschwefel ein Argument für die Anwesenheit einer dritten Molekülart entnehmen, wenn bewiesen wird, daß die *Löslichkeit von S_μ in S_2Cl_2* gering ist. Diese Löslichkeit ist kleiner als 0,04% gefunden worden. Es kann die in der ersten Abhandlung ermittelte Gleichgewichtskurve sich nicht auf das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ beziehen, sondern auf das Gleichgewicht von S_λ mit einer dritten Schwefelmolekülart.

In der zweiten Abhandlung sind einige Verss. beschrieben worden über die Ausscheidung von S_μ durch Belichtung aus Lsgg. von S_λ und S_π. Diese Beobachtungen wurden jetzt etwas erweitert mit Verss. in CS_2 u. in Toluol. Ähnliche Verss. wurden mit Lsgg. von S_λ u. $S_\lambda + S_\pi$ in Toluol ausgeführt. Die Lsgg. verhalten sich bei der Belichtung vollkommen gleich. Wären nun diese Lsgg. von S_π übersättigte Lsgg. von S_μ, so würde man aus diesen eine schnellere und stärkere Ausscheidung von S_μ erwarten, als aus Lsgg. von S_λ. Andererseits zeigen die Verss., daß S_μ in CS_2 und Toluol tatsächlich swl. ist.

Das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\pi$ in Lösungen von CS_2. Es wurde die Erwärmung länger fortgesetzt als früher, wobei sich zeigte, daß in CS_2 tatsächlich eine Umwandlung stattfindet. — Wurde S_μ mit CS_2 extrahiert u. die erhaltene Lsg. nach verschiedenen Zeiten auf ihren Gehalt an S_λ und S_μ untersucht, so zeigte sich schon bald durch gelbe Farbe, daß die erhaltenen Lsgg. S_π enthielten; diese Mengen wurden nach der oben angegebenen Analysenmethode bestimmt. Man findet also beim Extrahieren stets eine geringe Menge S_λ und S_μ. Diese Verss. zeigen, daß S_μ sich in CS_2 löst, zum Teil als S_λ, zum Teil als S_π; die Lösungen zeigen die charakteristische gelbe Farbe der S_μ-Lsgg., und es scheidet sich kein S_μ aus. Es wird nun die B. des S_λ aus S_μ diskutiert u. Verss., welche zugunsten der Auffassung sprechen, daß S_π gelöster S_μ ist, ausgeführt.

Beziehung zu den Eigenschaften des flüssigen Schwefels. Es werden die Eigenschaften des fl. Schwefels besprochen unter der Annahme, daß nur zwei oder auch, daß drei verschiedene Molekülsorten darin anwesend sind. Herangezogen werden Farbe, Ausdehnungskoeffizient und besonders die Viscosität. Mit Hilfe der Annahme einer dritten Schwefelform wird die Deutung der Krystallisationsdauer als Funktion der Temperatur leichter.

Über den Gehalt an S_μ und S_π im festen Schwefel. Es wird über einige Verss. berichtet, welche bezweckten, festzustellen, welche Mengen S_μ u. S_π im rhombischen, bezw. monoklinen Schwefel enthalten sind, welcher auf ver-

schiedene Weisen hergestellt wurde. Dazu wurde einerseits Schwefel geschmolzen, mit NH_3 oder SO_2 behandelt und, nachdem derselbe krystallisiert war, eine Zeitlang auf eine gegebene Temp. erwärmt. Andererseits wurde aus CS_2 umkrystallisierter S in einer NH_3- oder SO_2-Atmosphäre während der gleichen Zeit auf die gleiche Temp. erwärmt. Dann wurde der Schwefel in der oben angegebenen Weise auf seinen S_μ- und S_π-Gehalt untersucht. Es zeigt sich, daß in Schwefel, der geschmolzen worden ist (bei 135—150°), auch nach 15-tägigem Aufbewahren bei 100° noch eine geringe Menge S_π anwesend ist, was sich auch durch die schwachgelbe Farbe der Lsgg. bei —80° kundgibt. Die Menge S_μ ist meistens verschwindend klein. Dagegen bildet sich im krystallisierten Schwefel unter den gleichen Umständen weder S_π, noch S_μ in nachweisbarer Menge. Es hat sich nach 15-tägigem Erwärmen auf 100° noch kein Gleichgewicht: $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu \rightleftharpoons S_\pi$ im festen Schwefel hergestellt. Diese Ergebnisse sind im Widerspruch zu einer Angabe von KRUYT (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 549; C. **1909**. I. 127). (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 1—37. 16/12. [24/8.] 1913. Chem. Lab. Univ. Amsterdam.) BLOCH.

G. O. Oberhelman und **P. E. Browning**, *Über die Darstellung von telluriger Säure und ein Kupferammoniumtellurit.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 20—22. 10/1. 1914. [3/9. 1913.] Kent Chem. Lab. YALE-Univ. New Haven U. S. A. — C. **1913**. II. 1915.) BLOCH.

O. Serpek, *Die anorganischen Synthesen des Ammoniaks.* (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 41—48. — C. **1914**. I. 108.) JUNG.

Erich Tiede und **Emil Domcke**, *Zur Frage des aktiven Stickstoffs. III.* Es wurde nun aus Bombenstickstoff mittels heißen Kupfers der Sauerstoffrest soweit wie möglich zu entfernen u. auf diesem Wege das aus den Azidverss. abgeleitete Resultat (vgl. S. 332) zu bestätigen gesucht. Dazu wurde eine im Original beschriebene Versuchsanordnung gebraucht, in der es gelang, in stets reproduzierbarer Weise mittels erhitzten Kupfers Stickstoff in hohem Maße sauerstoffrei zu machen. Es wurde festgestellt, daß für bestimmte Drucke in einem bestimmten Temperaturintervall den Dissoziationsverhältnissen des Kupferoxyds entsprechend durch Absorption der Sauerstoffspuren das gelbe Nachleuchten beseitigt und durch Zumischung von Sauerstoff wieder hervorgerufen werden kann. — An einigen Beispielen (Jod, Schwefel, Natrium, Thalliumchlorid) wurde gezeigt, daß gewisse von STRUTT einer chemisch aktiven Stickstoffmodifikation zugeschriebene Erscheinungen bei Verwendung reinen Stickstoffs ausbleiben, beim Zumischen von Sauerstoff durch den dann leuchtenden Stickstoff aber hervorgerufen werden. — Aktivierter Sauerstoff allein bewirkte analoge Erscheinungen.

Die Vff. präzisieren ihre Stellung nun dahin, daß sie in erster Linie in direktem Widerspruch zu STRUTT u. den Autoren, welche seine Verss. bestätigen zu können glaubten, es durch ihre Verss. für völlig sichergestellt erachten, daß bei fortschreitender Reinigung des Stickstoffs, insbesondere von Sauerstoff, das gelbe Nachleuchten abnimmt u. schließlich verschwindet. Es ist also wenig wahrscheinlich, daß sich nach der STRUTTschen Methode eine chemisch-aktive Modifikation des Gases bildet. Die Frage, ob es überhaupt aktiven Stickstoff gibt, wollen die Vff. nicht erörtern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 420—25. 7/2. [24/1.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

R. Goubau, *Über den Schmelzpunkt des Arsens.* Die unter Benutzung von Quarzgefäßen ausgeführten Beststs. ergaben als F. des frisch sublimierten As 817°.

Lange vor dem F. besitzt das As bereits einen starken Dampfdruck. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 121—22. [12/1.*].) DÜSTERBEHN.

Pierre Jolibois, *Zur Abhandlung von R. Goubau über den Schmelzpunkt des Arsens.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1767; C. **1911**. II. 348, und vorst. Ref.) Prioritätsansprüche des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 184—85. [19/1.*].) DÜSTERBEHN.

James B. Firth, *Die Sorption von Wasserstoff durch Holzkohle bei Temperaturen der flüssigen Luft.* Über die Art der Sorption des Wasserstoffs durch Holzkohle bei tiefen Tempp. ist noch wenig Genaues bekannt. Man kann annehmen, daß sich der Wasserstoff zuerst auf der Oberfläche der Holzkohle verdichtet (Adsorption), und daß dann eine langsame Diffusion in das Innere unter B. einer festen Lsg. beginnt (Absorption). Dieser letztere Vorgang braucht beim Wasserstoff viele Stunden, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

Es sollte die Beziehung zwischen dem Druck und der nach bestimmten Zeiträumen „sorbierten" Gasmenge bestimmt werden, um festzustellen, ob die Sorption des Wasserstoffs bei den Tempp. der fl. Luft eine ein- oder zweifache Erscheinung ist. Zur Verwendung gelangte Holzkohle, die aus der Schale und aus dem Fleische der Cocosnuß gewonnen worden war. Gewogene Mengen dieser Kohle wurden in einem Quarzkölbchen bei dunkler Rotglut im Vakuum erhitzt, mit dem Kölbchen in fl. Luft getaucht und dann mit einem Glasballon in Verbindung gesetzt, der mit reinem Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt war. An einem Manometer konnte dabei die Druckabnahme verfolgt werden. Es ergab sich, daß der größte Teil des sorbierten H_2 von der Holzkohle fast augenblicklich aufgenommen wird, während eine weitere Sorption sehr langsam während eines beträchtlichen Zeitraumes stattfindet. Umgekehrt kann auch der größte Teil des sorbierten Wasserstoffs durch plötzliche Druckerniedrigung leicht entfernt werden, während der Rest verhältnismäßig fest sitzt.

In einer Reihe von weiteren Verss. wurde der Wasserstoff bei der Temp. der fl. Luft während verschieden langer Zeiträume mit der Holzkohle in Berührung gelassen. Dann erfolgte die Best. der Gleichgewichtsdrucke p für verschiedene Konzentrationen c des H_2 in der Kohle. Es ergab sich, daß sich auf die Ergebnisse die Exponentialformel $kc = \sqrt[n]{p}$ anwenden läßt, und zwar ist $n = 4$.

Die aus der Schale der Cocosnuß hergestellte Holzkohle ist, Volumen mit Volumen verglichen, viel wirksamer als die aus dem Fleisch der Cocosnuß gewonnene Kohle; aber das Sorptionsvermögen der beiden Kohlensorten ist sehr ähnlich, wenn Gewicht mit Gewicht verglichen wird. Die Sorption des Wasserstoffs durch Holzkohle ist zweifacher Natur: 1. Adsorption, die sich in einigen Minuten vollzieht, und 2. Absorption (feste Lsg.), die viele Stunden braucht, um das Gleichgewicht zu erreichen. Die in 1 g Holzkohle nach 12 Stdn. bei Atmosphärendruck und der Temp. der fl. Luft gel. H_2-Menge beträgt annähernd 15 ccm. Diese Menge ist indessen nicht konstant, ausgenommen für eine besondere Holzkohlenprobe. Alle Formen von Holzkohle enthalten sowohl krystallinische, als auch amorphe Kohle, und die Aktivität einer jeden besonderen Holzkohle hängt hauptsächlich von dem Prozentgehalt an amorphem Kohlenstoff ab. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 294—308. 20/1. 1914. [23/9. 1913.] Chem. Abt. d. Univ. Manchester.) MEYER.

Vera Schumow-Deleano, *Über Schmelzversuche an Kalk- und Magnesiasilicaten.* Vf. berichtet über folgende Versuchsreihen: 1. ($MgSiO_3$ + 10% $FeSiO_3$) (Bronzit)

— ($CaAl_2Si_2O_8$) (Anorthit), 2. (Mg_2SiO_4) (Forsterit) — ($CaSiO_3$) (α-Wollastonit), 3. ($MgSiO_4$) (Forsterit) — (Ca_2SiO_4) (Kalkolivin), 4. (Ca_2SiO_4) (Kalkolivin) — ($MgSiO_3$) (Enstatit), 5. (Mg_2SiO_4) — ($MgSiO_3$). Die Verss. wurden im elektrischen Kohleofen ausgeführt, wobei höchstens an den Tiegelrändern Reduktion zu metallischem Fe eintrat. Mit dem optischen Pyrometer von HOLBORN u. KURLBAUM wurden die Bildungstempp. der chemischen Mischungen ermittelt und stets 50—60° niedriger gefunden als die FF. der aus ihnen erhaltenen Krystallisationsprodd. Bezüglich der Differenzen zwischen dem optischen Pyrometer u. dem geeichten Thermoelement ergab sich, daß 1430° des letzteren 1370° des ersteren, 1475° des letzteren 1440° des ersteren entspricht, und daß bei höheren Tempp. die Differenz bis auf 10° herabsinkt. Die Abweichungen mögen darin begründet sein, daß die optisch anvisierte Oberfläche sich früher zu verändern beginnt, als das mit dem Thermoelement gemessene Innere, u. daß die von der Oberfläche aufsteigenden Dämpfe die Temperaturangaben beeinflussen. Die Kontrollverss. wurden im Platinschälchen vorgenommen, weil Rkk. der SiO_2 des Quarzschälchens die FF. herabgedrückt haben könnten. Alle Verss. wurden im Fourquignonofen wiederholt, weil bei den Synthesen im Kohleofen starke Differenzierung u. auch Spinellbildung beobachtet wurde. Die erhaltenen Prodd. wurden in Dünnschliffpräparaten untersucht. Für *Bronzit* wurde F. zwischen 1370 u. 1400° gefunden, bei *Chrysolith* lag er sicher über 1550°. Zwischen reinstem *Olivin* (Chrysolith) von Ceylon und Bronzit von Kraubat ließ sich ein ausgesprochenes Eutektikum nicht nachweisen. In allen Schliffen war neben Enstatit Olivin zur Ausscheidung gekommen, auch Magneteisen hatte sich gebildet.

Als Schlußergebnisse werden folgende hervorgehoben: In der Reihe Kalkolivin-Magnesiaolivin zerfielen alle Schmelzen von einem Kalkorthosilicat von 70 Mol.-% an. — In der Reihe Kalkolivin-Enstatit zerfielen alle Gemenge mit über 40 Mol.-% Kalkorthosilicat. — In den Reihen Magnesiaolivin-α-Kalksilicat u. Magnesiaolivin-Enstatit war ein Zerrieseln der Schmelzprodd. nicht zu beobachten. Der Zerfall trat nur ein, wo sich die α-Ca_2SiO_4-Form in die β-Form umwandeln konnte. Berechnet man die Mol.-% CaO, MgO und SiO_2 der beiden Grenzmischungen a $70\,Ca_2SiO_4$ — $30\,Mg_2SiO_4$ und b $50\,Ca_2SiO_4$ — $50\,MgSiO_3$, so erhält man CaO bei a 48, b 41, MgO bei a 14, b 15, SiO_2 bei a 37, b 44. Bei allen Gemengen von CaO, MgO u. SiO_2 mit mindestens 40 Mol.-% CaO verursacht die polymorphe Umwandlung der Kalksilicatphase gänzliche Zerstörung der Schmelzprodd. Die Mol.-%-Rechnung ergibt die chemische Übereinstimmung der Grenzmischungen a und b. — Zum Diagramm BAURS (Cosmografia chimica, Mailand 1908) ist folgendes zu bemerken: Der nach VOGT angegebene F. des natürlichen Olivins 1450° müßte auf über 1655° erhöht werden, er scheidet sich aus seiner reinen Schmelze nie homogen aus, sondern neben viel Forsterit bildet sich jedesmal Periklas und Enstatit ($Mg_2SiO_4 = MgO + MgSiO_3$). Bei der Abkühlung zerfällt also das Prod. Das etwaige Eutektikum zwischen Olivin u. Enstatit liegt nicht bei 60 Olivin, sondern mehr bei der Enstatitkomponente. Bei zu Enstatit u. Olivin erstarrenden Kunstprodd. sinkt die Kurve allmählich nach dem F. des Enstatits hin. Da auch der natürliche reine Olivin erst über 1550° schmilzt, so wird auch bei den natürlichen Mineralien das Eutektikum gegen den Enstatit hin zu verschieben sein. Da F. für $MgSiO_3$ fälschlich höher als für Mg_2SiO_4 genommen wurde, während in der Dreiecksprojektion F. für $CaSiO_3$ weit unter F. der Ca_2SiO_4-Komponente zu liegen kommt, sind in dem Diagramm weitere Ungenauigkeiten vorhanden. Auch die Punkte für Eutektika zwischen CaO, MgO u. SiO_2 sind nicht experimentell bestätigt worden. Auf Grund der experimentell entwickelten Daten stehen zu einer Dreiecksprojektion der künstlichen Minerale u. ihrer Eutektika im Innern folgende Punkte zur Verfügung, wenn SiO_2, CaO u. MgO in den Ecken stehen (die in die

erste Klammer gesetzten Zahlen bedeuten nacheinander die Mol.-% für MgO, CaO u. SiO_2): 1. $28 MgSiO_3 \cdot 72 CaSiO_3$ (36, 10, 54) (1347°) [R. MARC], 2. $20 Mg_2SiO_4 \cdot 80 CaSiO_3$ (14, 37, 49) (1310°), 3. $68 MgSiO_3 \cdot 32 CaSiO_3$ (27, 17, 56) (1375°) [R. MARC], 4. $80 MgSiO_3 \cdot 20 Ca_2SiO_4$ (28, 20, 53) (1300°), 5. Monticellit (1465°), 6. synthetischer Diopsid (1345°), 7. VOGTs Eutektikum Diopsid-Olivin-Ackermannit (27, 30,5, 42,5) (1000°), 8. $20 Ca_2SiO_4 \cdot 80 Mg_2SiO_4$ (43, 15, 42) (1400°). Bei den Punkten 1—4 ergibt sich gute Übereinstimmung mit von ALLEN u. WHITE festgestellten eutektischen Gemischen. Um die Punkte 1 und 3 konzentriert sich eine Anzahl von 3-Stoffmischungen mit tiefer Erstarrungstemp., die nach der üblichen graphischen Methode an der Spitze einer verkehrten Pyramide liegen. Eine von diesen Mischungen muß ihre graphische Position an der Spitze der Pyramide selbst haben. 2 weitere ternäre eutektische Punkte lassen sich noch den Berechnungen VOGTs entnehmen. Auf der Dreiecksseite SiO_2-CaO liegen die Punkte $CaO \cdot SiO_2$ (1460°), $4 CaO \cdot 3 SiO_2$ (1500°), $2 CaO \cdot SiO_2$ (>1700°) und auf der Dreiecksseite SiO_2-MgO liegen $4 MgO \cdot 3 SiO_2$, $MgO \cdot SiO_2$ (1480°), $2 MgO \cdot SiO_2$ (>1655°). (Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 401—30. 3/2. Wien.) ETZOLD.

Irving Langmuir, *Bemerkung über die Bildungswärme des Wasserstoffs aus Wasserstoffatomen.* BOHR berechnet (vgl. Philos. Magazine [6] **26**. 857; C. **1913**. II. 2018) die Bildungswärme der *Wasserstoff*moleküle aus den Atomen zu 60000 Calorien pro g-Mol. Er weist darauf hin, daß dieser Wert bedeutend kleiner ist als der von LANGMUIR experimentell gefundene (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 860; C. **1912**. II. 1000). Nach neueren, in ähnlicher Weise wie früher ausgeführten Verss., bei denen der Wärmeverlust von elektrisch geheizten Wolframdrähten in Wasserstoff bestimmt wurde, ergab sich die Bildungswärme des Wasserstoffs zu ca. 76000 Calorien (früher gefundener Wert: 130000 Calorien). (Philos. Magazine [6] **27**. 188—89. Jan. Schenectady N.Y. General Electric Co.) BUGGE.

Paul Pascal, *Die magnetischen Eigenschaften der Alkalimetalle in ihren Verbindungen.* Die Unters. der anorganischen und organischen Ester hat bereits früher erkennen lassen, welchen Anteil die Säureradikale an dem Gesamtwert der mol. Magnetisierungskoeffizienten der Ester besitzen. So wurden gefunden: $F = -6{,}3 \cdot 10^{-6}$, $Cl = -20{,}1 \cdot 10^{-6}$, $Br = -30{,}6 \cdot 10^{-6}$, $J = -44{,}6 \cdot 10^{-6}$, $SO_4 = -33{,}6 \cdot 10^{-6}$, $NO_3 = -14{,}2 \cdot 10^{-6}$, $H_2PO_4 = -41{,}05 \cdot 10^{-6}$, $PO_4 = -35{,}05 \cdot 10^{-6}$, $CO_3 = -22{,}2 \cdot 10^{-6}$. Die Best. der mol. Magnetisierungskoeffizienten der Alkalisalze lieferte dann durch Differenz den atomistischen Magnetisierungskoeffizienten des betreffenden Alkalimetalles. Gefunden wurden im Mittel für *Lithium* 4,24, für *Natrium* 9,2, für *Kalium* 18,5, für *Rubidium* 27,2, für *Caesium* 41,0. An diese Werte knüpft Vf. einige theoretische Betrachtungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 37—39. [5/1.*].) DÜSTERBEHN.

José Rodriguez Mourelo, *Über die Phototropie anorganischer Systeme.* Nach Ansicht des Vfs. ist die reversible Phototropie eine Erscheinung von der Art der Fluorescenz. — Die weiße Farbe des *Calciumsulfids* wird wohl definiert rosafarben und dann violettstichig, wenn man es dem direkten und intensiven Tageslicht mit oder ohne Insolation aussetzt. Die Erscheinung zeigt sich nach wenigen Augenblicken. Das Sulfid bekommt seine ursprüngliche Farbe im diffusen Licht wieder. (Ausführlicheres darüber siehe Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **25**. 15; C. **1908**. I. 1522.) Bei bestimmten Temperaturgrenzen verschwinden Phototropie u. Phosphorescenz; die Phototropie ist die überdauernde. Verdünnung, z. B. mit Strontiumsulfid, scheint keinen Einfluß auf die Phototropie zu haben; es lassen sich aber

Sulfide mit verschiedener phototroper Intensität erhalten. In allen phototropen Proben von Calciumsulfid wurden Spuren von *Mangan* gefunden, welches zugleich eine phosphorogene und phototrope Rolle zu spielen scheint. — Es gibt also anorganische Systeme mit reversibler und dauernder Phototropie, welche, wie die Phosphorescenz, durch violette Strahlen erregt und durch rote Strahlen zum Verschwinden gebracht wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 122—25. [12/1.*].)
BLOCH.

C. W. Kanolt, *Die Schmelzpunkte einiger refraktärer Oxyde.* Ausführlichere Mitteilung gleichen Inhalts als S. 223 referiert. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 1—19. 20/1. [19/9. 1913.] Bureau of Standards. Washington.) BLOCH.

Clément Berger, *Eigenschaften und Anwendungen des amalgamierten Aluminiums.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 717; C. **1913**. II. 2032.) Vf. erörtert die sich aus eigenen und fremden Arbeiten ergebenden Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten des amalgamierten Al. Zu erwähnen ist noch, daß sich das amalgamierte Al auch gut zur Reduktion der Nitrate u. Nitrite zu NH_3 u. zur *Best. der Nitrate und Nitrite* im Sinne der Gleichung:

$$5KNO_3 + 10Al + 27KOH = 3NH_3 + 10Al(OK)_3 + 6H_2O + 6H$$

eignet. Man bringt gut amalgamiertes Aluminiumblech in die möglichst konz. Nitratlsg., verbindet den Kolben mit einem Kühler, läßt durch einen Tropftrichter überschüssige, nitrit- u. ammoniakfreie Natronlauge von 36° Bé. zufließen, destilliert bis fast zur Trockne, gibt wieder etwas W. in den Kolben, destilliert auch dieses über u. wiederholt diesen Prozeß noch zweimal. Das Destillat wird, wie üblich, in titrierter H_2SO_4 aufgefangen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **17**. 1—4. 18/1.) DÜSTERBEHN.

R. J. Strutt, *Über die Farbe der Zirkone und ihren radioaktiven Ursprung.* Die braune Varietät des *Zirkons* kommt entweder als gewöhnlicher opaker brauner Zirkon oder als durchsichtiger rotbrauner *Hyazinth* vor. Hyazinthe verlieren ihre rotbraune Farbe, wenn sie auf ca. 300° erhitzt werden. Da sie sich in festgewordener Lava vorfinden, entsteht die Frage, warum sie nicht durch die hohe Temp. des geschmolzenen Gesteins farblos geworden sind, bezw. auf welche Weise sie die Farbe wieder erlangt haben. Vf. beantwortet diese Frage, indem er die *Radioaktivität* der Zirkone zur Erklärung heranzieht: durch die langsame Einw. der α-Strahlen wird, wie Verss. gezeigt haben, der durch Erhitzen bewirkte Farbverlust wieder rückgängig gemacht. Ebenso läßt sich die Tatsache erklären, daß durchsichtige Zirkone thermoluminescieren; während im allgemeinen Krystalle, die Thermoluminescenz zeigen, diese Fähigkeit beim Erhitzen verlieren, wird durch Bestrahlung mit Radiumstrahlen die Eigenschaft der Thermoluminescenz wieder hergestellt. Schlüsse auf das Alter der Zirkone aus der Tiefe ihrer Färbung zu ziehen, ist nicht möglich, da ihre Farbe gesättigt ist. Opake braune Zirkone sind nicht thermoluminescierend; sie werden es auch nicht durch die Radiumbestrahlung, ebensowenig, wie sie durch mäßiges Erhitzen entfärbt werden. Wahrscheinlich entstehen Hyazinthe aus opaken Zirkonen durch die Einw. eines Bades von geschmolzenem Basalt. Experimentell ließ sich dies zum Teil folgendermaßen bestätigen: in Basalt, der in einem Pt-Tiegel geschmolzen war, wurden einige Zirkone 24 Stunden eingetaucht; sie waren nach dem Herausnehmen farblos, wenn auch nicht durchsichtig geworden, nahmen bei der Bestrahlung mit Radium die rötlichere Farbe des Hyazinths an und wurden wie diese thermoluminescierend.

(Proc. Royal Soc. London, Serie A, **89**. 405—7. 1/1. 1914. [27/11.* 1913.] South Kensington. Imp. Coll.) BUGGE.

Ed. Chauvenet, *Über zwei Verbindungen des Zirkoniumchlorids mit Pyridin.* Außer der bereits von MATTHEWS (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 815) beschriebenen Verb. $ZrCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ existiert noch eine weitere von der Zus.: $ZrCl_4 \cdot 4C_5H_5N$. $ZrCl_4$ ist in Pyridin ll.; bei 19° enthalten 100 ccm Lsg. ca. 21 g $ZrCl_4$. Bei langsamer, unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit durchgeführter Verdunstung der Lsg. scheiden sich prismatische, stark lichtbrechende Krystalle der letzteren Verb. ab, die sich schwer in reiner Form isolieren lassen, da sie bereits bei gewöhnlicher Temp. einen ziemlich starken Dissoziationsdruck besitzen. Die Verb. $ZrCl_4 \cdot 4C_5H_5N$ wird durch W. unter Abscheidung von Zirkonhydrat zers. Bei gewöhnlicher Temp. verliert die Verb. langsam, bei 50° oder im Vakuum bei 15° rasch 2 Mol. Pyridin; oberhalb 80° tritt vollständige Zers. ein. — Die Lösungswärme der Verb. $ZrCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ in n. HCl beträgt 18,7 Cal., diejenige der Verb. $ZrCl_4 \cdot 4C_5H_5N$ 19 Cal. Hieraus u. aus der Lösungswärme des $ZrCl_4$ (56,3 Cal.) u. des Pyridins (2,7 Cal.), sowie der Neutralisationswärme des Pyridins in HCl (5,5 Cal.) berechnet sich die Bindungswärme von 2 u. 4 Mol. Pyridin durch $ZrCl_4$ zu +54, bezw. +70 Cal. u. die Bindungswärme von 2 Mol. Pyridin durch die Verb. $ZrCl_4 \cdot 2C_5H_5N$ zu +16 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 128—30. [12/1.*].) DÜSTERBEHN.

R. de Forcrand, *Über Ferrosulfat und seine Hydrate.* 1. Heptahydrat. Man kann den gewöhnlichen *grünen Vitriol* reinigen, wenn man ihn pulvert und das Pulver zwischen porösem Papier abdrückt und diese Operationen mehrmals wiederholt. Das so erhaltene sehr feine Pulver hat genau die Zus. $FeSO_4 + 7H_2O$, ist absolut unveränderlich an der Luft u. läßt sich, in gewöhnlichen verschlossenen Flaschen aufbewahrt, zur Titration von Permanganatlsgg. verwenden; 0,4978 g entspricht 0,1 g Fe. Es ist also nur die anhaftende Mutterlauge, welche die Oxydierbarkeit des Eisenvitriols hervorruft. Lösungswärme —4,323 Cal. bei +13,5°. — Tetrahydrat; Lösungswärme +1,599 Cal. bei +13,5°. — Monohydrat; Lösungswärme +7,538 Cal. bei +13,5°. — Wasserfreies Ferrosulfat; zur vollständigen Entwässerung muß das Monohydrat im H-Strom bei 250° erhitzt werden, u. zwar für 4—5 g Substanz 20 Stdn. lang; dabei wird schwach basisches Salz gebildet; die mit ein wenig angesäuertem W. durchgeführte Best. der Lösungswärme ergab für +13,5° +14,901 Cal. Es ergibt sich: $FeSO_4$ fest + H_2O fl. = $FeSO_4$, H_2O fest +7,363 Cal. +5,933 Cal. für H_2O fest, +17,023 Cal. für H_2O gasförmig; $FeSO_4$, H_2O fest +3 H_2O fl. = $FeSO_4$, 4 H_2O fest +5,939 Cal. für H_2O fl. +1,980 Cal., für H_2O fest +0,550 Cal., für H_2O gasförmig +11,640 Cal.; $FeSO_4$, 4 H_2O fest + 3 H_2O fl. = $FeSO_4$, 7 H_2O fest +5,922 Cal. für H_2O fl. +1,974, für H_2O fest +0,544, für H_2O gasförmig +11,634 Cal. Nach der Beziehung $\frac{Q}{T} = 29{,}73$ für W. müßte der Kp. des Monohydrats bei 300°, der des Tetrahydrats bei 118,5°, der des Heptahydrats bei 118,3° liegen; daraus wird verständlich, warum das Monohydrat erst gegen 200°, selbst im trockenen H-Strom, auswittert. — Der Vf. weist auf die Identität bei den beiden Reihen von Zahlen hin (wie 0,550 und 0,544), welche dem Übergang des Monohydrats in das Tetrahydrat u. von diesem in den grünen Vitriol entspricht. Bei einer Folge von Verbb. wie:

$$\text{Salz} + nH_2O\ (A) \longrightarrow \text{Salz} + (n+1)H_2O\ (B) \longrightarrow \text{Salz} + (n+2)H_2O\ (C)\ \text{etc.}$$

wird hier beim Übergang von A in B mehr Wärme entwickelt als beim Übergang von B in C. In Wirklichkeit darf man nur schließen, daß von B auf C die Wärmeentw. niemals viel größer als von A auf B ist. — Da die Lösungswärme

des Tetrahydrats im Mittel zwischen der der benachbarten Hydrate liegt, kann für das Tetrahydrat (und ebenso für das Di-, Tri-, Penta- u. Hexahydrat) die Existenz themochemisch nicht als erwiesen gelten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 20 bis 23. [5/1.*].) BLOCH.

I. **Bellucci** und R. **Corelli**, *Verbindungen des einwertigen Nickels.* III. Mitteilung. Wird die durch Reduktion von $K_2Ni(CN)_4$-Lsg. mittels 3%ig. Kaliumamalgams in H_2-Atmosphäre gewonnene dunkelrote, möglichst konz. Lsg. (vgl. II. Mitt., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 703; C. **1913**. II. 847) mit einem starken Überschuß A. versetzt, so scheidet sich eine sehr unbeständige, ölige, dunkelrote Substanz ab, welche in wenig W. gel. bei der Analyse ein Atomverhältnis 1 Ni : 3 CN : 2 K ergibt, und welche beim Eintragen in titrierte Jodlsg. auf ein Grammatom Ni ein Grammatom J verbraucht, das Metall also in der einwertigen Form enthalten muß. Auf Grund dieser Ergebnisse ist die neue Verb. als *NiCN, 2 KCN* oder als $[Ni(CN)_3]K_2$ zu formulieren. Die Verb. wird in Berührung mit der Luft äußerst rasch unter Farbänderung zers.; ll. in W., die dunkelrote Lsg. wird an der Luft entfärbt unter Abscheidung eines Nd. von wasserhaltigem Nickelhydrat, während $K_2Ni(CN)_4$ in Lsg. bleibt. Die rote Lsg. des $K_2Ni(CN)_3$ wird durch Ammoniumsulfid nicht gefällt; beim Ansäuern der $K_2Ni(CN)_3$-Lsg. entsteht ein flockiger, orangeroter Nd., während sich die überstehende Fl. vollständig entfärbt; der Nd. wird innerhalb der Fl. langsam durch den Luftsauerstoff, schnell durch Oxydationsmittel in grünes $Ni(CN)_2$ übergeführt. Beim Lösen des orangeroten Nd. in KCN-Lsg. erhält man die ursprüngliche rote Lsg. Best. des Reduktionswertes (gegenüber J-Lsg.) ergab für die orangerote Substanz auf die Formel NiCN stimmende Werte. Die Verb. ist auch in trockenem Zustande äußerst oxydabel und wandelt sich bereits an der Luft sehr rasch in ein Gemenge von grünem $Ni(CN)_2$ und $Ni(OH)_2$ um. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 485—89. 23/11. 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

G. N. **Antonow**, *Einzelheiten über die Verfahren zur Trennung des Uran Y vom Uran X.* (Vgl. S. 457.) Eine absolute Trennung des *Uran Y* vom Uran X konnte bisher nicht erzielt werden. Eine Anreicherung des Uran Y läßt sich auf folgende Weise erreichen: 60 g Urannitrat (Fe-haltig) werden in wenig W. gelöst und mit einer ammoniakhaltigen $^1/_2$-n. Lsg. von Ammoniumcarbonat versetzt, so daß der gebildete Nd. sich im Überschuß des Zusatzes vollständig löst (hierzu sind etwa 2 bis 3 l Lsg. nötig.) Die Lsg. wird gekocht, bis sich an der Glaswand des Gefäßes ein Nd. von Fe-haltigem Urancarbonat absetzt, der warm filtriert wird (Buchnertrichter). Zur Entfernung des Urans wird der Filterinhalt mit wenig konz. Ammoniumcarbonatlsg. gewaschen. Dann wird das Filter verascht und die gesammelte Asche im Elektroskop untersucht. Bei der Wiederholung der Operation wird zu der trüben Lsg. bis zur Klärung ammoniakal. Ammoniumcarbonatlsg. zugesetzt u. das ursprüngliche Vol. von Zeit zu Zeit durch Zugabe von W. ergänzt. Die Abtrennung wird mehrere Male wiederholt, wobei stets eine nennenswerte Menge Eisen zugegen sein muß. Da das Uran X im Vergleich zum Uran Y eine größere Periode hat, hat sich nach einigen Tagen seine Aktivität nur um ein Geringes erhöht, während die des Uran Y fast ihr Maximum erreicht hat; es liegen also dann die günstigsten Bedingungen für die Abscheidung von möglichst angereichertem Uran Y vor. Die Best. der Konstanten des Uran Y kann nur an einem Gemisch von Uran X u. Y vorgenommen werden. Neuere Verss. des Vf. führen für das Uran Y zu einer Periode von 1,2 Tagen. (Le Radium **10**. 406—8. Dez. [15/12.] 1913. St. Petersburg. Akad. d. Wissensch. Chem. Lab.) BUGGE.

Frederick Soddy, *Die Existenz des Uran Y.* Vf. konnte die Ergebnisse ANTONOWs (vgl. S. 457) bezüglich des abnormen Abfalles der weichen β-Strahlung des *Uran X* bestätigen. Dieser anormale Abfall wurde mit allen Uran X-Präparaten erhalten, deren Erholungszeit kurz war. Wenn *Uran Y* eine eigene Existenz hat, muß es isotopisch mit Uran X_1 sein („isotopische" Elemente sind solche, die im periodischen System die gleiche Stellung einnehmen und deshalb chemisch nicht trennbar sind). Die Erholungskurven der β-Strahlung des Urans nach der Trennung vom Uran X zeigen eine leise Andeutung für die Existenz des Uran Y, die von der zu erwartenden Größenordnung ist. Die auf Rechnung des Uran Y zu setzende Ionisation ist ungefähr so groß, wie man sie erwarten müßte, wenn dieses Element die Muttersubstanz des *Aktiniums* wäre, indem 8% der Uranatome in der Richtung der sich abzweigenden Aktiniumreihe zerfielen, und wenn die Atome von Uran X_1 und Uran Y beim Zerfall gleiche Ionisationen ergäben. Für die Möglichkeit einer Emission von α-Strahlen aus dem möglichst rasch aus Uran abgetrennten Uran X + Y konnte kein Beweis erbracht werden. (Philos. Magazine [6] **27**. 215 bis 221. Jan. 1914. [10/12. 1913.] Glasgow. Univ. Phys. Chem. Lab.) BUGGE.

Walter Eichhorn, *Ein Beitrag zur scheinbaren Explosionsfähigkeit des Uranylnitrats.* (Vgl. IWANOW, Chem.-Ztg. **36**. 499; C. **1912**. II. 17 u. ANDREWS, Chem.-Ztg. **36**. 1463; C. **1913**. I. 381.) Bei Verss. über die *Explosionsfähigkeit von Uranylnitrat* hat der Vf. Triboluminescenzerscheinungen beobachtet, jedoch niemals Explosionen erreicht. Das nach ANDREWS durch Ausschütteln einer konz. wss. Lsg. mit Ä. erhaltene Prod. zeigt auffallend hohe Werte für den Urangehalt. Das Prod. scheint geringen Wassergehalt zu besitzen, nimmt stark Feuchtigkeit auf, jedoch nur bis zu einem bestimmten Punkt u. behält dann konstantes Gewicht. (Chem.-Ztg. **38**. 139. 29/1.) JUNG.

Léon Kolowrat, *Zusammenstellung von Exponentialfunktionen, die sich auf die Radiumemanation beziehen.* Eine gegebene Menge Radiumemanation zerfällt nach dem Exponentialgesetz $q = q_0 e^{-\lambda t}$. Vf. gibt eine tabellarische Zusammenstellung der Werte, welche die Funktion $e^{-\lambda t}$ für $t = 1$ Stde. bis $t = 30$ Tage annimmt. Für λ ist statt des früher zugrunde gelegten Wertes 0,00750 Std.$^{-1}$ (vgl. Le Radium **6**. 193; C. **1909**. II. 967) der Wert 0,00751 in Rechnung gestellt worden. Eine zweite Tabelle gestattet, für dieselben Werte von t diejenigen Mengen Radiumemanation zu finden, die sich aus einer Radium enthaltenden Substanz nach einer Zeit t im geschlossenen Gefäß angesammelt haben, wenn die Substanz zu Anfang emanationsfrei war; diese Tabelle enthält also die Werte von $(1 - e^{-\lambda t})$ in der Formel $q = \frac{\eta}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})$, worin η die pro Zeiteinheit entstehende Emanationsmenge ist. Der Gebrauch der Tabellen wird an Beispielen erläutert. (Le Radium **10**. 389—92. Dez. [15/11.] 1913.) BUGGE.

Demassieux, *Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Bleichlorid und Kaliumchlorid in wässeriger Lösung.* Nachdem von WELLS und von BRÖNSTED auf nassem Wege die Doppelsalze $2PbCl_2 \cdot KCl$ und $PbCl_2 \cdot KCl \cdot {}^1/_3 H_2O$, von LORENZ und RUCKSTUHL aus der Schmelze die Doppelsalze $2PbCl_2 \cdot KCl$ und $PbCl_2 \cdot 4KCl$ dargestellt worden sind, untersucht die Verfasserin das *Gleichgewicht zwischen $PbCl_2$ und KCl in wss. Lsg.* bei 14, 50 und bei 100°. Es konnten keine anderen Doppelsalze als die schon bekannten $2PbCl_2 \cdot KCl$ und $PbCl_2 \cdot KCl \cdot {}^1/_3 H_2O$ aufgefunden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 183—84. [19/1.* 1914].) MEYER.

J. Richard, *Das Verhalten der Metalle, insbesondere des Kupfers zu verdünnten Säuren.* Bei der Einw. von HNO_3 auf Cu ist die Oxydation des Cu zu CuO, bezw. Cu_2O, als primäre Rk. anzunehmen, denn man kann beim Arbeiten mit n. HNO_3 u. überschüssigem Cu eine braune Schicht auf dem bleibenden Metall beobachten; für den abweichenden Verlauf der Rk. spricht auch, daß niemals NH_3 gebildet wird. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27**. 31—34. Januar. Nürnberg.) FRANZ.

A. Bouzat und Ed. Chauvenet, *Über die Bildungswärme einiger Verbindungen des Kupferchlorids mit Ammoniumchlorid.* Das Doppelsalz, $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$, entwässert man am besten im Chlorstrom bei einer 100° nicht übersteigenden Temp. — Die Lösungswärme des Anhydrids, $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, in Wasser von 15° beträgt 4,7 Cal. Das Mischen der Lsgg. von $CuCl_2$ und NH_4Cl ruft keinen thermischen Effekt hervor. Nimmt man die Lösungswärme des NH_4Cl bei 15° gleich 3,85 Cal., diejenige des $CuCl_2$ gleich 11 Cal. an, so berechnet sich die Bildungswärme des wasserfreien Doppelsalzes zu:

$$CuCl_2 \text{ (fest)} + 2NH_4Cl \text{ (fest)} = CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \text{ (fest)} = -1{,}4 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme des blauen Hydrats, $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$, zwischen 10 u. 22° wurde zu -7 Cal. $+ 0{,}105\ (t - 15)$ bestimmt. Nimmt man die Schmelzwärme von 1 Mol. W. bei 15° zu 1,56 Cal. an, so berechnet sich die Bildungswärme des Hydrats zu:

$$CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (fest)} = CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O \text{ (fest)} = +8{,}6 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme des bei 90° krystallisierenden grünen Hydrats, $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$, ist gleich derjenigen des blauen Hydrats. Ebenso zeigt das aus dem grünen Hydrat dargestellte Anhydrid dieselbe Lösungswärme, wie das aus dem blauen Hydrat erhaltene. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 40—42. [5/1.*].) DÜSTERBEHN.

Albert Wigand, *Über die spezifische Wärme des grauen Zinns und die Richarzsche Regel.* BRÖNSTED hat gefunden (Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 714; C. **1912**. II. 1259), daß die spezifische Wärme des grauen Zinns entgegen der RICHARZschen Regel kleiner ist als die des weißen, während nach früheren Unterss. des Vf. das Gegenteil der Fall sein sollte. Der Vf. hat zur Klarstellung seine früheren Verss. mit neuem, reinem Material wiederholt u. die BRÖNSTEDschen Ergebnisse bestätigt. Wahrscheinlich war das früher von ihm benutzte graue Zinn z. T. oxydiert.

Die RICHARZsche Regel beruht auf der Voraussetzung, daß Erniedrigung der Atomwärme mit Komplexbildung verknüpft ist. Dies trifft beim Zinn anscheinend nicht zu. Andererseits ist es aber auch als möglich zu betrachten, daß auch beim Zinn die Regel für C_v erfüllt ist u. nur für C_p nicht, wenn man nämlich annimmt, daß die Differenz $C_p - C_v$ für graues Zinn wegen der geringen Kohäsion dieses Metalls sehr klein ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 38—39. 15/1. 1914 [3/12. 1913]. Halle a. S. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Conrad Amberger, *Organosole von Metallen der Platingruppe.* I. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 97. 100; C. **1912**. II. 2006. 2007.) *Darstellung von Palladiumorganosolen unter Verwendung von Wollfett als Schutzkolloid.* Man löst 1,7 Tle. Palladiumchlorür (= 1 Tl. Pd) in einer Mischung von 1 Tl. rauchender HCl und 2,5 Tln. W. h., verreibt die Lsg. mit 9 Tln. (durch Erwärmen erweichten) Wollfett innig (rotbraune M.), fügt unter stetem Verreiben eine Lsg. von 2 Tln. wasserfreiem Na_2CO_3 in 4 Tln. W. zu, läßt einige Stunden unter öfter wiederholtem Verreiben (in gelinder Wärme) stehen u. reduziert die dunkelbraun-

rote M. durch Verreiben mit Hydrazinhydrat in gelinder Wärme, wobei die M. fast sofort schwarz wird. Durch Lösen in PAe. und Abdunsten läßt sich die M. (sll. in Chlf., CCl_4, ll. in Ä., PAe., fl. Paraffin, fetten Ölen) leicht reinigen und durch Ausfällen mit A. aus der Lsg. konzentrieren. Das mit A. ausgefällte Prod. kann durch Auswaschen mit W. weiter gereinigt werden und zeigt starke katalytische Wrkg. (überträgt z. B. H_2 an Glyceride ungesättigter Fettsäuren unter B. der gesättigten sog. gehärteten Öle).

Darstellung von Platinorganosol unter Verwendung von Wollfett als Schutzkolloid. In analoger Weise können Platinorganosole, ausgehend von Platinchlorid oder von Platinoxydulsalzen (durch Reduktion von Platinchlorid mit SO_2), hergestellt werden. Man erhält schwarze, salbenartige MM., die in PAe., Chlf., CCl_4, fetten Ölen, fl. Paraffin ll. sind. (Kolloid-Zeitschrift **13**. 310—13. Dezbr. [13/3.] 1913. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) GROSCHUFF.

Conrad Amberger, *Organosole der Hydroxyde des zweiwertigen Platins und Palladiums. II.* (Vgl. vorst. Ref.) *Darstellung von Palladiumhydroxydul-Organosol mit Wollfett als Schutzkolloid.* Es bildet sich intermediär bei der Darst. des Pd-Sols u. läßt sich durch Lösen in PAe. u. Fällen mit A. reinigen. Die Paraffinlsg. des mit Wollfett geschützten Palladiumhydroxydul-Organosols wird von KAUFFMANN (Münch. med. Wchschr. **10**. 525 [1913]) unter der Bezeichnung *Leptynol* zu Entfettungskuren empfohlen. — *Darstellung von Palladiumoleat-Organosol mit Wollfett als Schutzkolloid.* Man setzt Palladochlorid in wss. Lsg. mit Kaliumoleat um und verreibt die M. mit Wollfett. Die (schwarzbraunen) Prodd. verhalten sich ähnlich wie das Hydroxydul. — *Darstellung von Platinhydroxydul-Organosol mit Wollfett als Schutzkolloid.* Dieses (schwarz) wird als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Pt-Sols erhalten. Es verhält sich wie das Palladiumhydroxydulsol. (Kolloid-Zeitschrift **13**. 313—17. Dezember. [13/3.] 1913. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) GROSCHUFF.

G. Scagliarini und **G. B. Rossi**, *Über einige mittels organischer Basen fixierte Palladonitrite mit zweiwertigen Metallen* (s. auch ROSSI, S. 792). Von der hypothetischen (komplexen) palladosalpetrigen S. sind bisher nur das Kalium- und das Silbersalz (vgl. LANG, Journ. f. prakt. Ch. [1] **83**. 415, und W. GIBBS, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [2] **34**. 341), $K_2Pd(NO_2)_4$, bezw. $Ag_2Pd(NO_2)_4$, bekannt. Die Unters. der Salze mit zweiwertigen Metallen wurde erschwert durch deren äußerste Löslichkeit. Die Salze wurden daher als *Komplexsalze mit Hexamethylentetramin* gefällt. So wurden erhalten: $MgPd(NO_2)_4 \cdot 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$, gelb, $MnPd(NO_2)_4 \cdot 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$, gelb, $NiPd(NO_2)_4 \cdot 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$, smaragdgrün, und $CoPd(NO_2)_4 \cdot 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$, ziegelrot. Auch hier zeigt sich wieder die Tendenz des Hexamethylentetramins, stark krystallwasserhaltige Salze zu bilden. Die Salze sind isomorph, können daher in allen Verhältnissen Mischkrystalle miteinander bilden. Sie sind sll. in W.

Darstellung der Salze, z. B. des Mg-Salzes: Zu einer aus $NaNO_2$ + Hexamethylentetramin und Magnesiumacetat bereiteten, kalt gesättigten Lsg. gibt man ebenfalls in der Kälte eine vorher mit HCl schwach angesäuerte konz. Lsg. von Palladiumchlorid + $NaNO_2$ tropfenweise hinzu, worauf bei weiterem Kühlen das Salz in kleinen Krystallen ausfällt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 506—8. 23/11. 1913. Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Organische Chemie.

Adolf Franke, *Über das abnormale Verhalten einiger 1,3-Dibrom- und 1,3-Dioxyparaffine. 2,2-Dimethyl-1,3-dibrompropan* ließ sich mit KCN nicht in Rk. bringen. Mit Silberacetat liefert es erst bei hoher Temp. das *Acetat des 2,2-Dimethyl-1,3-dioxypyropans* (Konstitutionsbeweis). Die Beständigkeit der Dibromverb. ist durch die beiden am quaternären Kohlenstoffatom sitzenden Methylgruppen bedingt; analog konstituierte Bromide (Methyläthyltrimethylenbromid, Methylpropyltrimethylenbromid) sind ebenfalls außerordentlich beständig und werden z. B. durch sd. Sodalsg. selbst bei sehr lange dauernder Einw. fast gar nicht verändert. Auch am Dimethyltrimethylenglykol zeigt sich die reaktionshindernde Wrkg. der beiden Alkylgruppen am mittelständigen Kohlenstoff; es läßt sich durch Erhitzen mit überschüssiger rauchender HBr nur in das Bromhydrin, nicht in das Dibromid umwandeln, von PBr_3 wird es erst bei hoher Temp. unter B. des Dibromids in schlechter Ausbeute angegriffen, von rauchender HCl oder PCl_3 wird es nicht verändert. — 2,4-Dimethyl-2,4-dibrompentan, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$, reagiert leicht mit Silberacetat, liefert jedoch dabei nicht das Diacetat, sondern das Acetat des 2,4-Dimethylpenten-2-ols-4, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_3)_2(OH)$, so daß das Silberacetat bromwasserstoffabspaltend gewirkt hat. Die Einw. von Silberacetat, W., KCN etc. läßt sich danach aus einer primären Abspaltung von HBr, wobei nur der H eines benachbarten Kohlenstoffs in Betracht kommt, und einer sek. Anlagerung von Essigsäure, W., HCN etc. zusammengesetzt denken, durch welche Vorstellung die außerordentlich geringe Reaktionsfähigkeit des Dimethylpropandiols, seiner Homologen und Derivate erklärlich wird. — Bei Verss. zur Darst. von 2,2-Dimethyl-1-brompropan aus 2,2-Dimethylpropanol und HBr wurde in Übereinstimmung mit TISSIER statt des primären ein tertiäres Bromid erhalten. — 2,2-Methylphenyl-1,3-dibrompropan reagiert ziemlich leicht mit Sodalsg., aber nicht unter B. des entsprechenden Diols; durch Eintritt von Phenyl an Stelle von Alkyl wird also anscheinend die Bindung der Bromatome gelockert.

Experimenteller Teil. 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol und dessen Derivate. (Mit **Nikolaus Obermayer** und **Franz Streng**.) *2,2-Dimethyl-1,3-dibrompropan* wird durch 20-stdg. Erhitzen von Dimethylpropandiol mit PBr_3 im Rohr auf 150° in einer Ausbeute von 44% der Theorie erhalten; $Kp._{13}$ 68—71°. Das rohe Bromid enthält anscheinend geringe Mengen eines leichter mit h. Sodalsg. reagierenden Bromids beigemengt; bei 30-stdg. Kochen mit verd. Sodalsg. setzen sich 8,4%, bei abermaligem 30-stdg. Kochen des so gereinigten Prod. nur mehr 4,3% um; 8-stdg. Erhitzen mit Sodalsg. im Rohr auf 150° bewirkte Umsetzung von 9%. — Das *Acetat des 2,2-Dimethylpropan-1,3-diols* wird durch 24-stdg. Erhitzen des Bromids mit überschüssigem Silberacetat und etwas Eg. im Rohr auf 150° erhalten; 45% des Bromids setzen sich dabei um. — *2,2-Dimethyl-3-brompropanol-1*, $C_5H_{11}OBr$, entsteht durch 10-stdg. Erhitzen des Diols mit viel rauchender HBr auf 100°; farbloses, dickliches Öl, $Kp._{12}$ 78°. — Gibt mit Na-Amalgam u. wss. CH_3OH *2,2-Dimethylpropanol*, $C_5H_{12}O$, Ausbeute 12,5% der Theorie; farblose Nadeln, F. 53°, Kp. 112°. Oxydation des Carbinols mit Chromsäure liefert außer Essigsäure *Trimethylessigsäure* in guter Ausbeute; $Ag \cdot C_5H_9O_2$, feine Nadeln. — Das Bromhydrin bleibt beim Erhitzen mit rauchender HBr unverändert. Bei 4-stdg. Kochen mit verd. Sodalsg. setzt es sich vollständig um unter B. von mit Wasserdampf flüchtigen, ammoniakal. Silberlsg. reduzierenden Prodd. — Verhalten des Glykols gegen konz. HCl und PCl_3 s. o.

2,2-Äthylmethylpropan-1,3-diol und dessen Derivate. (Mit **Nikolaus Obermayer**.) Das Glykol entsteht aus Methyläthylacetaldehyd und Formaldehyd

mit KOH in nahezu theoretischer Ausbeute; weiß, strahlig krystallinisch, F. 42°, Kp. 218—220°. — Gibt beim Erhitzen mit PBr_3 *2,2-Äthylmethyl-1,3-dibrompropan*, $C_6H_{12}Br_2$, Ausbeute 22,5%. Wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Fl., Kp.$_{35}$ 97°, Kp.$_{18}$ 92°, wie das Homologe mit einer kleinen Menge eines isomeren, reaktionsfähigeren Bromids verunreinigt; das mit sd. Sodalsg. gereinigte Prod. gibt bei weiterem 33-stdg. Kochen mit Sodalsg. fast gar kein Bromion ab. Auch Silberacetat in sd. Eg. wirkt fast gar nicht ein. — *2,2-Äthylmethyl-3-brompropanol-1*, $C_6H_{13}OBr$, wird aus dem Glykol durch 10-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter HBr im Rohr auf 100° erhalten; Ausbeute 90% des Ausgangsmaterials. Farblose, schwer bewegliche, in W. unl. Fl., Kp.$_{17,5}$ 98°; reagiert ziemlich rasch mit sd. Sodalsg. unter B. eines mit Wasserdampf flüchtigen, ammoniakal. Silberlsg. reduzierenden Öles.

2,2-Propylmethylpropan-1,3-diol und dessen Derivate. (Mit **Friedrich Frank.**) Analog dem obigen Glykol erhält man das *2,2-Propylmethylpropan-1,3-diol*, $C_7H_{16}O_2$, aus Propylmethylacetaldehyd und Formaldehyd mit Kali, Ausbeute 87% der Theorie; weiße, strahlige Krystallmasse, F. 44°, Kp.$_{753}$ 230°, Kp.$_{10}$ 121°, swl. in W., ll. in Ä, A., Bzl., Chlf. u. CS_2. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das *Diacetat*, $C_{11}H_{20}O_4$; farblose, dickliche, angenehm riechende Fl., Kp.$_{10}$ 115°. — Oxydation des Glykols mit $KMnO_4$ ergibt Methylpropylmalonsäure, identifiziert durch Überführung in Methylpropylessigsäure, $C_7H_{14}O_2$. — Mit h. HBr zers. sich das Diol, während mit HBr in Eg. das Diacetat entsteht. Durch Erhitzen mit PBr_3 erhält man das *Dibromid*, $C_7H_{14}Br_2$, Ausbeute 23% der Theorie; farblose Fl., Kp.$_{10,5}$ 96°. Das mit h. Sodalsg. gereinigte Prod. ist sehr beständig gegen weiteres Kochen mit Sodalsg. (nach 20 Stdn. 1,36% umgesetzt).

2,2-Methylphenylpropan-1,3-diol. (Mit **Friedrich Frank.**) Das Glykol, $C_{10}H_{14}O_2$, entsteht aus Phenylmethylacetaldehyd und Formaldehyd, Ausbeute 85% der Theorie; rechtwinklige Tafeln (aus A.), F. 75°, Kp.$_{753}$ 295—296°, Kp.$_{12}$ 165°. Gibt mit HBr ein dunkles Öl, das sich bei der Vakuumdest. unter Abspaltung von HBr zers. — *Diacetat*, $C_{10}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$, dicke, farblose Fl., Kp.$_{16}$ 175°. — *2,2-Methylphenyl-1,3-dibrompropan*, $C_{10}H_{12}Br_2$, aus dem Glykol mit PBr_3 im Rohr bei 45°; Ausbeute 72% des Ausgangsmaterials. Farbloses, dickes Öl, Kp.$_{12}$ 140°; setzt sich mit Sodalsg. schon nach 11-stdg. Kochen vollständig um, wobei das Glykol nicht zurückgebildet wird.

2,4-Dimethylpentan-2,4-diol. (Mit **Leopold Mayer.**) Die Darst. dieses Glykols erfolgt nach FRANKE u. KOHN (Monatshefte f. Chemie **28.** 997; C. **1907.** II. 1599) aus Diacetonalkohol und CH_3MgJ; Ausbeute 40%, Kp.$_{13}$ 98°. — Gibt mit rauchender HBr ein leicht zersetzliches Öl; mit HBr in Eg. entsteht *2,4-Dimethyl-2,4-dibrompentan*, $C_7H_{14}Br_2$; weiße, tiefschmelzende Krystalle. — Das Dibromid liefert mit Silberacetat in wenig Eg. das *Acetat des 2,4-Dimethylpentan-2-ols-4*, $C_9H_{16}O_2$, Kp. 156—158°, ferner ein Nebenprod. vom Kp. 200—210°, Kp.$_{13}$ 99°, wahrscheinlich die *Monoacetylverb. des Glykols*, $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OC_2H_3O$; farblose, schwer bewegliche Fl. — Das *Diacetat des 2,4-Dimethylpentan-2,4-diols*, $C_{11}H_{20}O_4$, entsteht aus dem Glykol mit Essigsäureanhydrid; weiß, krystallinisch, F. 51°, Kp.$_{11}$ 98°. — Mit KCN in wss. A. liefert 2,4-Dimethyl-2,4-dibrompentan kein Nitril, sondern *2,4-Dimethyl-2-pentan-4-ol.* (Monatshefte f. Chemie **34.** 1893—1913. 1/12. [23/5.*] 1913. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

David Segaller, *Die relativen Aktivitäten einiger organischen Jodverbindungen gegen Natriumphenolat in alkoholischer Lösung.* Teil III. *Die Temperaturkoeffizienten.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **103.** 1421; C. **1913.** II. 1558.) Die Ausdehnung der Unters. der früher behandelten Alkyljodide auf die Tempp. 30,1, 42,5, 58,5 u. 80,1° ergibt für alle Reihen ziemlich konstante, zwischen 3,01 u. 3,09 liegende

Temperaturkoeffizienten. Bei den drei tieferen Tempp. sind die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten gemäß der Gleichung von VAN'T HOFF linear von $1/T$ abhängig; die etwas zu kleinen Werte bei 80,1° sind damit zu erklären, daß die Reaktionswärme nicht unabhängig von T ist. Die Konstante A der Gleichung von ARRHENIUS ist für alle Jodide nahezu gleich groß. Die relativen Aktivitäten der Alkyljodide sind praktisch von der Temp. unabhängig; folgende Mittelwerte wurden erhalten: *tert. Butyljodid* 1945,0, *Methyljodid* 1000,0, *Äthyljodid* 220,2, *Propyljodid* 84,95, *sek. Butyljodid* 84,81, *Butyljodid* 81,85, *Isopropyljodid* 78,53, *sek. Amyljodid* 78,17, *Hexyljodid* 77,33, *Heptyljodid* 74,70, *sek. Hexyljodid* 72,63, *Octyljodid* 72,07, *Hexadecyljodid* 70,82, *sek. Heptyljodid* 70,12, *sek. Octyljodid* 69,12, *Isoamyljodid* 42,29, *Amyljodid* 35,29, *Isobutyljodid* 31,96. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 106 bis 112. Januar. Chelsea. Polytechnic. Chem. Departm. Merton. The RUTLISH School.) FRANZ.

David Segaller, *Die relativen Aktivitäten einiger organischen Jodverbindungen gegen Natriumphenolat.* Teil IV. *Der Einfluß des Lösungsmittels.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen *Äthyljodid* oder Propyljodid und Natriumphenolat wurde bei 58,5° in Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- u. Isoamylalkohol sowie in Aceton gemessen. Der erhebliche Einfluß der Lösungsmittel muß ein katalytischer sein, da die erhaltenen Resultate keinen Zusammenhang mit den DEE. oder den Löslichkeiten zeigen. Die sehr hohe Geschwindigkeit in Aceton führt zu dem Schluß, daß die Rkk. keine Ionenrkk. sind; andererseits verzögert aber NaJ die Rk. in A. ein wenig. Für *Propyljodid* wurden folgende relativen Konstanten in: Methylalkohol 1,00 (k = 0,0115), Äthylalkohol 2,17, Propylalkohol 1,40, Isobutylalkohol 0,69, Isoamylalkohol 0,47, Aceton 57,13, erhalten. Wegen der hohen Geschwindigkeit empfiehlt es sich, die *Darst. von Phenoläthern* aus Natriumphenolat und Alkyljodid in sd. Aceton auszuführen, was sich beim Methyl-, Äthyl- u. Hexadecyläther bewährt hat, da in 15 Min. 95% Ausbeute erzielt wurde. *Natriumphenolat* ist in sd., wasserfreiem Aceton sll.; aus der Lsg. krystallisiert $NaO \cdot C_6H_5 + C_3H_6O$, farblose Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 112—17. Januar. Chelsea. The South Western Polytechnic. Merton. The RUTLISH School.) FRANZ.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen. XXVII. Autooxydationen. VI.* (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 469—73. 23/11. 1913. — C. **1914**. I. 121.) CZENSNY.

Jean Nivière, *Über eine neue Darstellung des asymmetrischen Glycerinchlordiacetins.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 82—83. 20/1. — C. **1913**. II. 422.) DÜSTERBEHN.

A. C. Röttinger und **F. Wenzel**, *Über die Eignung von Bromessigsäureestern für Grignardsche Synthesen.* Während sich durch Einw. von Säurechloriden auf Magnesiumbromessigsäureäthylester in befriedigender Ausbeute Ketosäureäthylester erhalten lassen (MEYER, LIEBIGS Ann. **347**. 76; C. **1906**. II. 508), ergab sich bei analogen Verss. mit *Bromessigsäuremethylester*, daß dieser praktisch fast gar nicht mit Mg reagiert. Anscheinend tritt der zunächst entstehende Magnesiumbromessigsäuremethylester sofort mit unverändertem Bromessigsäuremethylester in Rk., und die so gebildete unl. Organomagnesiumverb. hüllt das Mg ein. Verss. über die Einw. von Mg auf *Bromessigsäureäthylester* bestätigten die Angaben von ZELTNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 589; C. **1908**. I. 1262) u. STOLLÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 954; C. **1908**. I. 1679), demnach reagiert auch die Äthylestergruppe leicht mit schon gebildeter Magnesiumverb., aber mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit als die Methylestergruppe. Durch Teilung der Rk. in 2 Stufen, erst möglichst rasche Darst. der Magnesiumverb. des Äthylesters, dann Einw. des Methylesters

als 2. Komponente, lassen sich die Ausbeuten steigern. Verwendung der Bromessigsäureester höherer Alkohole als erster Komponente ergibt noch beständigere Magnesiumverbb.; bei der Einw. von Methylestern auf diese stört jedoch die Tendenz zur B. komplizierter Kondensationsprodd. und harziger Stoffe, sowie die leichte Zersetzlichkeit der gewonnenen Ester bei den Trennungs- und Reinigungsarbeiten.

Während durch Einw. von 1 Mol. Mg auf 2 Mol. Bromessigsäureäthylester nur minimale Mengen *Bromacetessigsäureäthylester* erhalten wurden, lieferte die Zweiteilung der Rk. 20% der theoretischen Ausbeute. Von Estern höherer Alkoholradikale wurden untersucht der *Isopropylester*, der eine 3,5%ig. Ausbeute an *Bromacetessigsäureisopropylester* ergab, der *Isobutylester* (Rohausbeute 8%) u. der *tert. Butylester*. Aus dem Benzylester entsteht in mindestens 20% Ausbeute *Bromacetessigsäurebenzylester*, der sich bei der Dest. in Benzylbromid u. Tetronsäure spaltet. *Acetessigsäurebenzylester* destilliert unzers. — Kondensation von Methylacetat mit Magnesiumbromessigsäureäthylester ergibt *Acetessigsäureäthylester* in 34% Ausbeute. — Für die *Anwendung der Grignardschen Rk. zur Darst. von β-Ketosäureestern* eignet sich also in erster Linie Bromessigsäureäthyl- und auch -benzylester zur Gewinnung der Magnesiumverb., mit welcher dann Methylester, resp. Säurechloride besonders leicht in Rk. gebracht werden können.

Experimenteller Teil. Die Versuchsergebnisse sind außerordentlich von der Anordnung abhängig. Absoluter Wasserausschluß ist Grundbedingung positiver Rk.; man verwendet völlig reinen, über Na aufbewahrten Ä., frisch destillierte Ester, im Vakuum aufbewahrte Magnesiumspäne und sublimiertes Jod. Die Ausbeuten werden auch stark von der Gründlichkeit der Durchmengung des Reaktionsgemisches beeinflußt. — Einw. von Mg auf Bromessigsäuremethyl- u. -äthylester s. o. — *γ-Bromacetessigsäureäthylester*, $C_6H_9O_3Br$, aus Magnesiumbromessigsäureäthylester und Bromessigsäuremethylester in sd. Ä.; Kp.$_{42}$ 120—123°. — *Bromessigsäureisopropylester*, $C_5H_9O_2Br$, aus Bromessigsäure und Isopropylalkohol mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad (4—5 Stdn.); Ausbeute ca. 60% der Theorie. Leichtbewegliche, dauernd farblose Fl., Kp.$_{10}$ 59—61°, greift die Schleimhäute stark an u. reizt zu Tränen. — Zur *Brombestimmung* lassen sich die *Ester der Bromessigsäure* direkt durch 10—15 Min. langes Kochen mit konz. wss. Silbernitratlsg. zers. — Bromessigsäureisopropylester reagiert bei Ggw. einer Spur Jod sehr lebhaft mit Mg in Ä.; Einw. des Methylesters auf die Magnesiumverb. gibt *γ-Bromacetessigsäureisopropylester*, $C_7H_{11}O_3Br$; dünnflüssiges, farbloses, nach einiger Zeit hellgelb werdendes Öl, Kp.$_{17}$ 85—95°; die w. Dämpfe riechen scharf und greifen die Augen stark an. Ll. in Ä., A. und Natriumcarbonatlsg., unl. in k. W., zers. sich in h. W., färbt wss. Eisenchloridlsg. dunkelkirschrot. — Wie den Isopropylester erhält man den *primären Bromessigsäureisobutylester*, $C_6H_{11}O_2Br$; leichtbewegliche, dauernd farblose Fl. mit dem für die Ester der Bromessigsäure charakteristischen Geruch; reizt zu Tränen, ist ll. in A. und Ä., unl. in k. W., verseift sich leicht beim Aufbewahren in nicht völlig trockenem Zustand. Die in lebhafter Rk. entstehende Magnesiumverb. gibt mit Bromessigsäuremethylester den *Bromacetessigsäureisobutylester*, $BrCH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_4H_9$; fast farbloses, scharf riechendes Öl, gibt mit wss. $FeCl_3$ sofort eine sehr dunkle Rotfärbung; Kp.$_{12-54}$ 94—100°, zersetzt sich bei der Vakuumdest. zum großen Teil in Butylen und Bromacetessigsäure, die weiter in Bromaceton und CO_2 zerfällt.

Trimethylcarbinol läßt sich mit Bromessigsäure durch H_2SO_4 auf dem Wasserbad nicht verestern, während bei höherer Temp. Zers. eintritt. — *Trimethylcarbinolbromessigsäureester*, $C_6H_{11}O_2Br$, entsteht aus Bromessigsäureanhydrid (erhalten durch Dest. des Na-Salzes mit Bromacetylbromid unter 25 mm Druck; äußerst hygroskopische Krystallmasse, Kp.$_{11}$ 121—125°) und Trimethylcarbinol auf dem Wasser-

bad (4 Stdn.), Ausbeute 25% der Theorie, ferner aus dem Ag-Salz (weiße Blättchen) mit farblosem, tert. Butyljodid in k. Ä., Ausbeute 45% der Theorie; farblose Fl., $Kp._{12}$ 59°, $Kp._{14}$ 62,3°, trocken haltbar, sonst leicht zersetzlich. Die Dämpfe greifen die Augen heftig an u. riechen stärker als die des isomeren Isobutylesters. Das Prod. der Einw. von Bromessigsäuremethylester auf die Magnesiumverb. wurde nicht isoliert. — *Bromessigsäurebenzylester*, $C_9H_9O_2Br$, entsteht durch Sättigen eines äquimolekularen Gemisches von Bromessigsäure und Benzylalkohol mit HCl-Gas unter Kühlung; dauernd farblose, leicht bewegliche Fl., $Kp._{10}$ 144°, greift Augen und Schleimhäute nur wenig an. Nach Einw. von Bromessigsäuremethylester auf die in lebhafter Rk. entstehende Magnesiumverb. wurden isoliert *Benzylbromid*, dessen Menge einer mehr als 20%ig. Ausbeute von primär entstandenem Bromessigsäurebenzylester entsprach, und *Tetronsäure (β-Keto-γ-oxybuttersäurelacton)*. — Einw. von Methylacetat auf die Magnesiumverb. des Bromessigsäurebenzylesters ergibt *Acetessigsäurebenzylester*, $C_{11}H_{12}O_3$, Ausbeute 11% der Theorie; leicht bewegliche, dauernd farblose, geruchlose Fl., ll. in A. und Ä., unl. in W. — Einw. von Methylacetat auf die Magnesiumverb. des Bromessigsäureäthylesters s. o. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1867—91. 1/12. [3/7.*] 1913. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Ernst Späth, *Über die Einwirkung von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide.* Veranlaßt durch Beobachtungen bei der Umsetzung von Organomagnesiumverbb. mit Anisylbromid hat Vf. an einer Reihe von Beispielen festzulegen getrachtet, welche Alkyltypen sich für die Rk. $RMgX + R'X' = R \cdot R' + MgXX'$ besonders fähig erweisen; ferner war zu untersuchen, ob die beim Anisylbromid beobachtete Tatsache, daß die Alkylmagnesiumjodide wesentlich anders reagieren als die Bromide u. Chloride, in anderen Fällen Analogien hat. — Der Reaktionsverlauf bei *Einw. von Halogenalkylen auf Alkylmagnesiumhaloide* kann sich sehr mannigfaltig gestalten. Als erste Reaktionsphase ist die B. der freien Alkyle anzunehmen: $RMgX + R'X' = R + R' + MgXX'$; diese sind nur kurze Zeit existenzfähig und setzen sich rasch weiter um. Von diesem Gesichtspunkt aus konnten folgende Rkk. der freien Alkyle beobachtet werden:

$$\text{I. } R + R' = RR'; \text{ II. } R + R = RR; \text{ III. } R + R' = (R \text{ minus } H) + (R' + H);$$
$$\text{IV. } R + R = (R \text{ minus } H) + (R + H); \text{ V. } (R \text{ minus } H) + R' + R'' = R' (R \text{ minus } H) R''.$$

Anscheinend verlaufen bei der Einw. freier Alkyle aufeinander alle diese Rkk., falls sie konstitutiv möglich sind, gleichzeitig, doch mit verschiedener Geschwindigkeit. — Die ABEGGsche Theorie der GRIGNARDschen Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4113; C. **1906**. I. 444) läßt unklar, warum in einem Fall Verkettung der Alkyle, im anderen die Rkk. III. u. IV. bevorzugt werden. — Die Fähigkeit, sich mit sich selbst und anderen Alkylen zu binden, kommt besonders ausgeprägt positiven Alkylen zu, z. B. Triphenylmethyl, Diphenylmethyl, p-Methoxybenzyl und vielen tertiären. Die aliphatischen Alkyle mit ihrer wenig positiven Natur geben im Sinne der Rk. I. nur schlechte Ausbeuten; eine Ausnahmestellung nimmt, wie auch in anderen Fällen, das Methyl ein, das mit einem zweiten CH_3 fast quantitativ Äthan bildet. Äthylmagnesiumhaloid liefert mit Halogenäthyl nach IV. fast gleiche Mengen Äthan und Äthylen und nur wenig n-Butan. Auch der Umstand, daß aus Äthylmagnesiumjodid u. n-Propyljodid ein Gas von fast gleicher Zus. erhalten wird wie aus n-Propylmagnesiumjodid und Äthyljodid, spricht dafür, daß primär die freien Alkyle sich bilden. — Zumeist entstehen bei der Wechselwrkg. verschiedener aliphatischer Alkyle Olefine und Paraffine von gleichem Kohlenstoffgehalt.

Gute Ausbeuten nach I. liefern Halogenäther und Chlorhydrine. Phenylmag-

nesiumhaloide vermögen sich mit aliphatischen Halogenalkylen beim Erhitzen ziemlich leicht umzusetzen, wobei neben Benzol u. Diphenyl die entsprechenden substituierten Benzole in Ausbeuten von 20—51% erhalten werden; die Ausbeuten sind besser, wenn man Phenylmagnesiumbromid auf Chlor- oder Bromalkyle einwirken läßt und Jodide vermeidet. Brombenzol reagiert mit C_6H_5MgBr nur langsam und erst bei höherer Temp. unter B. von Diphenyl. — Benzylhaloide u. deren Substitutionsprodd. setzen sich nicht sehr glatt mit Alkylmagnesiumhaloiden unter Austausch des Halogens gegen Alkyl um; besonders am p-Methoxybenzylbromid wurde eine Reihe derartiger Umsetzungen studiert. Die Jodide geben auch hier schlechtere Ausbeuten oder einen ganz anderen Reaktionsverlauf. Während aus C_6H_5MgBr u. p-Methoxybenzylbromid leicht 1-Phenyl-2-p-methoxyphenyläthan entsteht, liefert C_6H_5MgJ mit p-Methoxybenzylbromid eine Verb. von der wahrscheinlichen Konstitution $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4OCH_3$, wohl unter primärer B. des Radikals $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH<$. Ähnlich gibt Benzylchlorid stets geringe Mengen 1,2,3-Triphenylpropan infolge Verkettung zweier Benzyle mit einem Benzyliden. — Ersatz des Halogens durch Alkyl tritt auch in Halogenverbb. sek. und tert. aromatischer Alkohole ziemlich gut ein; schädlich wirkt bei diesen Verbb. die leichte Abspaltbarkeit von Halogenwasserstoff unter B. von Olefinen. — Je mehr Phenylgruppen in ein aliphatisches Halogenalkyl eintreten, desto besser werden die Ausbeuten an KW-stoffen nach Rk. I. α-Bromnaphthalin liefert, seinem mehr aliphatischen Charakter gemäß, zum großen Teil Naphthalin u. α,α'-Dinaphthyl. — Die Vereinigung aliphatischer Alkyle läßt nach allem nur dann eine gute Ausbeute erwarten, wenn das eine Alkyl Methyl oder ein tert. ist, oder wenn durch Eintritt verschiedener Gruppen der positive Charakter des Alkyls verstärkt worden ist. Aromatische u. aromatisch-aliphatische Reste geben sowohl untereinander als auch mit aliphatischen meist gute Resultate. Zur Vermeidung von Nebenrkk. arbeitet man zweckmäßig mit Chloriden oder Bromiden.

Experimentelles. Hat das als 2. Komponente angewandte Halogenalkyl ein ziemlich bewegliches Halogen, so kann die Einw. auf die in üblicher Weise bereitete „Grignardlösung" ohne weiteres eingeleitet werden; erfolgt die Einw. langsamer, so dest. man vorher die Hauptmenge des Ä. ab. Zum Auffangen der gasförmigen Reaktionsprodd. wurden spezielle Apparaturen verwendet. Von den gasförmigen Reaktionsprodd. wurden die Olefine durch Absorption mittels Br, ferner die Molekulargewichte nach der Ausströmungsmethode bestimmt. — *Methylmagnesiumjodid* gibt nach möglichster Befreiung vom Ä. mit CH_3J bei mehrstdg. Erwärmen auf 60—70° fast reines *Äthan;* Ausbeute 51,6%, durch weiteres Erhitzen noch zu erhöhen. — Lebhafter ist die Rk. zwischen C_2H_5MgBr u. C_2H_5Br; Ausbeute 47,2% eines Gemisches fast gleicher Teile *Äthan* und *Äthylen*, vielleicht mit wenig n-Butan. — CH_3MgJ gibt mit *n-Propyljodid Propylen* u. ein wahrscheinlich viel n-Butan enthaltendes Gemisch gesättigter KW-stoffe, Mol.-Gew. gef. 38,11. — Aus C_2H_5MgJ und *n-Propyljodid* entsteht ein Olefingemisch aus ca. 46% *Äthylen* und 54% *Propylen*, von gesättigten KW-stoffen 2 Tle. Äthan auf 1 Tl. Propan. — Ungefähr dasselbe Gemisch von Äthylen, Propylen, Äthan u. Propan, nebst Spuren von n-Butan und n-Propan, entsteht aus *n-Propylmagnesiumjodid* u. C_2H_5J. — Mit *tert. Butylbromid* gibt CH_3MgJ *Butylen*, Ausbeute 38,7% der Theorie (nach III.); die gesattigten KW-stoffe enthalten neben CH_4, C_2H_6 und Hexamethyläthan reichliche Mengen Tetramethylmethan. — Die Rk. zwischen *Isoamylmagnesiumbromid* und *Isoamylbromid* verläuft zum größeren Teil unter B. von Trimethyläthylen und Pentan, zum kleineren unter Verkettung zu Diisoamyl. — *Diäthylcarbinolbromid* (*γ-Brompentan*), $C_5H_{11}Br = (C_2H_5)_2CHBr$, Kp.$_{755}$ 117—119°, gibt mit seiner *Magnesiumverb.* bei 100° *sym. Tetraäthyläthan*, Ausbeute 14%. — *n-Propylmagnesiumbromid* liefert mit *tert. Amylchlorid* in lebhafter Rk. *Dimethyläthylpropylmethan*,

C_8H_{18}, Ausbeute 15%, Kp. 105—111°, ferner wahrscheinlich *sym. Bisdimethyläthyläthan*, $C_{10}H_{22}$, Kp. 150—156°; die sonstigen Reaktionsprodd. wurden nicht bestimmt. — Aus CH_3MgJ und *sek. Octyljodid* entsteht bei 100—110° ein von ungesättigten KW-stoffen fast freies Gasgemisch mit ca. 82% CH_4 und 18% C_2H_6; daraus folgt für das im fl. Reaktionsgemisch enthaltene *2-Methyloctan* eine Ausbeute von 31,4%. — C_2H_5MgBr und *sek. Octylbromid* liefern Äthylen, Äthan, im fl. Anteil n-Octan, Octylen, *2-Äthyloctan* (Ausbeute 2%), ferner *Diisooctyl*, $C_{16}H_{34}$, Kp. 268—270°. — Aus *n-Propylmagnesiumbromid* und *sek. Octylbromid* erhält man 22,1% der Theorie an n-Octan, 18% Octylen u. 29% Hexadecan (Diisooctyl); Vereinigung des n-Propyl- und des Octylrestes zu Undecan tritt nicht in merklichem Maße ein. — *Sek. Propylmagnesiumchlorid* und *sek. Octylbromid* liefern 18,6% Octylen, 24,1% Octan, 3% *2,3-Dimethylnonan*, Kp. 170—180°, u. 14% der berechneten Menge *Diisooctyl*, ferner eine Fl. vom Kp.$_{10}$ 175—185°, anscheinend ein *Nonadecan*, $C_{19}H_{40} = CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$. — *Cetyljodid* gibt mit CH_3MgJ bei 100—120° ein Gemisch von ca. 25 Tln. CH_4 u. 75 Tln. C_2H_6, im fl. Anteil *Dotriacontan*, F. 70°, Hexadecylen, ferner 26% der Theorie an *n-Heptadecan*, $C_{17}H_{36}$, Kp.$_{10}$ 158—163°.

Aus *Phenylmagnesiumbromid* und *Isobutylbromid* erhält man bei 30-stdg. Erwärmen auf 100° *Isobutylbenzol* in einer Ausbeute von 20% der Theorie, ferner Benzol u. Diphenyl; in einer viel Ä. enthaltenden Lsg. erfolgt bei sonst gleichen Mengenverhältnissen die Umsetzung nur sehr langsam. — *Tert. Butylbromid* gibt mit C_6H_5MgBr bei 100° (2 Stdn.) 33% der Theorie an *tert. Butylbenzol*, ferner Butylen (1,1-Dimethyläthylen) und etwas Diphenyl. — *γ-Brompentan* u. C_6H_5MgBr liefern bei 100° (24 Stdn.) *Phenylpentan*, $C_{11}H_{16}$, Ausbeute 51%, ferner ein Decan und Diphenyl. — Unter ähnlichen Bedingungen (48 Stdn. bei 100°) gibt *γ-Jodpentan* mit C_6H_5MgBr beträchtliche Mengen Benzol, Decan u. Diphenyl, aber nur 5,4% der Theorie an *γ-Phenylpentan*. — Mit *Brombenzol* reagiert C_6H_5MgBr bei schließlicher Steigerung der Temp. auf 170° (10 Stdn.) unter B. von 13% der Theorie an *Diphenyl*. — Einw. von *Benzylchlorid* auf CH_3MgJ am Wasserbad gibt 37% der Theorie an *Äthylbenzol*, 24% Dibenzyl, ferner *Triphenylpropan*, $C_{21}H_{20} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Wird bei sonst gleicher Anordnung der Ä. nicht abdest., so findet die Umsetzung unter B. von $MgCl_2$ u. $MgBr_2$ nur langsam statt; dagegen sind dann größere Mengen von *Benzyljodid* isolierbar, wohl entstanden durch Halogenaustausch zwischen CH_3MgJ und $C_6H_5CH_2Cl$. — 3-stdg. Erhitzen von C_2H_5MgBr und *Benzylchlorid* auf 100° ergibt 30% der Theorie an *n-Propylbenzol*, Dibenzyl, *1,2-Diphenylbutan*, $C_{16}H_{18} = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, etwas 1,2,3-Triphenylpropan und höher und unter Zers. sd. Stoffe. Kochen von C_2H_5MgBr mit Benzylchlorid in äth. Lsg. liefert neben größeren Mengen *Benzylbromid* nur 7,8% n-Propylbenzol. — C_2H_5MgJ liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit *Benzylchlorid* auf 100° 15% *n-Propylbenzol*, viel Dibenzyl und neben einem nicht destillierbaren Körper etwas 1,2,3-Triphenylpropan. — *Benzyljodid*, C_7H_7J [aus Benzylchlorid und KJ in sd. Aceton (2 Stdn.), fast farblose Fl., Kp.$_{10}$ 93°], gibt unter ähnlichen Bedingungen mit C_2H_5MgJ 10,5% *n-Propylbenzol*, 1,2,3-Triphenylpropan und viel Dibenzyl.

Durch Einw. von Dimethylsulfat und KOH auf Salicylaldehyd erhält man *o-Methoxybenzaldehyd*, Kp.$_{10}$ 112°, der mit alkoh. KOH *o-Methoxybenzylalkohol*, Kp.$_8$ 119°, in guter Ausbeute liefert; Sättigung der konz. Benzollsg. des letzteren mit trockenem HBr führt in quantitativer Ausbeute zur B. von *o-Methoxybenzylbromid*, C_8H_9OBr; nach Rauch und zugleich beißend riechende Fl., Kp.$_{10}$ 115°. — Bei der Rk. zwischen C_2H_5MgCl und *o-Methoxybenzylbromid* entstehen 34,5% der Theorie an *o-Methoxy-n-propylbenzol*, ferner *o-Methoxymethylbenzol* (*o-Kresolmethyläther;* gibt mit konz. HNO_3 in Eg. eine Nitroverb., F. 65°, aus CH_3OH), Kp. 170 bis 175°, und *Di-o-dimethoxydibenzyl*, $C_{16}H_{18}O_2$, Krystalle (aus CH_3OH), F. 86—87°, Kp.$_8$ 189—191°. — C_2H_5MgBr liefert mit *o-Methoxybenzylbromid* 32,6% der Theorie

an *o-Methoxy-n-propylbenzol*, o-Kresolmethyläther u. viel Di-o-dimethoxydibenzyl. — Bei Einw. von C_2H_5MgJ auf *o-Methoxybenzylbromid* erhält man hauptsächlich Di-o-dimethoxydibenzyl, etwas o-Kresolmethyläther und nur 9,7% der Theorie an *o-Methoxy-n-propylbenzol*. — Mit C_2H_5MgBr reagiert *o-Methoxybenzylbromid* unter B. von 60% der Theorie an *o-Methoxyphenylphenylmethan*, $C_{14}H_{14}O$. — *m-Methoxybenzaldehyd*, Kp.$_{12}$ 110—111°, wird wie das o-Isomere dargestellt u. in *m-Methoxybenzylalkohol*, Kp.$_9$ 129,5°, umgewandelt, der beim Sättigen seiner konz. Benzollsg. mit trockenem HBr in *m-Methoxybenzylbromid*, C_8H_9OBr, übergeht; beißend riechende Fl., Kp.$_{13}$ 123,5°. — Gibt mit CH_3MgBr 67,6% der Theorie *Äthan*, 34,1% *m-Methoxyäthylbenzol*, Kp.$_{10}$ 75—77°, ferner *Di-m-dimethoxydibenzyl*, $C_{16}H_{18}O_2$, Krystalle (aus wenig A.), F. 39—40°.

Nach CANNIZZARO u. BERTAGNINI (LIEBIGS Ann. **98**. 189) dargestellter *Anisalkohol* ist stets durch Anisaldehyd verunreinigt. Man gibt zu Anisaldehyd allmählich das 3-fache Vol. 25%ig. alkoh. KOH, verd. nach 24 Stdn. mit W., bläst mit Wasserdampf den A. möglichst ab und ätheret aus; Kp.$_{10}$ 132—133°, F. 25°. Der von BIEDERMANN angegebene höhere F. 45° ist dadurch bedingt, daß Anisalkohol über H_2SO_4 allmählich in *Anisyläther* übergeht; diese Umwandlung tritt mit verschiedenen Stoffen leicht ein, z. B. auch beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wss. Natriumbisulfit. Etwa vorhandener Anisaldehyd läßt sich durch Einleiten von HBr, mit dem er eine Additionsverb. liefert, entfernen. — *p-Methoxybenzylbromid*, C_8H_9OBr, wird durch Sättigen einer konz. Benzollsg. von Anisalkohol mit trockenem HBr erhalten; farblose, an der Luft bald grünlich oder bräunlich werdende, infolge teilweiser Abspaltung von HBr rauchende Fl., Kp.$_{12}$ 126°, zers. sich beim Aufbewahren allmählich unter B. eines wl. Harzes, ebenso spaltet es bei 130—140° nach einiger Zeit HBr ab und geht in ein durchscheinendes, bräunliches Harz über. Das Br ist sehr reaktionsfähig u. kann durch Schütteln mit $^1/_{10}$-n. wss. KOH direkt titriert werden. — Rohes p-Methoxybenzylchlorid und -jodid, auf dieselbe Weise wie das Bromid erhalten, spalten beim Dest. im Vakuum sofort Halogenwasserstoff ab und gehen in Harze über.

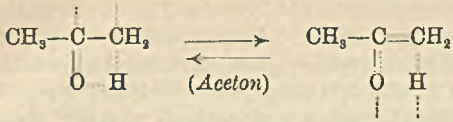
p-Methoxyäthylbenzol, $C_9H_{12}O$, aus *p-Methoxybenzylbromid* und CH_3MgBr in 90%ig. Ausbeute; anisartig riechende Fl., Kp.$_{10}$ 75°. — Die analoge Rk. zwischen *p-Methoxybenzylbromid* u. CH_3MgJ liefert nur 13,5% *p-Methoxyäthylbenzol*, hauptsächlich *Di-p-dimethoxydibenzyl*, $C_{16}H_{18}O_2$; krystallinisch (aus A.), F. 126—127°. — Mit C_2H_5MgCl gibt *p-Methoxybenzylbromid* 88% der Theorie an *p-Methoxy-n-propylbenzol*, Kp.$_{10}$ 86,5°, außerdem Di-p-dimethoxydibenzyl. — C_2H_5MgBr liefert mit *Anisylbromid* 85% *p-Methoxy-n-propylbenzol* und Di-p-dimethoxydibenzyl, C_2H_5MgJ unter denselben Bedingungen mehr von letzteren und nur 26,8% der Theorie an *p-Methoxy-n-propylbenzol*. — Aus *n-Propylmagnesiumbromid* u. *Anisylbromid:* 68,3% *p-Methoxy-n-butylbenzol* (*p-Butylanisol*), $C_{11}H_{16}O$, Kp.$_8$ 101—102°, u. Di-p-dimethoxydibenzyl. — *p-Methoxyisobutylbenzol*, $C_{11}H_{16}O$, entsteht neben Dianisyl u. p-Kresolmethyläther aus *Anisylbromid* mit *Isopropylmagnesiumchlorid* (Ausbeute 30,6%) oder *Isopropylmagnesiumbromid* (Ausbeute 29,8%); Kp.$_8$ 92—94°. — Aus *Isobutylmagnesiumbromid* und *Anisylbromid: p-Methoxyisoamylbenzol*, $C_{12}H_{18}O$, Kp.$_{18}$ 126—127°, Ausbeute 50%, und Dianisyl. — Aus *tert. Butylmagnesiumchlorid* u. *Anisylbromid: Tert. p-Methoxyamylbenzol*, $C_{12}H_{18}O$, Kp.$_9$ 103—104°, Ausbeute 24,9%, außerdem p-Kresolmethyläther u. Dianisyl. — Aus *Isoamylmagnesiumbromid* u. *Anisylbromid: p-Methoxyisohexylbenzol*, $C_{13}H_{20}O$, Kp.$_9$ 125—125,5°, Ausbeute 50%, ferner Diisoamyl, Diisoanisyl u. ein nicht krystallisationsfähiges Prod. — Aus *Diäthylcarbinolmagnesiumbromid* und *Anisylbromid:* außer Dianisyl 50% an *p-Methoxyhexylbenzol*, $C_{13}H_{20}O = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$; schwach, aber eigenartig und nicht anisähnlich riechende Fl., Kp.$_9$ 124—125°. — Aus *Diäthylcarbinolmagnesiumjodid* und *Anisylbromid:* sym. Tetraäthyläthan, Di-p-dimethoxydibenzyl u. nur wenig *p-Meth-*

oxyhexylbenzol. — Aus C_6H_5MgBr und *Anisylbromid:* 78% der Theorie an *p-Methoxyphenylphenylmethan*, $C_{14}H_{14}O$, Krystalle, F. 20—21°, Kp.$_8$ 157—158°. — C_6H_5MgJ liefert mit *Anisylbromid* nur wenig p-Methoxyphenylphenylmethan, hauptsächlich eine *Verb.* $C_{22}H_{22}O_2$ = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; Harz, Kp.$_{10}$ 333 bis 340° unter teilweiser Zers. — Mit *Benzylmagnesiumchlorid* reagiert *Anisylbromid* unter B. von *1-p-Methoxyphenyl-2-phenyläthan*, $C_{15}H_{16}O$, F. 60—61° (aus h. CH_3OH).

α-Chlor-α-phenylpropan entsteht aus α-Phenyl-α-oxypropan durch Einleiten von trockenem HCl; zers. sich bei der Dest. im Vakuum unter Abspaltung von HCl u B. von 1-Phenyl-2-methyläthylen. Es wurde deshalb aus dem Phenyläthylcarbinol das *α-Brom-α-phenylpropan* dargestellt u. ohne jede stärkere Temperaturerhöhung sogleich verarbeitet. Mit C_2H_5MgBr liefert es außer ungesättigten KW-stoffen *3-Phenylpentan*, Kp.$_{750}$ 185—188°, und *γ-δ-Diphenylhexan*, $C_{18}H_{22}$; Krystalle (aus A.), F. 92—93°. — *Phenylmethyläthylmethylbromid* wird ähnlich wie das Chlorid nach KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3508; C. **1902**. II. 1319) als eine nicht destillierbare u. schon bei gewöhnlicher Temp. HBr abspaltende Fl. erhalten. Gibt mit CH_3MgBr *1-Methyl-1-phenyl-2-methyläthylen* und 36% der Theorie an *Dimethyläthylphenylmethan*, Kp.$_{14}$ 78—82°, Kp.$_{747}$ 186—189°. — Aus CH_3MgBr u. *Diphenylbrommethan:* Äthan, sym. Tetraphenyläthan u. 85% der Theorie an *Methyldiphenylmethan*, $C_{14}H_{14}$; Kp.$_{17,5}$ 136°. — Bei Einw. von CH_3MgJ auf *Diphenylbrommethan* entsteht viel sym. Tetraphenyläthan und nur sehr wenig *Methyldiphenylmethan.* — Aus C_2H_5MgBr und *Diphenylbrommethan*: sym. Tetraphenyläthan und 30% der Theorie an *Äthyldiphenylmethan*, $C_{15}H_{16}$, Kp.$_{10}$ 139°. — Aus C_2H_5MgJ u. *Diphenylbrommethan:* sym. Tetraphenyläthan und 15,7% *Äthyldiphenylmethan.* — Aus CH_3MgBr u. *Triphenylmethylchlorid:* 95% der Theorie an *Methyltriphenylmethan*, F. 94—95°. — Aus *α-Naphthylmagnesiumbromid* u. *tert. Butylbromid:* Naphthalin, *α,α-Dinaphthyl*, $C_{20}H_{14}$ (Krystalle aus A., F. 156°), und in sehr geringer Ausbeute *α-Butylnaphthalin*, $C_{14}H_{16}$, Kp. 278—287°. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1965—2014. 1/12. [10/7.*] 1913. Wien. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

J. B. Senderens, *Über den vergleichsweisen Wert der Katalysatoren bei der Darstellung der Ketone.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] **28**. 243; C. **1913**. I. 1498 u. MAILHE, C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 219; C. **1913**. II. 1132.) Vf. weist die Prioritätsansprüche von MAILHE hinsichtlich der Darst. der Ketone durch katalytische Zers. der aliphatischen SS. zurück u. zeigt insbesondere, daß der Wert der Thorerde, Zirkonerde u. Uranoxyde als Katalysatoren bei der Zersetzung der aliphatischen SS. ein ganz anderer ist, als bei der Dehydratation der Alkohole. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 84—89. 20/1.) DÜSTERBEHN.

George Gerald Henderson und **Isidor Morris Heilbron**, *Die selektive Absorption der Ketone.* Im allgemeinen gehören Kohlenstoffverbb., die selektive Absorption zeigen, der cyclischen Klasse an, während aliphatische Verbb. nur eine schwache allgemeine Absorption aufweisen. Von dieser Regel abweichend absorbieren viele aliphatische Ketone und ihre Derivate (mit den Gruppen $-CH_2-CO-$ und $-CO-CO-$) selektiv. Eine Unters. der Absorptionsspektren verschiedener derartiger Ketone führte die Vff. zu der Anschauung, daß die Elektronenstörung, welche die selektive Absorption bedingt, nichts mit der bei vielen Ketonen anzutreffenden Keto-Enoltautomerie zu tun hat. So kommt z. B. auch den Ketonen, bei denen eine Andeutung von einer Enolisierung auch in Ggw. von Alkali nicht vorhanden ist, selektive Absorption zu. Nach Ansicht der Vff. handelt es sich um



Elektronenstörungen, welche intramolekulare Oszillationen zwischen zwei Phasen nach nebenstehendem Schema begleiten.

In Übereinstimmung mit dieser Theorie steht die Tatsache, daß die Semicarbazone des Acetons und seiner Homologen [z. B. $(CH_3)_2 \cdot C{=}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$] keine selektive, sondern nur eine allgemeine Absorption zeigen; wenn auch in diesen Verbb. eine Doppelbindung zwischen C und N vorliegt, so ist doch die Anziehung zwischen H und N nicht stark genug, um das Auftreten von freien Partialvalenzen und damit von intramolekularen Oszillationen von der eben beschriebenen Art zu verursachen. *Diacetyl* besitzt ein Absorptionsband, das dem des Acetons sehr ähnlich u. nur beträchtlich nach dem roten Ende des Spektrums verschoben ist. Hier sind demnach nebensteh. Oszillationen anzunehmen.

Für das Absorptionsband des *Acetylacetons*, das in ganz anderer Konzentration wie bei den einfachen Ketonen hervorgebracht wird, ist eine intramolekulare Schwingung von etwas anderem Typus anzunehmen:

(Proc. Royal Soc. London, Serie A. **89**. 414—18. 1/1. 1914. [11/12.* 1913.].) BUGGE.

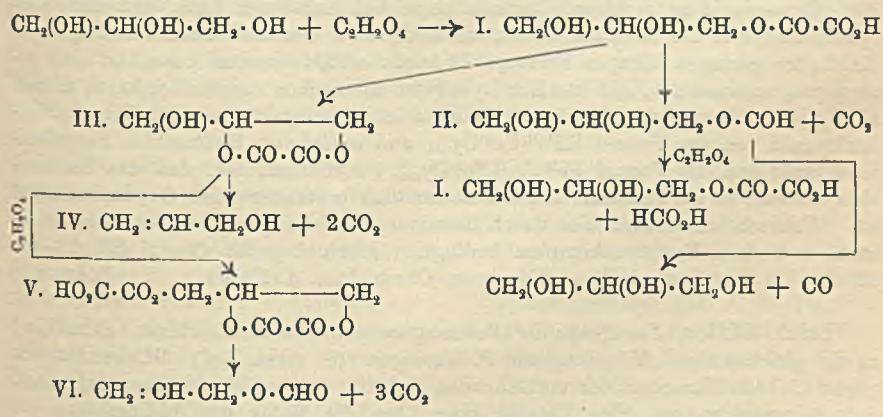
H. Moore, *Über die durch homogene X-Strahlung in verschiedenen Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erzeugte Ionisation.* Vf. untersuchte die Ionisation, die durch sekundäre homogene *X-Strahlen* aus Kupfer von bestimmter Härte in Gemischen von Wasserstoff mit Dämpfen von *Methylformiat, Diäthyläther, Äthylformiat, Methylacetat, Benzol, Äthylacetat* u. *Äthylalkohol* erzeugt wird. Durch Ermittlung der Ionisation in Luft unter gleichen Verhältnissen ergaben sich die Werte für das Verhältnis $\text{Ionisation}_{\text{Luft}} / \text{Ionisation}_{\text{Gemisch}}$ und durch Best. der Ionisation in Wasserstoff allein die (annähernden) Werte für die in dem betreffenden Dampf bei seinem Sättigungsdruck bei 0° hervorgerufene Ionisation. Weitere Verss. erlaubten festzustellen, welches Verhältnis zwischen den in Luft und in dem Gemisch erzeugten Ionisationen besteht, wenn gleiche Mengen korpuskularer Strahlung in beiden Fällen absorbiert werden. Für jedes Gemisch (und daraus für jeden Dampf) konnte so der Betrag der in Freiheit gesetzten Korpuskularstrahlung für jede beobachtete Ionisation ermittelt werden. Ist O die Korpuskularstrahlung aus einem Atom Sauerstoff, C die aus einem Atom Kohlenstoff und H die aus einem Atom Wasserstoff, so ergeben sich folgende Gleichungen:

Methylformiat	2C	+	4H	+	2O	=	1,64	
Diäthyläther	4C	+	10H	+	O	=	1,42	
Äthylformiat	3C	+	6H	+	2O	=	1,84	(1,84)
Methylacetat	3C	+	6H	+	2O	=	1,79	(1,84)
Benzol	6C	+	6H			=	1,15	(1,20)
Äthylacetat	4C	+	8H	+	2O	=	2,03	(2,04)
Äthylalkohol	2C	+	6H	+	O	=	0,83	(1,00)

Die aus den beiden ersten Gleichungen für C u. O erhaltenen Werte (H kann vernachlässigt werden) geben, in die anderen Gleichungen eingesetzt, die in Klammern eingeschlossenen Werte; die Übereinstimmung zwischen berechneten u. gefundenen Werten ist, bis auf den Wert für Alkohol, gut. Als Folgerung ergibt sich aus obigem, daß die Zahl der aus einem Atom durch ein X-Strahlenbündel in Freiheit gesetzten Korpuskeln die gleiche ist, einerlei ob das Atom mit anderen verbunden ist oder nicht; die Ionisation ist eine sekundäre Erscheinung, nämlich das Ergebnis der Absorption dieser in Freiheit gesetzten Korpuskularstrahlung durch das Gas. (Philos. Magazine [6] **27**. 177—87. Januar. London. King's Coll.)

BUGGE.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Reaktion zwischen Glycerin und Oxalsäure. Oxalsäure* reagiert mit *Glycerin* wie mit anderen Alkoholen unter B. eines sauren (I.) u. neutralen (III.) Esters; der erstere ist bei wenig erhöhter Temp. unbeständig und zerfällt in CO_2 und *Monoformin* (II.), aus dem Oxalsäure Ameisensäureester frei macht. Man kann zwar das saure Oxalat nicht isolieren, doch entsteht es zweifellos unterhalb der Temp., bei welcher die CO_2-Entw. beginnt, da man mittels NH_3 oder Anilin *Oxamid-*, bezw. *Oxanilidsäure* darstellen kann; ferner zerfällt ja auch der *saure Oxalsäureäthylester* in CO_2 und *Ameisensäureäthylester*, der beim Erhitzen mit Oxalsäure sauren Oxalester und Ameisensäure gibt. Der *neutrale Oxalsäureester des Glycerins*, das *Dioxalin* (III.), zerfällt in CO_2 und *Allylalkohol* (IV.); seine Existenz nach Beendigung der ersten CO_2-Entw. folgt aus der B. von *Oxamid* und *Oxanilid*, die zwar auch aus Estern mit zwei Glycerinradikalen entstehen könnten, deren B. in größerer Menge jedoch wenig wahrscheinlich ist; die Menge des entstehenden Allylalkohols (IV.) entspricht aber stets der Menge des Oxamids. Der als Nebenprod. auftretende *Ameisensäureallylester* (VI.) entsteht durch eine ähnliche Zers. des *Monoformodioxalins*, das aus Monoformin u. Oxalsäure oder aus Dioxalin durch B. und Zers. eines sauren Oxalats (V.) gebildet wird. Die kleinen Mengen *Acrolein* und großen Mengen CO, die ebenfalls stets erhalten werden, entstehen durch Zers. von Glycerin und Monoformin (II.) in der Hitze. Man erhält das folgende Schema:



(Journ. Chem. Soc. London **105**. 151—56. Jan. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

P. Woringer, *Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus.* Vf. hat versucht, die Natur des Berlinerblaus auf experimentellem Wege zu entscheiden. Vf. ist in bezug auf die Fällungsverhältnisse von Ferrocyankalium und Ferrisalz und die Bruttozus. der entstehenden Blaue im wesentlichen zu denselben Resultaten

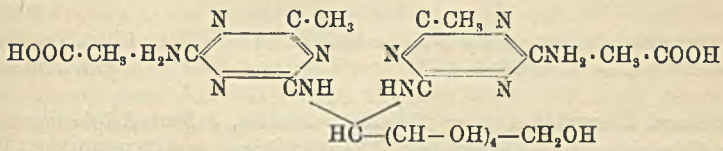
gekommen, wie E. Müller (Journ. f. prakt. Ch. [2] **84**. 353; C. **1911**. II. 1522). Dagegen ist Vf. bei der Unters. der Frage, ob im Berlinerblau ein Ferrocyanid oder ein Ferricyanid vorliegt, zu einem ganz anderen Resultat gelangt, daß nämlich das *Berlinerblau* ein Ferricyanid ist. Vf. hat seine Verss. auch auf das Ferrocyannatrium ausgedehnt und dort andere Verhältnisse gefunden. Die Einzelheiten der vom Vf. angestellten Verss. lassen sich im Ref. nicht wiedergeben. Bei der Rk. zwischen Ferrocyankalium und Ferrisalz entsteht wahrscheinlich zuerst das l., kaliumhaltige Blau $KFe(FeCy_6)$, und in diesem wird dann, je nach der Menge des überschüssigen Eisensalzes, ein Teil des Kaliums durch Eisen ersetzt. Bei großem Eisenüberschuß kommt man zu Blauen, die praktisch kaliumfrei sind und der Formel Fe_7Cy_{18} entsprechen. Im Gegensatz dazu hat Ferrocyannatrium nicht das Bestreben, Ferrocyan-, bezw. Ferricyandoppelsalze zu bilden. Die theoretische Menge Ferrocyannatrium genügt, um Eisenchlorid vollständig als Fe_7Cy_{18} zu fällen. Wenn man dagegen Ferrocyannatrium mit einem starken Eisenüberschuß zusammenbringt, so tritt mehr Eisen in den Nd. ein, als nach der Theorie zu erwarten ist. Wahrscheinlich liegen in diesen Verbb. basische Salze vor. Führt man Fällungen von Ferrisalz mit stark überschüssigem Ferrocyankalium aus, so wird im Nd. das Verhältnis von extraradikalem zu intraradikalem Eisen annähernd gleich 1 : 1, wobei das Prod. kaliumhaltig wird. Im Filtrat tritt dann um so mehr Ferricyan auf, je größer der Ferrocyankaliumüberschuß war. Vf. nimmt für dies Verhalten folgende Erklärung an. Beim Vermischen von Ferrocyan u. Ferrisalz findet momentan Umlagerung in Ferricyan und Ferrosalz statt. Es befinden sich dann im Augenblick nach dieser Rk. in der Lsg. Ferroionen neben ebensoviel Ferricyanionen und so vielen Ferrocyanionen, als der Überschuß von Ferrocyankalium betrug. Es treten nun die Ferricyan- und Ferrocyanionen in Konkurrenz bei der Bindung und Ausfällung der Ferroionen. Bei starkem Ferrocyankaliumüberschuß bindet dieses einen großen Teil der Ferroionen, und dafür bleibt viel Ferricyan in Lsg. Der Nd. besteht dann aus einem Gemisch von $KFe(FeCy_6)$ und $K_3Fe(FeCy_6)$.

Vf. hat dann die partielle *Zers. der Blaue mit Ammoniumcarbonat* in sd. Lsg. untersucht. Er fand, daß es tatsächlich gelingt, jedes Blau in 90% Ferricyanid u. 10% Ferrocyanid zu zerlegen. Da man unmöglich annehmen kann, daß das Ferricyanid sich erst bei der Zers. bildet, vielmehr unter den vorhandenen Bedingungen die B. der geringen Mengen Ferrocyanid leicht erklärt werden kann, ist man gezwungen, anzunehmen, daß das Ferricyanid im Blau schon vorgebildet ist, d. h. daß alle Blaue Ferricyanide sind. Danach ist *lösliches Berlinerblau* Ferrokaliumferricyanid von der Formel $KFe^{II}(Fe^{III}Cy_6)$, und *unlösliches Berlinerblau* Ferroferriferricyanid von der Formel $Fe^{III}Fe_3^{II}(Fe^{III}Cy_6)_3$. Auffallend ist, daß das Berlinerblau, obwohl es ein Ferrosalz ist, außerordentlich beständig gegen Oxydationsmittel ist. Wahrscheinlich wird dies durch besondere Beziehungen zwischen dem Ferroatom und dem Ferricyankomplex bedingt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 51—68. 22/12. 1913. Straßburg i. E. u. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

Erich Müller, *Zur Frage der Zusammensetzung des Berlinerblaus. Bemerkung zu der gleichnamigen Mitteilung von P. Woringer.* (S. vorst. Ref.) Vf. wendet sich gegen die Ausführungen der vorstehenden Arbeit, namentlich mit dem Argument, daß es zwecklos sei, eine Entscheidung über die Natur des Berlinerblaus auf chemischem Wege herbeiführen zu wollen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 68—69. 22/12. [22/12.] 1913. Dresden. Inst. f. Elektrochem. u. physikal. Chem.) Posner.

L. Radlberger, *Über eine Kondensation von Acetoguanaminacetat mit Glucose.* 3 g *Acetoguanaminacetat* in 200 ccm W. durch Erwärmen gel. und 3 g *Glucose* in 50 ccm W. gel., wurden miteinander gemischt. Nach etwa 6 Stdn. begann die

Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, der nach 24 Stdn. von der Mutterlauge abgenutscht und mehrmals aus W. umkrystallisiert wurde. Ausbeute 3 g oder 52%. Die Verb. bestand aus mikroskopisch kleinen Nädelchen. In W. und A. unter Erwärmen ll.; FEHLINGsche Lsg. wird nicht reduziert, Krystallwasser ist nicht nachweisbar. F. ist nicht feststellbar, da die Substanz rasch verkohlt. Die Elementaranalyse führt zu der Formel $C_{18}H_{32}O_9N_{10}$; sie läßt auf eine Kondensation zweier Moleküle Acetoguanaminacetat mit einem Molekül Glucose schließen, zu einer Verb.:



(Vgl. Vf., Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **42.** 236 u. 526; C. **1913.** I. 2110 und II. 854.) (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **42.** 915—17. Chem.-techn. Versuchsstat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

Frederick Daniel Chattaway und **Alfred Bertie Constable**, *Derivate des p-Jodanilins. p-Jodacetanilid*, $J \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus 135 g Acetanilid in 150 ccm Eg. und Jodmonochlorid (127 g Jod) in 150 ccm Eg. in 12 Stdn., farblose Rhomben aus A., F. 184°. — *p-Jodanilin*, $J \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, aus 100 g p-Jodacetanilid bei 12-stdg. Kochen mit 30 g NaOH in 500 ccm A., farblose Krystalle aus A., F. 61—62°, zers. sich oberhalb 200°, mit Dampf flüchtig. — *p-Jodpropionanilid*, $C_9H_{10}ONJ$, aus p-Jodanilin und Propionsäureanhydrid, farblose, labile Nadeln u. stabile Krystallkörner aus A. — *Benzo-p-jodanilid*, $C_{13}H_{10}ONJ$, aus p-Jodanilin u. Benzoylchlorid in Ggw. von wss. KOH, farblose Prismen aus A., F. 222°. — *o-Nitrobenzo-p-jodanilid*, $C_{13}H_9O_3N_2J = C_6H_4J \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)$, gelbliche Prismen aus A., F. 208°, swl. in A. — *m-Nitrobenzo-p-jodanilid*, $C_{13}H_9O_3N_2J$, gelbliche Prismen aus A., F. 202°. — *p-Nitrobenzo-p-jodanilid*, $C_{13}H_9O_3N_2J$, aus p-Nitrobenzoylchlorid und p-Jodanilin, mit Ä. befeuchtet, in Ggw. von konz., wss. Na_2CO_3, gelbliche Nadeln aus A., F. 269°, swl. in A. — *Phenylaceto-p-jodanilid*, $C_{14}H_{12}ONJ = C_6H_4J \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus Phenylacetylchlorid u. p-Jodanilin in Ä. in Ggw. von Pyridin, Nadeln aus A., F. 200°. — *p-Jodphthalanil*, $J \cdot C_6H_4 \cdot N{<}(CO)_2{>}C_6H_4$, aus p-Jodanilin und Phthalsäureanhydrid bei ca. 180°, farblose Prismen aus Eg., F. 235°, swl. in A.

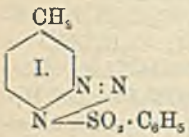
o-Nitrobenzaldehyd-p-jodphenylhydrazon, $C_{13}H_{10}O_2N_3J$, aus p-Jodphenylhydrazin (NEUFELD, LIEBIGS Ann. **248.** 98), tiefrote Prismen aus A. F. 196° (Zers.). — *m-Nitrobenzaldehyd-p-jodphenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3J$, hellrote Prismen aus A., F. 148° (Zers.). — *p-Nitrobenzaldehyd-p-jodphenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}O_2N_3J$, rote Prismen aus A., F. 158° (Zers.). — *Zimtaldehyd-p-jodphenylhydrazon*, $C_{15}H_{13}N_2J$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 140° (Zers.). — *4-p-Jodbenzolazophenol*, $C_{12}H_9ON_2J = J \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus diazotiertem p-Jodanilin und Phenol in alkal. Lsg., goldbraune Tafeln aus A., F. 172°. — *p-Jodbenzolazo-β-naphthol*, $C_{16}H_{11}ON_2J = J \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, dunkelrote Prismen aus Eg., F. 178°, swl. in sd. A. — *p-Jodphenylcarbamidsäureäthylester*, $C_9H_{10}O_2NJ = J \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, aus p-Jodanilin und Chlorkohlensäureäthylester in wenig Ä. in Ggw. von Pyridin, farblose Prismen aus A., F. 117°, sll. in A. — *p-Jodphenylcarbamidsäuremethylester*, $C_8H_8O_2NJ$, farblose Tafeln oder Prismen aus A., F. 142°. — *p-Jodoxanilsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_3NJ = C_6H_4J \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, aus 1 Mol. p-Jodanilin und 8 Mol. Oxalsäureäthylester bei 170° in 10 Min., farblose Tafeln aus A., F. 153°. — *Symm. Di-p-jodmalonanilid*, $C_{15}H_{12}O_2N_2J_2 = CH_2[CO \cdot NH \cdot C_6H_4J]_2$, aus 1 Mol. p-Jodanilin und 4 Mol. Malon-

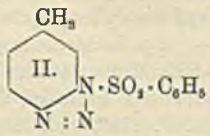
säureäthylester bei 170° in 10 Min., farblose Nadeln aus Eg., F. 267° (Zers.). — *p-Jodmalonanilidsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_3NJ$, entsteht als Nebenprod. der symm. Verb., farblose Tafeln aus A., F. 120°, ll. in A. — *Symm. Di-p-jodphenylcarbamid*, $C_{13}H_{10}ON_2J_2 = CO[NH \cdot C_6H_4J]_2$, aus 1 Mol. p-Jodanilin und 7 Mol. Harnstoff bei 180°, farblose Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bis 350°, fast unl. in Eg., unl. in A.; als Nebenprod. entsteht *p-Jodphenylcarbamid*, $C_7H_7ON_2J$, farblose Tafeln aus A., schm. nicht bis 300°, ll. in sd. A. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 124 bis 131. Januar. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

P. Brenans, *Nitrierung des p-Jodacetanilids.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 89—93. 20/1. — C. **1914**. I. 237.) DÜSTERBEHN.

Bernhard Flürscheim, *Über Trinitro-m-anisidin, 4-Brom-3,5-dichlornitrobenzol und die Chlorierung des p-Nitranilins.* Die Mitteilung von REVERDIN u. WIDMER (S. 356) veranlaßt den Vf., darauf hinzuweisen, daß er (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **8**. 185; C. **1913**. II. 628) das Trinitroaminoanisol, das Trinitroaminophenetol und das Trinitroaminophenol kürzlich beschrieben hat. BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 259; C. **1902**. II. 518) hat das *Trinitroaminophenol* als eine aus Tetranitrophenol durch alkoh. NH_3 entstehende Verb. vom Zersetzungspunkt ca. 240° beschrieben. Diese Angabe erwies sich nach einer Mitteilung BLANKSMAs an den Verf. als irrtümlich. Das von KÖRNER und CONTARDI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. I. 823; C. **1913**. II. 1038) angegebene Chlorierungsverf. für das p-Nitranilin ist bereits früher von dem Vf. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1773; C. **1909**. I. 158) angewendet worden. Das von KÖRNER und CONTARDI beschriebene 4-Brom-3,5-dichlornitrobenzol hat der Vf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **71**. 528; C. **1905**. II. 545) auf dem gleichen Wege wie diese Autoren dargestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 426. 7/2. [24/1.].) SCHMIDT.

Gilbert T. Morgan und **Godfrey Edward Scharff**, *Konstitution der o-Diazoimine.* Teil IV. *Isomere Benzolsulfo-3,4-tolylendiazoimide.* (Teil III: Journ. Chem. Soc. London **103**. 1391; C. **1913**. II. 1473.) *4-Benzolsulfo-3-nitro-p-toluidin*, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, aus 3-Nitro-p-toluidin und Benzolsulfochlorid in Toluol beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 140°, gelbe oder farblose Prismen aus Bzl., F. 101—102°, l. in Alkalicarbonat mit gelber Farbe. — *4-Benzolsulfo-3,4-tolylendiamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$, aus 10 g 4-Benzolsulfo-3-nitro-p-toluidin, in 200 ccm w. W. u. 2 ccm Eg. suspendiert, bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit 10 g Eisenfeile, farblose Nadeln aus W., F. 146—147°, ll. in A., wl. in PAe., l. in Alkalicarbonat; bildet mit Mineralsäuren Salze. — *4-Benzolsulfo-3,4-tolylendiazoimid*, $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ (I.), aus 4-Benzolsulfo-3,4-tolylendiaminhydrochlorid und $NaNO_2$ in W., farblose Prismen aus A., F. 118—119°; verwandelt sich beim Kochen seiner Lösungen in 3-Benzolsulfo-3,4-tolylendiazoimid (II.) (s. u.). — *3-Benzolsulfo-4-nitro-m-toluidin*, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, aus *4-Nitro-m-toluidin* [die von STÄDEL u. KOLB (LIEBIGS Ann. **259**. 224), COHEN und DAKIN (Journ. Chem. Soc. London **83**. 333; C. **1903**. I. 870) und Teil III. beschriebenen Prodd. sind identisch] und Benzolsulfochlorid in Toluol in Ggw. von Triäthylamin bei 130 bis 140° in 5 Stdn., Prismen aus Bzl., F. 137—138°, ll. in A., wl. in PAe.; liefert bei der Reduktion mit verd. Essigsäure und Fe *3-Benzolsulfo-3,4-tolylendiamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 134—135°, bildet mit SS. und Basen Salze. — *3-Benzolsulfo-3,4-tolylendiazoimid*, $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ (II.), aus 3-Benzolsulfo-





3,4-tolylendiaminhydrochlorid und $NaNO_2$ in W., farblose Prismen aus A., F. 150 bis 151°. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 117—23. Jan. Dublin. Royal College of Science for Ireland.) FRANZ.

J. Danysz, *Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Dioxydiaminoarsenobenzols und Silbers.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 644; C. **1913**. II. 2157 und DRP. Nr. 268220 u. 268221; S. 204.) Frisch gefälltes AgCl, AgBr u. AgJ lösen sich mehr oder weniger rasch in der wss. Lsg. des Salvarsanchlorhydrats; in diesen Lsgg. sind das Ag u. die Halogene maskiert. Da die Lsg. des AgBr u. AgJ in der Salvarsanlsg. verhältnismäßig langsam vor sich geht, so empfiehlt es sich, diese Silberhaloide vorher in KCN-Lsg. zu lösen. Man versetzt z. B. die Salvarsanlsg. tropfenweise mit einer AgBr-KCN-Lsg., bis unter Entw. von HCN ein bleibender Nd. entsteht u. bringt dann diesen Nd. durch tropfenweisen Zusatz von HCl wieder in Lsg. Auf diese Weise kann man auf 1 Mol. Salvarsanchlorhydrat 1 Mol. AgBr in Lsg. bringen. Aus dieser mehr oder weniger gefärbten Lsg. fällt man das Salvarsansilberbromid in Form des in W. unl. Sulfats aus, welches man durch Waschen mit W. von den letzten Spuren von KCN und KCl befreit. Man erhält so ein je nach dem AgBr-Gehalt orangegelb bis dunkelbraun gefärbtes Pulver, welches in schwach alkal. W. ll. ist.

Die korrespondierenden Chlorverbb. sind weniger wirksam, als die Jod- und noch weniger wirksam als die Bromverb. — Das Salvarsan kann sich mit wechselnden Mengen der Silbersalze vereinigen, doch dürfen gewisse Mengen von Ag ohne Schädigung der therapeutischen Wrkg. weder nach der einen, noch nach der anderen Seite überschritten werden. — Die von EHRLICH beschriebenen Hg-, Au- u. Pt-Verbb. sind etwas wirksamer als die Ag-Verbb., aber weniger beständig und relativ weit giftiger. Die Giftigkeit der AgBr-Verb. gleicht etwa derjenigen des Salvarsans, während ihr Sterilisierungsvermögen in vitro und in vivo weit stärker, als dasjenige des Salvarsans ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 199—201. [19/1.*].) DÜSTERBEHN.

E. Schmitz, *Versuche über die Haftfestigkeit der Arsensäure am aromatischen Kern.* Vf. hat eine Reihe von Verss. ausgeführt, um die Ursache der Zers. des Natriumarsanilats etc. beim Erhitzen der wss. Lsgg. zu untersuchen. Aus den Verss. ergibt sich zunächst, daß im Gegensatz zu den Monoalkalisalzen der *Arsanilsäure* ihre Dialkalisalze das Erhitzen ihrer wss. Lsgg. auf 100, bezw. 130° überstehen, ohne daß eine Abspaltung von Arsensäure stattfindet. Dabei ist es gleichgültig, ob Na oder ein anderes Alkalimetall zur Sättigung des zweiten Hydroxyls verwandt wird. Man kann also von einer Schutzwirkung der Alkalien auf Natriumarsanilat sprechen. Auch das Li übt eine ebenso kräftige Schutzwirkung aus wie die anderen Alkalimetalle, obwohl das Salz $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3HLi$ viel zersetzlicher ist als das entsprechende Na-Salz. Weiter wurde die Schutzwirkung kleinerer, von 0—1 Mol. steigenden Mengen NaOH untersucht. Es hat sich ergeben, daß das Maximum der Zersetzlichkeit bei einem Verhältnis Na : Arsanilsäure = 0,8 : 1 liegt, während die höchste Beständigkeit bei einem Verhältnis 1,5 : 1 schon fast erreicht ist. Von schwachen Basen erwies sich der Harnstoff geeignet, den Zerfall des Natriumarsanilats zurückzudrängen. Hier ist vielleicht das abgespaltene NH_3 Träger der Schutzwirkung. Das an sich beständige Molekül der Arsanilsäure verliert also durch schrittweise Neutralisation mit Alkali zunächst an Hitzebeständigkeit, während diese Eigenschaft ebenfalls schrittweise wiedergewonnen wird, wenn die vorhandenen Alkalimengen die zur B. der Monoalkalisalze notwendigen erreichen, bezw. übersteigen. Man wird also in dem nach Neutralisation des ersten Arsensäurehydroxyls verbleibenden Aciditätsrest den Ausgangspunkt der Zersetzungsprozesse sehen dürfen.

Um weiter zu entscheiden, ob auch die andere reaktionsfähige Gruppe des Arsanilatmoleküls, die Aminogruppe, eine aktive Rolle bei dem Zersetzungsvorgang spielt, wurde eine Reihe von Monoalkalisalzen aminosubstituierter Arsanilsäuren unter den gleichen Versuchsbedingungen geprüft. Die Verss. wurden mit Salzen von *Arsacetin*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)(AsO_3HNa)$, *Chloracetylarsanilsäure*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)(AsO_3HK)$, *Benzoylarsanilsäure*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)(AsO_3HNa)$, *Arsanilsäureharnstoff*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot NH_2)(AsO_3HNa)$, *Resorcinazofarbstoff der Arsanilsäure*, $C_6H_4[N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2](AsO_3HNa)$, *Acetanthranilarsinsäure*, $C_6H_3(COONa)(NH \cdot CO \cdot CH_3)(AsO_3HNa)$, *Phloroglucinaldehydverb. der Arsanilsäure*, *p-Phenolarsinsäure*, $OH \cdot C_6H_4AsO_3HNa$, und *Anisolarsinsäure* ausgeführt. Aus diesen Verss. geht hervor, daß auch die NH_2-Gruppe bei dem Vorgang beteiligt ist, der zum Zerfall des Arsanilatmoleküls führt, und daß ihre Festlegung durch gut haftende, unkomplizierte Substituenten die Zerstörbarkeit unter den eingehaltenen Bedingungen aufhebt. In allen Fällen war die Menge der gefundenen Arsensäure klein im Verhältnis zu der unter gleichen Umständen aus Natriumarsanilat freiwerdenden. Da demnach sowohl Festlegung des zweiten Arsensäurehydroxyls, als auch Verstopfung der NH_2-Gruppe die Zersetzlichkeit des Natriumarsanilats beim Erhitzen der wss. Lsgg. aufheben oder doch stark herabmindern, darf man in einer Wechselwirkung zwischen beiden Gruppen den Grund für den eintretenden Zerfall des Moleküls sehen. In der Arsanilsäure selbst können durch innere Salzbildung die sauren u. basischen Affinitäten der beiden reaktionsfähigen Gruppen ausgeglichen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 363—70. 7/2. [7/1.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses.) BUSCH.

Emil Fischer und **Hermann Strauss**, *Über die Carbomethoxyderivate der Phloroglucincarbonsäure und der Phloretinsäure.* Bei der Carbomethoxylierung der Phloroglucincarbonsäure unter Anwendung von Chlorkohlensäuremethylester und Dimethylanilin muß von diesen ein erheblicher Überschuß angewendet werden; der Prozeß geht daher weiter, indem auch das Carboxyl in Mitleidenschaft gezogen wird; es entstehen säureanhydridartige Stoffe, welche durch Behandlung mit Bicarbonat in k. wss.-acetonischer Lsg. ohne Schädigung der Carbomethoxygruppen in die S. verwandelt werden können. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2400. 3257; C. **1913**. II. 1217. 2126.) Es ist den Vff. nun gelungen, das indifferente Zwischenprod. zu isolieren. Es ist das *Anhydrid der Tricarbomethoxyphloroglucincarbonsäure* und der *Methylkohlensäure*, $(CH_3O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO_2CH_3$, und scheint das erste derartige *gemischte Säureanhydrid der Methylkohlensäure* zu sein. — Die Carbomethoxylierung der Phloretinsäure geht leicht in wss.-alkal. Lsg. vonstatten. Mit dem so erhaltenen Prod. mußte die *Carbomethoxyhydro-p-cumarsäure* von SONN (vgl. S. 388) identisch sein, da Phloretinsäure u. Hydro-p-cumarsäure als identisch gelten. In der Tat sind beide Präparate bis auf eine Differenz im F. (3°) sehr ähnlich.

Tricarbomethoxyphloroglucincarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_{11} = (CH_3O_2C \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$; aus Phloroglucincarbonsäure oder Monocarbomethoxyphloroglucincarbonsäure mit Benzol, Dimethylanilin und Chlorkohlensäuremethylester; das entstehende Anhydrid wird mit Kaliumbicarbonat zerstört; mkr. derbe, flächenreiche Krystalle (aus Essigester + PAe.); schm. unscharf gegen 123° (korr.) unter Gasentw.; ll. in Aceton, l. in A. u. h. W., wl. in Ä. — Chlorid, $C_{13}H_{11}O_{10}Cl$; unregelmäßige Blättchen (aus CCl_4 + PAe.); F. 53—55°; ll. in Bzl., Chlf. u. Aceton. — *Gemischtes Anhydrid der Tricarbomethoxyphloroglucincarbonsäure und der Methylkohlensäure*, $C_{15}H_{14}O_{13}$; Plättchen oder derbere, flächenreiche oder verwachsene Formen (aus Essigester + PAe.); F. 81—82°; ll. in k. Aceton u. Chlf., wl. in k. Bzl., Ä. und A.; wird von k. wss.

Basen schwer angegriffen. — *Carbomethoxyphloretinsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$ = $(CH_3O_2C\cdot O)C_6H_4\cdot CH_2CH_2CO_2H$; aus Phloretinsäure mit NaOH u. Chlorkohlensäuremethylester bei 0°; Nadeln oder vielfach verwachsene dünne Platten; F. 83—84°; ll. in Aceton u. Essigester; l. in h. W., wl. in A. — Chlorid, $C_{11}H_{11}O_4Cl$; unangenehm, ziemlich schwach riechendes Öl; Kp.$_{0,13}$ ungefähr 120°; flache Spieße; F. ungefähr 10—12°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 317—22. 7/2. [21/1.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

John Cannell Cain und **John Lionel Simonsen**, *Nitrosäuren aus 2,3-Dimethoxybenzoesäure und 4-Methoxyphthalsäure.* Da die Abbauprodd. des Nitrosantalindimethyläthers (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1073; C. **1912**. II. 1124) möglicherweise Nitroderivate der 2,3-Dimethoxybenzoesäure oder 4-Methoxyphthalsäure sind, sollten die sechs Mononitroderivate derselben synthesisiert werden, von denen aber nur vier erhalten wurden. — *2,3-Dimethoxytoluol*, $C_9H_{12}O_2$, aus 3-Oxy-o-tolylmethyläther, Methylsulfat u. KOH, Fl., Kp. ca. 202—203°. — *5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_9H_{11}O_4N$, aus 6 g 2,3-Dimethoxytoluol in 6 g Eg. und 9 g HNO_3 (D. 1,4) in 9 g Eg. in einer Kältemischung, farblose Nadeln aus verd. A., F. 175 bis 176°. — *5-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure*, $C_9H_9O_6N$, aus 1 g 2,3-Dimethoxybenzoesäure und 20 ccm HNO_3 (D. 1,25) in 10 Min.; aus 3 g 5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol, in verd. Na_2CO_3 suspendiert, bei mehrstdg. Kochen mit 350 ccm 5%ig. $KMnO_4$, Nadeln aus h. W., F. 174—175°; die Konstitution folgt aus der B. von 4-Nitroveratrol beim Erhitzen mit Anilin. — *5-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_6N$, aus dem Ag-Salz u. C_2H_5J, Nadeln aus A., F. 79°. — *5(4?),6-Dinitro-3-oxy-o-tolylmethyläther*, $C_8H_8O_6N_2$, aus 5 g 3-Oxy-o-tolylmethyläther in 5 g Eg. u. 8 g HNO_3 (D. 1,4) in 8 g Eg. in einer Kältemischung in 15 Min., schwefelgelbe Nadeln aus verd. A., F. 61°. — *5(4?),6-Dinitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_9H_{10}O_6N_2$, aus 7 g K-Salz des 5,6-Dinitro-3-oxy-o-tolylmethyläthers und 5 g Methylsulfat bei 140 bis 150° in 3 Stdn., farblose Tafeln aus A., F. 76—77°. — *2-Nitro-5,6-dimethoxy-m(p?)-toluidin*, $C_9H_{12}O_4N_2$, aus 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxytoluol und Schwefelammonium, orange Nadeln aus A., F. 95°. — *6-Nitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_9H_{11}O_4N$, aus 0,7 g 2-Nitro-5,6-dimethoxy-m-toluidin in 10 ccm A., 0,7 g H_2SO_4 u. 1 g Amylnitrit beim Erhitzen nach 15 Min., Nadeln mit $^1/_2H_2O$ aus verd. A., F. 47—48°. — *6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure*, $C_9H_9O_6N$, aus 1 g 6-Nitro-2,3-dimethoxytoluol, in verd. Na_2CO_3 suspendiert, beim Erhitzen mit 5%ig. $KMnO_4$, Nadeln aus W., F. 185° (vgl. WEGSCHEIDER, KLEMENC, Monatshefte f. Chemie **31**. 709; C. **1910**. II. 1218).

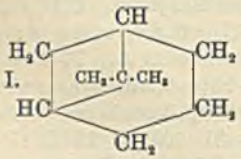
Aus 4 g 4-Methoxyphthalsäure erhält man beim Erhitzen mit 12 ccm HNO_3 (D. 1,4) auf dem Wasserbade in 15 Min. ein Gemisch von 3- u. 5-Nitrosäure, von denen bei 0° nur die 5-Säure durch methylalkoh. HCl verestert wird. — *5-Nitro-4-methoxyphthalsäuremethylester*, $C_{11}H_{11}O_7N$, Nadeln aus A., F. 115°. — *5-Nitro-4-methoxyphthalsäure*, $C_9H_7O_7N$, aus dem Ester, Prismen aus W., F. 201° (Zers.); entsteht auch durch Oxydation von *5-Nitro-4-methoxy-o-xylol*, $C_9H_{11}O_3N$, aus 5-Nitro-o-4-xylenol (CROSSLEY, BARTLETT, Journ. Chem. Soc. London **101**. 1299; C. **1913**. II. 1215) u. Methylsulfat, blaßgelbliche Krystalle aus A., F. 79°, mit verd. HNO_3, wobei eine *Nitromethoxy-o-toluylsäure*, $C_9H_9O_5N$, weiße Nadeln aus W., F. 235°, als Nebenprod. entsteht. — *3-Nitro-4-methoxyphthalsäure*, $C_9H_7O_7N$, Nadeln aus feuchtem Ä., F. 215—217° (Zers.), swl. in Bzl., Chlf., Ä., zll. in W., A., Essigester; $Ag_2C_9H_5O_7N$, weißer Nd. — *Anhydrid*, $C_9H_5O_6N$, mit Acetylchlorid dargestellt, Nadeln aus Bzl., F. 137—138°. — *Äthylester*, $C_{13}H_{15}O_7N$, aus dem Ag-Salz, Nadeln aus A., F. 93 bis 94°. — Die S. entsteht auch bei der Oxydation von 1-Nitro-2-naphthylmethyläther mit $KMnO_4$ in Ggw. von Na_2CO_3, wobei *2-Nitro-3-methoxybenzoesäure*, $C_8H_7O_5N$, Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ aus W., F. 205—207° (lebhafte Zers.) nach dem Gelbwerden bei 145° im vorher auf 135° erhitzten Bade. — *Äthylester*, $C_{10}H_{11}O_5N$, aus dem Ag-

Salz, Prismen aus A., F. 113°. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 156—65. Januar. London. Brondesbury Park. 24, Aylestone Avenue. Madras. Presidency College.) FRANZ.

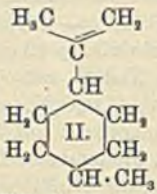
Eug. Grandmougin, *Bemerkung zu den halogensubstituierten Anthranilsäuren.* Wie LESSER, WEISZ (S. 364) hat auch Vf. gewisse Angaben von DORSCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] **33**. 32) bezüglich der *Tribrom-* und *Tetrabromanthranilsäure* nicht bestätigt gefunden. DORSCH hat ohne Zweifel nur Tribromanilin in Händen gehabt. Demnach sind die genannten beiden Säuren aus der Literatur zu streichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 384. 7/2. [20/1.] Mülhausen i. E. Organ. Lab. d. Höh. Städt. Chemieschule.) JOST.

F. W. Semmler und **J. Feldstein**, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.* (*Über Nopinan, β-Dihydrolimonen u. Caran.*) Um einen Einblick in gewisse physikalische Berechnungen einzelner isomerer Verbb. in der Sesquiterpenreihe zu gewinnen, um Schlüsse für die Konstitution ziehen zu können, war die Darst. einiger Grundkohlenwasserstoffe nötig. Es fehlten bisher die Daten von *Nopinan, β-Dihydrolimonen* und *Caran.* Die drei KW-stoffe wurden nach der Methode von WOLFF (LIEBIGS Ann. **394**. 94; C. **1913**. I. 249) dargestellt. Die zugehörigen Ketone wurden durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat in der Bombe in die Hydrazone überführt, aus welchen durch Erhitzen mit Natriummethylat in der Bombe (bei 180 bis 190°) die KW-stoffe erhalten werden.

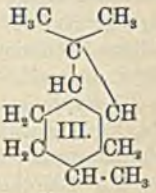
Experimenteller Teil. *Nopinan*, C_9H_{16} (I.). Aus Nopinon folgender Eigenschaften. $D.^{23}_{21}$ 0,9782, n_D = 1,478 88 (von SCHIMMEL & Co., Miltitz) erhält man das Hydrazon vom F. 42—43° (aus Essigäther). — Der KW-stoff zeigt nach dem Destillieren über Na: $Kp._{747}$ 149°, $D.^{22}_{22}$ 0,8611, n_D = 1,461 41, $\alpha_D = \pm 0$. — *β-Dihydrolimonen*, $C_{10}H_{18}$ (II.). Aus Dihydrocarvon ($Kp._{25}$ 112—114°, $D.^{23}_{21}$ 0,9275, n_D = 1,471 63, α_D = —16°) über das Hydrazon erhalten. Über Na destilliert $Kp._{750}$ 168—169, $D.^{21}_{16}$ 0,8217, n_D = 1,456 73, $\alpha_D = \pm 0°$. — *Caran*, $C_{10}H_{18}$ (III.). Aus



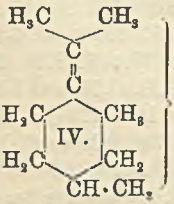
Nopinan.



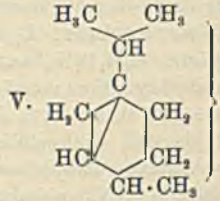
β-Dihydrolimonen.



Caran.



Dihydroterpinolen.



Tanacetan.

Caron ($Kp._{10}$ 92—93°, $D.^{20}_{16}$ 0,9502, n_D = 1,478 89, α_D = +102°) auf analogem Wege herstellbar. Die Umwandlung des Hydrazons wird, um Umlagerungen zu vermeiden, bei 145° vorgenommen. Über Na destilliert. $Kp._{750}$ 165—166°, $Kp._9$ 49 bis 50°, $D.^{20}_{20}$ 0,8381, n_D = 1,458 23, α_D = —34°. In äth. Lsg. wird bei Ggw. von PAe. kein H_2 aufgenommen. — *Dihydroterpinolen*, $C_{10}H_{18}$ (IV.). Aus Pulegon (von SCHIMMEL & Co., Miltitz) folgender Konstanten: $D.^{21}_{21}$ 0,9350, n_D = 1,486 27, über das Hydrazon: $Kp._{29}$ 129—131°, $D.^{22}_{21}$ 0,9563, n_D = 1,492 61, herstellbar.

KW-stoff. Kp.$_{748}$ 169—170°, D.$^{22}_{21}$ 0,8189, n_D = 1,458 23. — *Tanacetan*, $C_{10}H_{18}$ (V.). Das von SCHIMMEL & Co., Miltitz, gelieferte Keton (D.$^{20}_{21}$ 0,9158, n_D = 1,453 23) ergab ein Hydrazon von folgenden Konstanten: Kp.$_{18}$ 128—129°, D.$^{20}_{21}$ 0,9502, n_D = 1,4965. Der KW-stoff zeigte Kp.$_{747}$ 156—157°, D.$^{22}_{21}$ 0,8158, n_D = 1,441 21.

Vergleichstabelle der Molekularrefraktionen und Molekulardispersionen von β-Dihydrolimonen, Dihydroterpineolen, Tanacetan und Caran:

	β-Dihydrolimonen.				Dihydroterpinolen.			
	M_D	M_α	M_β	$M_\beta-M_\alpha$	M_D	M_α	M_β	$M_\beta-M_\alpha$
Gef.	45,71	45,55	46,36	0,81	46,00	45,79	46,62	0,83
Ber.	45,72	45,47	46,27	0,80	45,72	45,47	46,27	0,80
$E\Sigma$	+0,01	+0,08	+0,09	+0,01 (1%)	+0,28	+0,32	+0,35	+0,03 (3%)

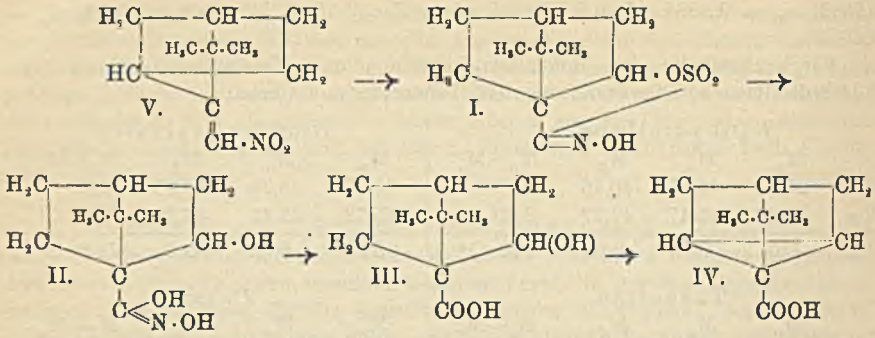
	Tanacetan.				Caran.			
	M_D	M_α	M_β	$M_\beta-M_\alpha$	M_D	M_α	M_β	$M_\beta-M_\alpha$
Gef.	44,69	44,45	45,17	0,72	44,95	44,72	45,45	0,73
Ber.	44,02	43,79	44,45	0,66	44,02	43,79	44,45	0,66
$E\Sigma$	+0,67	+0,66	+0,72	+0,06 (9%)	+0,93	+0,93	+1,00	+0,07 (10%)

Aus der Tabelle ist ersichtlich, wie die Exaltationen von β-Dihydrolimonen, welches eine Doppelbindung in der Seitenkette hat, angefangen bis zum Caran, das einen Dreiring am Sechsring hat, allmählich steigen. Die größte Mol.-Refr. u. Dispersion besitzt das letzte Molekül. Die Wichtigkeit der Darst. des Carans ergibt sich auch daraus, daß jetzt folgender Schluß mit größerer Wahrscheinlichkeit gezogen werden kann: die Inkremente, welche bei Molekülen mit Dreiringen beobachtet werden, sind nicht auf die Nachbarstellung einer Keto- oder anderen Gruppe, die früher angenommen, sondern auf den Dreiring selbst zurückzuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 384—89. 7/2. [24/1.] Breslau. Technische Hochschule.)

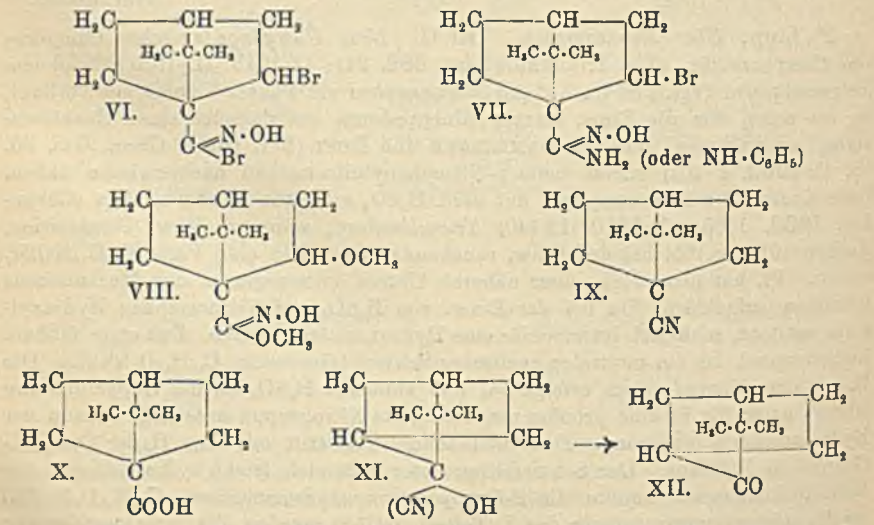
STEINHORST.

P. Lipp, *Über Nitrocamphen.* Teil II. *Neue Übergänge zwischen Camphen- und Camphanreihe.* (Teil I: LIEBIGS Ann. **399**. 241; C. **1913**. II. 1975.) Nachdem festgestellt war (vgl. Teil I.), daß im *Nitrocamphen* ein wahrer Nitrokörper vorliegt, lag es nahe, für die Einw. starker Mineralsäuren auf dasselbe einen Reaktionsverlauf anzunehmen, wie ihn BAMBERGER und RUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 48; C. **1902**. I. 401) zuerst beim p-Nitrophenylnitromethan nachgewiesen haben. Beim Kochen des Nitrocamphens mit verd. H_2SO_4 erhielten BREDT u. MAY (Chem.-Ztg. **1909**. 1265; C. **1910**. I. 440) *Tricyclensäure*, während MAY (Dissertation, Aachen 1910, S. 65) bei der Einw. rauchender wss. HBr eine Verb. $C_{10}H_{15}NOBr_2$ erhielt. Vf. hat diese Rkk. einer näheren Unters. unterzogen u. den Mechanismus derselben aufgeklärt. Da bei der Einw. von H_2SO_4 auf Nitrocamphen Hydroxylamin entsteht, muß sich intermediär eine Hydroxamsäure bilden. Das erste faßbare Zwischenprod. ist ein neutraler cyclischer Schwefelsäureester, $C_{10}H_{15}O_5NS$ (I.). Die B. aus dem Nitrocamphen erfolgt so, daß zunächst H_2SO_4 an die Doppelbindung addiert wird; die in eine primäre umgewandelte Nitrogruppe unterliegt sodann der Hydroxamsäureumlagerung. Das entstandene (OH) tritt mit dem H der $O\cdot SO_3H$-Gruppe als H_2O aus. Der Schwefelsäureester läßt sich leicht hydrolysieren, aus dem Reaktionsprod. konnte die *2-Oxyapocamphanhydroxamsäure*, $C_{10}H_{15}O_3N$ (II.) (= Camphenylhydroxamsäure des I. Teiles), isoliert werden, die in schwefelsaurer Lsg. leicht in Hydroxylamin u. Tricyclensäure (IV.) gespalten wird. Mittels HNO_2 wird nach HANTZSCH und SAUER (LIEBIGS Ann. **299**. 83; C. **98**. I. 241) die Oxysäure (IV.) gebildet, die identisch ist mit der von BREDT und MAY (l. c.) beschrie-

benen *Oxyapocamphancarbonsäure.* Die Umlagerung des Camphenringes in den Camphanring muß schon bei der Einw. von H_2SO_4 auf Nitrocamphen (V.) vor sich gegangen sein. Die Rk. ist durch folgende Formeln denkbar:



Bei der Einw. von HBr auf Nitrocamphen wird ebenfalls zunächst HBr addiert, wobei sich auch der Übergang der Camphen- in die Camphanreihe vollzieht. Dann erfolgt die Umlagerung der NO_2-Gruppe in die Hydroxamsäureform, wobei zugleich ein Ersatz des einen (OH) durch Br eintritt. Es resultiert: *2-Bromapocamphanhydroximsäurebromid*, $C_{10}H_{15}ONBr_2$ (VI.). Das Bromid ist bedeutend beständiger als der Schwefelsäureester, und ist die Isolierung auch eine leichtere. Das Bromatom der Seitenkette ist leicht ersetzbar, und erhält man in äth. Lsg. mit NH_3, bezw. Anilin: *2-Bromapocamphanamidoxim* und *-anilidoxim* (VII.). Das im Kern befindliche Bromatom ist bedeutend fester gebunden, beim Kochen mit W. wird aus dem Bromapocamphanamidoxim die entsprechende Oxyverbindung gebildet. Aus Bromapocamphanhydroximsäurebromid mit methylalkoh. Kali werden beide Br-Atome gegen Methoxyl ausgetauscht unter B. von *2-Methoxyapocamphanhydroxamsäuremethylester* (VIII.), der beim Kochen mit H_2SO_4 in Tricyclensäure und



Hydroxylamin gespalten wird. Bromapocamphanhydroximsäurebromid spaltet beim Erhitzen mit HCl ebenfalls Hydroxylamin ab, der endgültige Beweis für die Zugehörigkeit der letztgenannten Verb. zur Camphanreihe, sowie die Stellung des

zweiten Br-Atoms in Stellung 2 des Camphanringes, wird dadurch erbracht, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das *Nitril der Apocamphancarbonsäure* (IX.) entsteht, aus welchem durch Verseifung die *Apocamphancarbonsäure* (X.) entsteht (vgl. BREDT, MAY, l. c.).

Das Hydrochlorid des Oxyapocamphanamidoxims (VII.) spaltet, mit $NaNO_2$ behandelt, die Oximidogruppe als Stickoxydul ab und liefert ein Oxynitril, das Cyanhydrin des Camphenilons (= α-Oxycamphenilansäurenitril), $C_{10}H_{15}ON$ (XI.), welches beim Schmelzen seinen N als HCN unter B. von Camphenilon (XII.) abspaltet. Für die Rückverwandlung des Camphantypus in den Camphentypus ist das Vorhandensein beweglichen Wasserstoffs an ω-Kohlenstoff Bedingung oder, wie im Falle des ω-Oxycamphenilansäurenitrils, die Möglichkeit, daß der ω-Kohlenstoff dann als Radikal mit austreten kann.

Experimenteller Teil. *Schwefelsäureester der 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure*, $C_{10}H_{16}O_5NS$. 10 g Nitrocamphen werden allmählich in 50 g gekühlte H_2SO_4 (konz.) gerührt. Der mit Eis ausgeschiedene Schwefelsäureester wird durch Ätherextraktion isoliert. Aus Chlf.-PAe. kleine würfelähnliche, farblose Krystalle. F. 127° (unter Zers.). Ein Teil des Esters verwandelt sich beim Umkrystallisieren in einen Sirup. Beim Lösen in h. W. tritt bereits Zers. ein; auch wird beim langen Stehen der Verb. eine Zers. unter B. von Hydroxylaminsulfat konstatiert. — *2-Oxyapocamphanhydroxamsäure*, $C_{10}H_{17}O_3N$ (II.). Der Schwefelsäureester wird in wenig W. bei 40—50° gelöst und von dem Ungelösten mittels Ätherextraktion getrennt. Die wss. Lsg. dampft man im Vakuum ein, wobei die freie S. als rotbraun gefärbter, klarer Sirup zurückbleibt. Eine Reinigung kann über das Kaliumsalz, $C_{10}H_{16}O_3NK$, erfolgen. Der Sirup wird mit konz. K_2CO_3-Lsg. versetzt. Kleine, weiße Nadeln. Das getrocknete Kaliumsalz wird zur Herst. der freien S. in Methylalkohol gelöst und unter Kühlung HCl eingeleitet. Die S. ist ll. in k. A. und w. Essigester, wl. in Chlf., Bzl. und W. Aus Essigester schöne, farblose Täfelchen. F. 163—164° (korr., unter Gasentw.). — Mit Aceton gekocht, erhält man aus der rohen Säure eine *Verb. der Zus.* $C_{13}H_{21}O_3N$. Aus A. oder Pyridin nur schwer farblos zu erhaltendes Prod., F. 209—210° (korr.). In den meisten organ. Lösungsmitteln wl. Das Kondensationsprod. dürfte den Acetonrest in der 2-Stellung des Camphanringes enthalten, da es die Hydroxamsäurereaktion zeigt. — *2-Oxyapocamphancarbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$ (III.). Aus der vorsteh. S. durch Einw. von $NaNO_2$ + HCl. Die entstandene S. ist in den meisten organ. Lösungsmitteln ll. Aus h. Lg. (Kp. 60—70°) zunächst Dendriten, die sich bei längerem Stehen völlig in rhomboedrische Krystalle umwandeln. F. 240—242° (korr.) unter Aufschäumen bei langsamer Erhitzung. Mit Acetylchlorid tritt bereits in der Kälte lebhafte Rk. ein. Das isolierte sodalösliche *Acetat* zeigte den F. 117—118° (aus Lg.). Wird mit $NaNO_2$ in großem Überschusse gearbeitet, so wird durch den oxydierenden Einfluß des Stickoxyds etwas *Ketopinsäure* gebildet. F. 238—240° (korr.) aus W. — *Tricyclensäure*, $C_{10}H_{14}O_2$ (IV.). Aus wss. Aceton schöne, blätterige Krystalle. F. 150 bis 150,5° (korr.). — Aus der Hydroxamsäure durch Kochen mit H_2SO_4.

2-Bromapocamphanhydroximsäurebromid, $C_{10}H_{15}ONBr_2$ (VI.). Nach MAY (l. c.) hergestellt. Aus Lg. + Bzl. farblose, dicktafelige Krystalle. F. 132—133° (korr.). Beim Erhitzen mit rauchender HCl im Druckrohr (6—8 Stdn. auf 100°) wird die Verb. zersetzt unter B. von Hydroxylamin, einer S. und einem neutralen, halogenhaltigen, bisher noch nicht näher untersuchten Prod. vom F. 150—152°. — Bei der Einw. von Anilin in äth. Lsg. entsteht *2-Bromapocamphananilidoxim*, $C_{16}H_{21}ON_2Br$ (VII.). Aus Aceton dicktafelige Krystalle von rhombischem Umriß. F. 153,5 bis 154,5° (unter Zers.). Die Lsg. in Aceton wird in der Hitze gelb, beim Erkalten aber wieder farblos. Wl. in Essigester und A., swl. in Chlf., unl. in W. Beim Schmelzen und Kochen tritt Isonitrilgeruch auf. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$

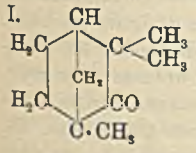
eine schmutzigviolette Färbung, die bei Wasserzusatz in ein schönes Blau übergeht. In Mineralsäuren l., in wss. Alkalien unl. Mit 25% HCl verrieben wird das Hydrochlorid gebildet, welches jedoch mit W. sofort wieder hydrolysiert wird. — Analog entsteht bei der Einw. von NH_3 in äth. Lsg. *2-Bromapocamphanamidoxim*, $C_{10}H_{17}ON_2Br$ (VII.). Farblose, flache Nadeln vom Aufschäumungspunkt 156° (rasch erhitzt). Sll. in Mineralsäuren. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. Beim Kochen mit W. resultiert *2-Oxyapocamphanamidoxim*, $C_{10}H_{18}O_2N$. Aus sehr verd. A. F. 180—181° (korr.) unter Zers. Die Verb. gibt eine tiefrote $FeCl_3$-Rk. FEHLINGsche Lsg. erzeugt in der wss.-alkoh. gesättigten, heißen Lsg. eine rotbraune Färbung, bei längerem Stehen krystallisiert das Cu-Salz in Form bordeauxfarbiger Nädelchen mit schönem Bronzeglanz. — *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{18}O_2N \cdot HCl$. Weißes, in W. sll. Pulver. Das Hydrochlorid gibt mit $NaNO_2$-Lsg. in geringem Überschuß *α-Oxycamphenilansäurenitril*, $C_{10}H_{15}ON$ (XI.). Aus Ligroin (Kp. 50—60°) gedrungene prismatische Krystalle, die zu Warzen vereinigt sind. F. ca. 145° (im vorgeheizten Bad, unter Abspalten von HCN). Gegen Oxydationsmittel, sowie PCl_5 sehr beständig. Bei Verss., es durch Einw. von rauchender, wss. HCl in äth. Lsg. zu verseifen, wurde ein zwischen 165 und 170° ohne Zers. schmelzendes Isomeres erhalten, welches sich bereits durch Umkrystallisation aus Lg. in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt. Im Destillationsrückstand wurde NaCN nachgewiesen. Wird die Schmelze des Nitrils nach dem Aufhören der HCN-Entw. kurz mit wss. NaOH aufgekocht, so kann mit Wasserdampf das gebildete *Camphenilon*, $C_9H_{14}O$ (XII.), isoliert werden. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}ON_3$, aus verd. A. F. 223—224° (korr.). — *2-Methoxyapocamphanhydroxamsäuremethylester*, $C_{12}H_{21}O_3N$ (VIII.). Entsteht aus Bromapocamphanhydroximsäuremethylester durch Einw. von methylalkoh. Kali. Aus Lg. (Kp. 50—60°) schön ausgebildete rautenförmige Täfelchen. F. 102,5—104° (korr.). In wss. Alkali unl. In 50%ig. H_2SO_4 und starker HCl l., aus diesen Lsgg. mit W. ausfällbar. — *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{21}O_3N \cdot HCl$. In absol. äth. Lsg. herstellbar. Zerfällt sofort an der Luft. — Der Ester gibt beim Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 für einen Moment *Tricylensäure*, $C_{10}H_{14}O_2$ (IV.) Aus wss. Aceton, F. 149—150°, nebenbei entsteht ein Lactongemisch, welches nicht näher untersucht ist.

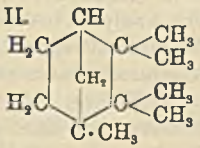
Apocamphanonitril, *Apocamphancarbonsäure* und *ω-Aminocamphan*. 2-Bromapocamphanhydroximsäurebromid gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eg. + HCl. *Apocamphanonitril*, $C_{10}H_{15}N$ (IX.). Mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch abblasbar, durch Ausäthern des Destillats gewonnen, geringe Mengen einer Base lassen sich aus dem Ä. mit HCl ausziehen. Aus verd. A. Dendriten, F. 171—172° (korr.), bei 170° tritt wieder Erstarren ein. In h. Wasser und verd. Mineralsäuren unl., sll. in organischen Lösungsmitteln. — Aus der salzsauren Lsg. der Base konnte *ω-Aminocamphan*, $C_{10}H_{19}N$, isoliert werden. In A. ll., mit Ä. in Form farbloser Prismen ausfällbar. — *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{19}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, hellorangefarbige Blättchen. — Bei der Verseifung des Nitrils mit 70%ig. H_2SO_4 im Druckrohr (190°, 2 Stdn.) entsteht *Apocamphancarbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_2$ (X.). Aus verd. A. permanganatbeständige flache Nadeln und Dendriten, F. 221—222° (korr.), erstarrt wieder bei 221°. — Nitrocamphen addiert beim Kochen mit KCN in alkoh. Lsg. unter Rückfluß ein *Additionsprodukt*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$. In den organischen Lösungsmitteln ll., mit Ausnahme von Lg. Aus Lg. chlorammoniumähnliche unscheinbare Aggregate vom F. 165—166°. Die Verb. besitzt eine klebrige, paraffinartige Konsistenz. Mit der Aufhebung der Doppelbindung des Nitrocamphens verschwindet die Farbe, auch ist das Additionsprod. in wss. Alkali l. Ob dieses Nitronitril der Camphen- oder Camphanreihe angehört ist späteren Unterss. vorbehalten. (LIEBIGS Ann. **402**. 343—64. 30/1. 1914. [23/12. 1913.] Aachen. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) STEINHORST.

Heinrich Wienhaus, *Ester der Chromsäure.* Vf. beobachtete, daß schon beim bloßen Umschütteln verd. wss. Lsgg. von Chromsäure mit gewissen Alkoholen Chromsäureester entstehen können. Unter Mitwirkung von **W. Treibs** wurde folgendes Verf. ausgearbeitet. Man behandelt die Alkohole in Lsg. von CCl_4 oder PAe. (die sich besonders gut eignen, weil sie der Chromsäure widerstehen, niedrig sieden und kaum W. aufnehmen) mit überschüssigem, trockenem Chromtrioxyd und gießt von dem unverbrauchten Anteil ab, der durch das entstandene W. teilweise zerflossen ist. Nach dem Filtrieren läßt man im Vakuumexsiccator eindunsten. Da primäre u. sekundäre Alkohole oxydiert werden, beschränkt sich die Möglichkeit, Ester der Chromsäure zu erhalten, auf tertiäre Alkohole, vorausgesetzt, daß diese sonst gegen H_2CrO_4 beständig sind. Die bisher gewonnenen Verbb. gehören zu den neutralen Estern der n. Säure H_2CrO_4.

Die Ester sind fl. oder krystallisiert gelb- bis weinrot und sehr verschieden beständig. Krystalle, die sich im Dunkeln, wie es scheint, unbegrenzt lange halten, werden im Sonnenlicht bald mißfarbig, schließlich grün. Zers. in Lsg. macht sich durch einen dunkelbraunen Bodensatz bemerkbar. In W. sind die bisher dargestellten Ester so gut wie unl. Gegen Alkalilaugen und Barytwasser sind die Ester beständig (Unlöslichkeit in W.). Erwärmen mit alkoh. Laugen, sowie reduktive Spaltung bewirken leicht Rückbildung des tertiären Alkohols. — Chromsäureester liefern nicht, wie die S. selbst, nach Zusatz von H_2O_2 beim Durchschütteln mit Ä. eine kornblumenblaue Färbung. Der Umstand, daß die *Chromsäure* bei Ggw. gewisser tertiärer Alkohole aus wss. Lsg. in Ä., PAe. u. dgl. übergeht, kann gegebenenfalls zu ihrem *Nachweise* dienen, da sich die Rk. sofort durch Rotfärbung der organischen Lösungsmittel kundgibt. PAe. selbst nimmt keine Spur freier Chromsäure auf. — Bisweilen dürfte die Rk. auch als *Nachweis tertiärer Alkohole* verwendet werden können. Behält nämlich die mit CrO_3 behandelte Lsg. der Substanz in CCl_4 oder PAe. längere Zeit rein rote Farbe, so ist über die tertiäre Natur des Alkohols kein Zweifel mehr. Ein Mißfarbigwerden sagt nichts aus, da zwar primäre u. sekundäre Alkohole immer, häufig aber auch tertiäre einer raschen Oxydation anheimfallen. — Bei der einfachen Darstellungsmethode der Chromsäureester, ihrer guten Krystallisierfähigkeit und dem Mangel an sonstigen Methoden zur Isolierung tertiärer Alkohole wird das Verf. häufig von Nutzen sein.

Das von Gomberg (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2402) beschiebene *Triphenylmethylchromat* gehört nicht zu den hervorragend beständigen Chromsäureestern; überhaupt scheint die Phenylgruppe der Beständigkeit Eintrag zu tun. — p-Menthanol-(8) und -(1) liefern nur fl., mäßig beständige Chromate. — *p-Menthanol-(1)-chromat*, $(C_{10}H_{19})_2CrO_4$, dunkelbraunrotes Öl; verknistert kräftig beim Veraschen. — *Chromat des Methylfenchols*, $(C_{11}H_{19})_2CrO_4$, aus Methylfenchylalkohol (Methylfenchol) (II.) u. Chromsäure. Das *Methylfenchol* wird gewonnen durch Umsetzung des Fenchons (I.) mit Methylmagnesiumjodid. Das Methylfencholchromat bildet





weinrote, derbe Nadeln und Prismen aus PAe. u. reinem Aceton; hält sich, vor direktem Licht geschützt, längere Zeit unverändert; so gut wie geruchlos; zll. in organischen Mitteln, unl. in W. Im pulverisierten Zustande zinnoberrot. $[\alpha]_{Li\text{-}rot} = -30{,}0^0$ (1 g mit CCl_4 oder PAe. auf 10 ccm gebracht). Die Beststt. des Mol.-Gew. wurden in Bzl. nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt. — Durch H_2O_2 verliert die Chromsäure die Fähigkeit zur B. des roten Esters. — Im *Methylfenchylchlorid*, $C_{11}H_{19}Cl$, ist das Cl verhältnismäßig fest gebunden;

die Lsg. bleibt beim Behandeln mit Chromsäure farblos. — Bei der Isolierung des Methylfenchols leistet die Überführung in das Chromat vorzügliche Dienste.

Chromat des Äthylfenchols, $(C_{12}H_{21})_2CrO_4$, glänzende Nadeln aus PAe. beim Eindunsten; Pulver zinnoberrot; in Habitus und Farbe der Methylverb. ähnlich, aber schwerer l.; schm. nicht, sondern wird bei 140° schwarz, in höherer Temp. wieder heller, schließlich graugrün (Chromoxyd); $[\alpha]_{Li\text{-}rot} = +22,5°$ (0,4 g mit CCl_4 auf 10 ccm gebracht). Das *Äthylfenchol* wurde aus Fenchon u. Äthylmagnesiumjodid erhalten. — *Chromat des Methylborneols*, $(C_{11}H_{19})_2CrO_4$, hellorangefarbene Nädelchen aus PAe.; wird um 105° mißfarbig, ohne zu schm.; verbrennt in der Flamme unter Sprühen; löst sich mittelschwer; im trockenen Zustande beständig; die CCl_4-Lsg. dreht nach links. — Die Chromatrk. ist ein einfaches Mittel Methylborneol von Campher zu unterscheiden; Spuren des ersteren färben über CrO_3 stehenden CCl_4 rot, Campher läßt ihn farblos. — *Cedrol*, früher Cedercampher genannt, ist ein tertiärer Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$, von unbekannter Konstitution; Nadeln, bezw. dicke, vierseitige Säulen aus PAe.; F. 86°. — *Chromat des Cedrols*, $(C_{15}H_{25})_2CrO_4$, sternförmig gruppierte, gelbrote, schmale Prismen aus CCl_4 beim Verdunsten; wird bei 100° dunkler u. schm. bei 115° zu einer schwarzen Fl.; $[\alpha]_{Li\text{-}rot} = +79,4°$ (0,5 g mit CCl_4 auf 10 ccm gebracht). — *Ledumcampher*, besser *Ledol* (tertiärer Sesquiterpenalkohol); weiße Nädelchen aus PAe.; F. 105°. — *Chromat des Ledols*, $(C_{15}H_{25})_2CrO_4$, weinrote, kurze, anscheinend monokline Prismen; schm. bei 92° zu einer schwarzen Fl. Aus den Kryställchen wittern zarte, weiße Nädelchen (Ledol?) heraus. $[\alpha]_{Li\text{-}rot} = +30,0°$ (0,4 g zu 10 ccm gelöst). — Von den krystallisierten Sesquiterpenalkoholen wurden bis jetzt noch *Patschulicampher* und Guajol (Champacol) geprüft. Ersterer gab ein beständiges rotes Chromat, ist also tertiär. *Guajol* wurde ziemlich rasch oxydiert, ist demnach wahrscheinlich sekundär, doch ist die tertiäre Natur nicht ausgeschlossen. — Hydroaromatische Vertreter sekundärer Alkohole wurden zers. Thymol wurde in Lsg. lebhaft blau (Chinhydron), eine Eugenollösung reduzierte das CrO_3, ohne Farbe anzunehmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 322—31. 7/2. [10/1.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

I. **Bellucci** und **L. Grassi**, *Beitrag zur Kenntnis der Oxoniumsalze. Additionelle Verbindungen des Cineols.* Nach einer eingehenden Würdigung der bisher zur Deutung der Oxoniumsalze aufgestellten Theorien kommt Vf. zu dem Schluß, daß es bei dem heutigen Stand der Kenntnisse am besten ist, diese Salze als einfache molekulare Additionsverbb. zu betrachten und von ihrer Konstitution völlig abzusehen. Vf. hat das Kombinationsvermögen einer Reihe von organischen Verbb. mit einer einzigen Substanz untersucht und besonders darauf geachtet, inwieweit Stellungsisomerie diese Kombinationsfähigkeit beeinflußt. Als O-haltige Substanz wurde das *Cineol*, $C_{10}H_{18}O$, gewählt, weil es eine große Tendenz zur B. von Additionsverbb. aufweist, weil es ein gutes Lösungsmittel für viele Substanzen ist, und weil endlich sein E. (+1°) für thermische Analysen besonders geeignet erscheint.

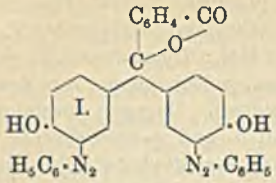
Untersucht wurden Substanzen, welche alle entweder ein oder mehrere Phenolhydroxyle enthielten. Das System Cineol-Carvacrol konnte nicht untersucht werden, weil das Gemisch bei tiefer Temp. nicht krystallisierte. Das Vorliegen der BAEYER-VILLINGERschen *Verb. des Cineols mit Resorcin* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1209; C. **1902**. I. 997), $2C_{10}H_{18}O \cdot C_6H_6O_2$, konnte durch die thermische Analyse nicht bestätigt werden, dagegen wurde für die HENNINGschen *Additionsverbb. mit α- und β-Naphthol* (C. **99**. I. 764), $\alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot OH \cdot C_{10}H_{18}O$ u. $\beta\text{-}C_{10}H_7 \cdot OH \cdot C_{10}H_{18}O$, mit den FF. α = 73—75° und β = 50° der Beweis erbracht. Das *Cineol*, Kp. 172,5°, E. +1°, war vor Licht und Feuchtigkeit geschützt haltbar. Zu jeder Best.

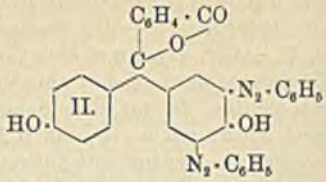
wurden 20 g Gemisch angewendet. Erhalten wurden *Additionsverbb.* von einem Mol. *Cineol* mit je einem Mol.: *Phenol*, F. +8°, *α-Naphthol*, F. +75°, *β-Naphthol*, F. +48°, *o-Kresol*, F. +50°, *m-Kresol*, F. —5°, *p-Kresol*, F. 1,5°, *Brenzcatechin*, F. +39°, *Resorcin*, F. +89°, *Guajacol*, F. +5°, *Salicylsäuremethylester*, F. —15°, *Thymol*, F. +4,5°, von zwei Mol. Cineol u. einem Mol.: *Hydrochinon*, F. +106,5°. Mit p-Oxybenzoesäure scheint eine Verb. vorzuliegen, jedoch konnte ihre Zus. nicht bestimmt werden, da vor dem Schmelzen Zers. eintrat. Dagegen vereinigte sich das Cineol nicht mit *o-*, *m-* und *p-Nitrophenol*, mit *o-* und *m-Amidophenol*, mit *o-* und *m-Oxybenzoesäure* und mit *Salicylsäurephenyl-* und *-naphthylester*. Die erhaltenen Resultate scheinen gegen die Theorie der Oxoniumsalze und der basischen Natur des Sauerstoffs zu sprechen, da Phenol zwar addiert wird, aber die stärker sauren Nitrophenole nicht. Im übrigen halten Vff. in Anbetracht des spärlichen Untersuchungsmaterials es noch für verfrüht, aus ihren Arbeiten bestimmte Schlüsse zu ziehen. (Gazz. chim. ital. **43.** II. 712—35. 18/12. 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)
CZENSNY.

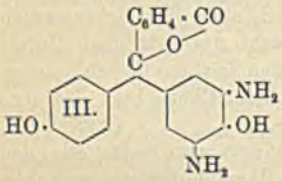
Ludwig Rosenstein und **E. Q. Adams**, *Die Ionisationsprodukte aus den Phenolphthaleinsalzen.* Das Verteilungsverhältnis von Phenolphthalein zwischen Bzl. und W. ist nach colorimetrischen Messungen 13,1. Der Anteil unionisiertes Phenolphthalein in Lsgg. verschiedener H-Ionenkonzentration wurde durch Ausschütteln mit Bzl. bestimmt. Der Anteil an doppelt geladenem Ion in denselben Lsgg. wurde aus ihren Farben bestimmt. Die Summe dieser 2 Fraktionen war immer viel kleiner als 1. Der im Maximum beobachtete Unterschied gegenüber der Einheit betrug 0,509 bei einer H-Ionenkonzentration von $7,63 \times 10^{-10}$ Mol. pro l. Diese Differenz stellt den Anteil von Phenolphthalein dar, welches als Zwischenion zugegen ist. Mittels der zwei vorher bestimmten Konstanten für Phenolphthalein und unter der Annahme, daß nur das zweiwertige Phenolphthaleinion gefärbt ist, wurde gezeigt, daß in einer Lsg. mit $5,71 \times 10^{-10}$ Mol. H-Ionen pro l die Konzentration des Zwischenions ein Maximum erreicht hat, nämlich 50,2% des gegenwärtigen Phenolphthaleins. 24,9% sind zweiwertiges Ion und 24,9% unionisiertes Phenolphthalein. Auf graphischem Wege ist gefunden worden, daß in einer Lsg. mit $5,8 \times 10^{-10}$ Mol. H-Ionen pro l die Konzentration des Zwischenions 50,5% des anwesenden Phenolphthaleins beträgt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **35.** 1883—88. Dezember [2/9.] 1913. Berkeley, California. Chem. Lab. of the Univ.)
LEIMBACH.

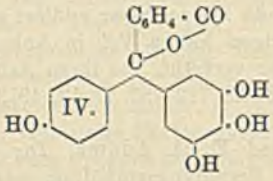
P. Schestakow und **Th. Nocken**, *Über die Konstitution der Bisazophenolphthaleine und der gefärbten Phenolphthaleinsalze.* Es ist bisher nicht gelungen, aus gefärbten Lsgg. der Phenolphthaleinsalze Derivate der Chinonform abzuscheiden und damit einen direkten Beweis für ihre Anwesenheit in diesen Lsgg. zu erbringen. Eine für diesen Nachweis brauchbare Rk. ist die Kupplung mit Diazoniumsalzen. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Phenolphthalein in alkal. Lsg. entstehen zu ca. 40% *Bisbenzolazophenolphthalein.* Analoge Verbb. sind von B. ODDO (Gazz. chim. ital. **43.** II. 175; C. **1913.** II. 1305) aus Phenolphthalein und diazotiertem p-Toluidin, bezw. o-Nitranilin dargestellt worden; ODDO erteilte ihnen die Formel I. Da das Bisbenzolazophenolphthalein sich über die Diaminoverb. in das entsprechende Phenol überführen läßt, und letzteres sich als das *Pyrogallolphenolphthalid* (IV.) erweist, so kommt der von den Vff. dargestellten Azoverb. die Formel II. zu; die analoge Struktur müssen die Verbb. von ODDO besitzen. Diese Verbb. können nicht aus der Lactonform der Phenolphthaleinsalze entstanden sein. Das bei der Reduktion des Bisbenzolazophenolphthaleins entstehende Diaminophthalein hat die Formel III. u. ist identisch mit dem *Diaminophenolphthalein* von GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32.** 1132; C. **99.** I.

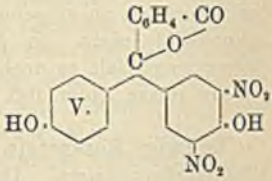
1183) und von ODDO (l. c.). Demnach kommt dem *Dinitrophenolphthalein* von GATTERMANN die Formel V. zu.











Bisbenzolazophenolphthalein (II.). Aus Phenolphthalein in NaOH mittels Benzoldiazoniumchlorid. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 189—190°; unl. in W.; ll. in A., CS_2; l. in Alkalien mit roter Farbe. — *Diaminophenolphthalein* (III.). Aus Bisbenzolazophenolphthalein mittels Sn + HCl. In Alkalien mit blauer Farbe l. — *Pyrogallolphenolphthalid* (IV.). Aus dem diazotierten Diaminophenolphthalein mittels sd., wss. $CuSO_4$-Lsg. Gelbbraun, hygroskopisch, schm. oberhalb 300°. Ist nicht in ganz reinem Zustand erhalten worden. — *Tetraacetylverb.*, $C_{28}H_{22}O_{10}$. Aus dem Phthalid, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Krystalle aus wss. A., F. 145°; unl. in W., ll. in A. u. Bzl., unl. in Alkalien; wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Rückbildung des Phthalids verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 331—36. 7/2. [8/1.] St. Petersburg. Chem. Inst. d. Polytechn. Inst.) SCHMIDT.

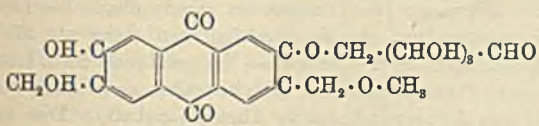
J. Herzig, *Über Purpurogallin.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Tetraacetylpurpurogallin in Eg. erhielt Vf. (gemeinsam mit **Trenkle**) an Stelle des von NIERENSTEIN und SPIERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3151; C. **1913**. II. 1978) beschriebenen *Tetraacetylpurpurogallinphenylhydrazons* ausschließlich *Purpurogallin*, $C_{11}H_8O_5$. Das Ausgangsmaterial war nach NIETZKI und STEINMANN dargestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 38—39. 24/1. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

H. Hérissey und **A. Aubry**, *Biochemische Synthese des α-Methylgalaktosids.* Mit Hilfe der in einer 5%ig. wss. Maceration der an der Luft getrockneten untergärigen Hefe enthaltenen Enzyme gelingt es, α-Methylgalaktosid aus Galaktose u. Methylalkohol darzustellen. Angewandt wurden 95—100 g Galaktose, 2000 ccm der erwähnten Maceration, 1500 ccm Methylalkohol u. W. ad 10000 ccm. Nach ca. 4 Monate langer Einw. bei gewöhnlicher Temp. wurde die Reaktionsflüssigkeit wie üblich verarbeitet. Ausbeute etwas mehr als 2 g reines Methylgalaktosid. Farblose, sehr schwach süß schmeckende Krystalle aus A., die ein Mol. Krystallwasser enthalten, F. des getrockneten Prod. 114—115°, $[\alpha]_D$ des wasserhaltigen Prod. = +176° 3′ (c = 0,9826), reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, wird durch 3%ig. sd. H_2SO_4 völlig hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 204—6. [19/1.*].) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Enzymatische Gleichgewichte. Wiederaufnahme der Hydrolyse oder Synthese infolge von in der Zusammensetzung der Gemische verursachten Änderungen.* Unterwirft man z. B. eine Lsg. von *β-Methylglucosid* der

Einw. von Emulsin, so gelangt man zu einem Gleichgewichtszustand zwischen der hydrolysierenden und synthetisierenden Wrkg. des Enzyms. Stört man dieses Gleichgewicht, indem man z. B. die gebildete Glucose durch Bierhefe entfernt, so setzt sofort die Hydrolyse von neuem ein, während umgekehrt, wenn man die Glucosemenge durch Zusatz von Glucose vergrößert, die Synthese wieder beginnt. — Die gleichen Vorgänge dürften sich in der lebenden Zelle vollziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 206—9. [19/1.]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 104 bis 109. 1/2.) DÜSTERBEHN.

E. **Léger**, *Über die Konstitution des Homonataloins und Nataloins.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 172; C. **1912**. II. 1124.) Konstitution des Homonataloins. Das *Nataloemodin* besitzt nicht die von O. FISCHER u. H. GROSS für das Rhabarberemodin aufgestellte Formel $C_{14}H_4O_2(OH)_3(CH_3)$, sondern die von ROBINSON und SIMONSEN vorgeschlagene: $C_{14}H_5O_2(OH)_2(CH_2OH)$, denn der Methyläther des Nataloemodins bildet ein krystallisiertes Pentabromderivat, was nach der ersteren Formel, die in den Benzolkernen nur vier durch Halogen vertretbare H-Atome enthält, unmöglich wäre. Das Nataloemodin ist also wie das Aloemodin ein Dioxyanthrachinonylcarbinol. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Na-Acetat bildet das Homonataloin drei isomere Pentaacetylderivate, von denen das eine amorph, die beiden anderen krystallinisch sind. Keines der drei Derivate leitet sich vom ursprünglichen Homonataloin selbst ab; das Essigsäureanhydrid ruft hier nicht nur eine Esterifizierung, sondern zugleich auch eine Isomerisierung hervor. — Das Mol. des Homonataloins enthält also 5 OH-Gruppen, und nicht 4, wie dies durch die Formel $C_{21}H_{20}O_9$ zum Ausdruck kommen würde. Da ferner bei der Einw. von Na_2O_2 auf Homonataloin Methylnataloemodin erhalten worden ist, so kann angenommen werden, daß bei der Oxydation durch Na_2O_2 eine das fünfte OH enthaltende Gruppe vom Homonataloin abgespalten worden ist. Diese Schlußfolgerungen führen für das Homonataloin zur nebenstehenden Konstitutionsformel, entsprechend der Zus. $C_{22}H_{22}O_{10}$. Die Fixierung des Arabinosemoleküls erfolgt durch die primäre Alkoholgruppe unter Aufrechterhaltung der Aldehydgruppe, wodurch die schwere Spaltbarkeit des Homonataloins und sein Reduktionsvermögen erklärt werden. Die Unbeständigkeit der CH_2OH-Gruppe gegenüber Na_2O_2 findet durch die Nachbarschaft der OH-Gruppe ihre Erklärung. — Die Stellung der Substituenten in der obigen Formel ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, aber sehr wahrscheinlich.



Konstitution des Nataloins. Das Nataloin, welchem Vf. jetzt die Zus. $C_{22}H_{24}O_{10}$ zuerteilt, liefert bei der Einw. von Na_2O_2 gleichfalls Methylnataloemodin, bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat ebenfalls 3 Pentaacetylderivate, welche denjenigen des Homonataloins ähnlich sind. Das Nataloin enthält also gleichfalls 5 OH-Gruppen. Der Zucker des Nataloinmoleküls ist eine Pentose. Das Nataloin unterscheidet sich vom Homonataloin dadurch, daß die CH_2OH-Gruppe des letzteren durch die Gruppe $—CH_2·CH_2OH$ ersetzt ist. Die reichliche B. von Essigsäure bei der Chromsäureoxydation des Nataloins vollzieht sich, zum Teil wenigstens, auf Kosten dieser Gruppe $—CH_2·CH_2OH$, denn das Barbaloin, welches wohl eine Pentose, nicht aber die obige Gruppe enthält, liefert bei der gleichen Behandlung nur sehr wenig Essigsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 185 bis 188. [19/1.*].) DÜSTERBEHN.

Raoul Combes, *Untersuchungen über den chemischen Prozeß der Bildung der Anthocyanpigmente.* (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31.** 570—78. 29/1. — C. **1912.** I. 40; **1914.** I. 158.) DÜSTERBEHN.

M. Tswett, *Beiträge zur Kenntnis der Anthocyane. Über künstliches Anthocyan.* Ein alkoh. Extrakt von Äpfelschnitzeln färbt sich beim Erwärmen mit etwas konz. HCl schön rot; die Farbe kann durch Zusatz von Formaldehyd oder Acetaldehyd verstärkt werden; sie ist dann tief violettrot. Der Farbstoff kann mit W. flockig ausgefällt werden. Besser wird die mit Na_2CO_3 oder mit $CaCO_3$ neutralisierte und mit W. verd. Lsg. mit Ä. extrahiert und der Farbstoff aus der äth. Lsg. durch Schütteln mit W. gefällt. Die Flocken geben, in salzsaurem A. gel., wieder eine schöne Farbstofflsg.

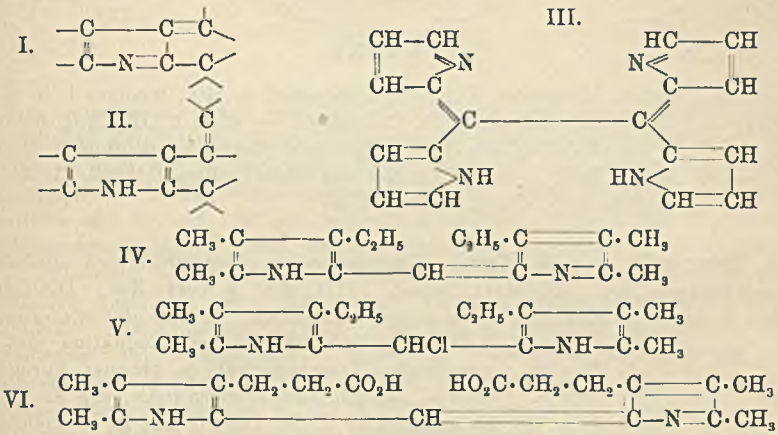
Der Farbstoff ähnelt im Aussehen und spektralem Verhalten sehr den natürlichen Anthocyanen. Auch das chemische Verhalten ist ein gleiches in vieler Hinsicht. Das „*künstliche Anthocyan*" ist unl. in W. u. Ä., l. in A. Die alkoh. Lsg. entfärbt sich leicht und nimmt nach Säurezusatz wieder die ursprüngliche Farbe an. Mit KOH vorsichtig versetzt, wird die rote Lsg. zuerst blau (graublau), dann leuchtend grün. S. regeneriert die Farbe. $NaHSO_3$ und Phenylhydrazin entfärben die essigsaure Farbstofflsg. Bleiacetat gibt blauen Nd.

Das Chromogen des Farbstoffs ist im alkoh. Extrakt der Äpfel enthalten; mit Ä. oder Chlf. läßt es sich nicht extrahieren. In W. ist es ein wenig, wahrscheinlich kolloidal, l. Vielleicht handelt es sich um tannoide Substanzen. (Biochem. Ztschr. **58.** 225—35. 18/12. [16/11.] 1913. Warschau. Botan. Inst. des Polytechnikums.) RIESSER.

Ch. Dhéré, *Photographische Bestimmung der Fluorescenzspektren der Chlorophyllfarbstoffe.* (Vgl. DHÉRÉ und RYNCKI, C. r. d. l'Acad. des sciences **157.** 501; C. **1913.** II. 1680 und DHÉRÉ u. BURDEL, C. r. d. l'Acad. des sciences **157.** 552; C. **1913.** II. 1808.) Untersucht wurden das α- und β-*Chlorophyll*, das *Carotin* und die *Xanthophylle* in wasserfreier äth. Lsg. Die Fluorescenz wurde durch das Licht einer kräftigen Bogenlampe hervorgerufen, dessen Strahlen von mehr als 470 μ Wellenlänge durch geeignete Filter absorbiert wurden. — In genügend verd. Lsgg. zeigen beide Chlorophylle nur ein Fluorescenzband, welches aber mehr nach dem Infrarot zu verlagert ist, als das korrespondierende Absorptionsband. Das von STOKES 1852 beobachtete grüne Fluorescenzband des Chlorophylls kommt nicht dem reinen Chlorophyll, sondern dem Carotin zu. Die Lsgg. des Carotins zeigen ein solches Fluorescenzband zwischen 500 und 560 μ, welches sich, an Stärke verlierend, bis zum Gelb verlängert. Die Xanthophylle besitzen kein sichtbares Fluorescenzband. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 64—67. [5/1.*].) DÜSTERBEHN.

O. Piloty, J. Stock und **E. Dormann**, *Zur Konstitution des Blutfarbstoffes; Dipyrrylmethanderivate mit Farbstoffcharakter.* PILOTY und THANNHAUSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 2393; C. **1912.** II. 1369) haben den Farbstoffcharakter der gelb gefärbten Dehydrobilinsäure, die aus der farblosen Bilinsäure durch Oxydation entsteht, durch das Vorhandensein eines Systems von konjugierten Doppelbindungen, entsprechend Schema I. und II., erklärt und ausgesprochen, daß diese Auffassung für die Beurteilung der Farbstoffnatur der ganzen Körperklasse von Bedeutung sei. WILLSTÄTTER u. FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **87.** 840; C. **1913.** II. 1979) haben Anschauungen über die Konstitution des Blutfarbstoffs ausgesprochen, die auf den Betrachtungen von PILOTY u. THANNHAUSER beruhen, wie ein Vergleich des von WILLSTÄTTER den Formeln des Hämins etc. zugrunde gelegten Schemas (III.) mit den Formeln I. u. II. zeigt. Die Vff. haben nun diese Konstitutionsbetrachtungen experimentell zu stützen versucht. Hämopyrrol b und Phonopyrrolcarbonsäure a

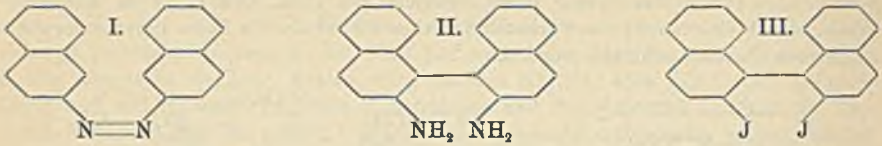
reagieren mit Chlf. und KOH unter B. von Farbstoffen, bezw. gefärbten Körpern, die zum Teil durch ein selektives Spektrum ausgezeichnet sind und eine große Ähnlichkeit mit den Gallenfarbstoffen und zum Teil mit der Dehydrobilinsäure zeigen. Das Hämopyrrol gibt das *Biäthyldimethylpyrrylmethen* (IV.) u. das *Biäthyldimethylpyrrylchlormethan* (V.), die Phonopyrrolcarbonsäure das *Bipropionyldimethylpyrrylmethen* (VI.) Das Pyrrol selbst reagiert mit Chlf. und KOH in ähnlicher Weise; der hier entstehende Farbstoff ist aber bisher nur in Form eines amorphen ziegelroten Pulvers erhalten worden.



Biäthyldimethylpyrrylmethen (IV.). Aus Hämopyrrol b in Chlf. mittels KOH u. absol. A. neben *Biäthyldimethylpyrrylchlormethan.* Bronzeglänzende, braune Blättchen aus 50%ig. A., F. 99,5—100°; sll. in Ä., ll. in Chlf., A., PAe., swl in W. — *HCl-Salz*, $C_{17}H_{25}N_2Cl$. Grünglänzende, prismatische Blättchen aus Chlf. + Ä., schm. unscharf bei 206°; mit grüner Farbe ll. in Chlf. und A., wl. in PAe., Ä., W.; die alkoh. Lsg. zeigt eine nach Grün scharf begrenzte, nach Violett etwas verwaschene Bande, die das ganze Blau deckt. — *Biäthyldimethylpyrryllchlormethan* (V.). Gelbe Nadeln aus A. + Ä.; sublimiert, ohne zu schm., fast unzers.; ll. in Chlf., A.; wl. in Ä., PAe., swl. in W. — *Bipropionyldimethylpyrrylmethen* (VI.). Aus Phonopyrrolcarbonsäure a in A. mittels Chlf. u. KOH. Grünglänzende, hochrote Prismen aus Eg. + Ä., F. 240°. — *HCl-Salz*, $C_{19}H_{25}O_4N_2Cl$. Ziegelrote, grünschillernde Nadeln aus verd. HCl oder 30%ig. A., färbt sich bei 205° dunkel, zers. sich gegen 215°; ll. in A., zl. in verd. HCl, wl. in Chlf., unl. in Ä.; die alkoh. Lsg. zeigt ein ähnliches Spektrum wie das Hämopyrrolderivat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 400—6. 7/2. [26/1.].) SCHMIDT.

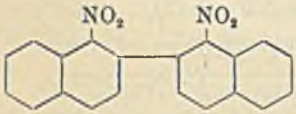
L. Mascarelli und **G. Brusa**, *Untersuchungen über aromatische Substanzen mit mehrwertigem Jod.* VIII. Mitteilung. (VII. Mitt. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**. II. 617; C. **1913**. I. 709.) Vff. haben ihre früheren Unterss. aus der Diphenylreihe (l. c.) in der Dinaphthylreihe fortgesetzt. Das als Ausgangsmaterial dienende *β,β'-Diamino-α,α'-dinaphthyl* (II.) wurde nach den Angaben des Patentes von LANGE (vgl. DRP. 78225; C. **95**. I. 368) aus *β*-Naphthylamin hergestellt und mittels der Diazork. in *β,β'-Dijod-α,α'-dinaphthyl* (III.) übergeführt. Bei letzterer Rk. entstand gleichzeitig eine geringe Menge eines in Ä. unl. Körpers (vielleicht Jodid einer Jodiniumverb.?), sowie etwas *Dinaphthocarbazol.* Beim Einleiten von Cl in die Lsg. des Dijoddinaphthyls wurden nur zwei Atome Cl aufgenommen, also nur ein J-Atom in die Jodidchloridgruppe übergeführt.

Experimenteller Teil. *β,β'-Azonaphthalin* (I.), durch Einw. von Bisulfit auf diazotiertes β-Naphthylamin. Leuchtend gelbe Schuppen aus Toluol, F. 203°. — *β,β'-Diamino-α,α'-dinaphthyl* (II.), durch Reduktion von Azonaphthalin mit Zinkpulver u. Eg. Krystalle aus A., F. 189°. — *β,β'-Dijod-α,α'-dinaphthyl*, $C_{20}H_{12}J_2$ (III.), aus der Diaminoverb. Gelbliche, nadelförmige Krystalle aus Eg., F. 224—225°;



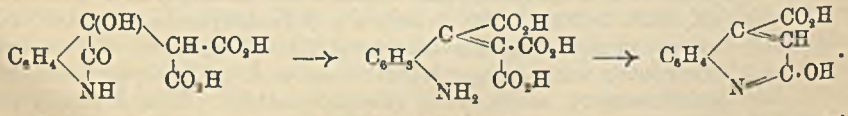
sll. in Chlf., Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff u. Bzl., weniger l. in Ä., wl. in Äthyl- und Methylalkohol und in k. Essigsäure. — *Verb.* $C_{20}H_{12}Cl_2J_2$, beim Einleiten von Cl in die Chlf.-Lsg. des Dijoddinaphthyls. Gelbe, krystallinische Krusten, F. 118—120° unter Zers. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 494—98. 23/11. 1913. Bologna. Allg. Chem. Lab. d. Univ.) CZENSNY.

L. Mascarelli und **M. Negri**, *Untersuchungen über aromatische Substanzen mit mehrwertigem Jod.* IX. Mitteilung. (VIII. Mitt. s. vorst. Ref.) Die Unterss. wurden in der β,β'-Dinaphthylreihe fortgesetzt. Doch ließ sich das *α,α'-Diamino-β,β'-dinaphthyl* nicht durch Reduktion des entsprechenden Dinitroderivats (s. nebenst. Formel) gewinnen, da mit Reduktionsmitteln, wie Sn + HCl, Zinnchlorür in alkoh. Lsg. u. mit H_2 + kolloidalem Pt in äthyl-, bezw. amylalkoh. Lsg. nur geringe Mengen *Naphthocarbazol*, aber nicht das gesuchte Diaminoderivat erhalten wurden.



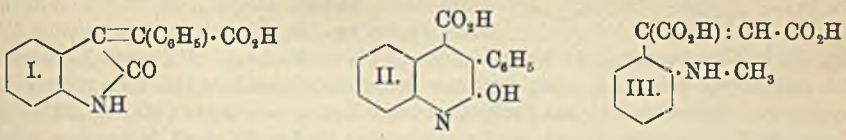
(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 498—500. 23/11. 1913. Bologna. Allg. Chem. Lab. d. Univ.) CZENSNY.

W. Borsche und **W. Jacobs**, *Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen. I.* GYSAE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2483; C. **94**. I. 24) erhielt beim Erhitzen von Isatin, Phenylessigsäure und Na-Acetat eine S., die er als *Isaphensäure* (I.) beschrieb. Die Eigenschaften der Säure stehen aber mit dieser Formel nicht recht in Einklang. Eine erneute Unters. hat nun ergeben, daß die S. mit der *α-Oxy-β-phenylcinchoninsäure* (II.) von HÜBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 486; C. **1908**. I. 1065) identisch ist. Auch andere Carbonsäuren mit stark aktivem Methylen in α-Stellung zum Carboxyl reagieren mit Isatinen unter B. von α-Oxycinchoninsäuren. So gibt die Malonsäure unter gleichzeitiger Abspaltung eines Carboxyls mit Isatin die *α-Oxycinchoninsäure*, mit p-Bromisatin die *p-Brom-α-oxycinchoninsäure* und mit 5,7-Dibromisatin die *o,p-Dibrom-α-oxycinchoninsäure.* Auch N-Methylisatin setzt sich mit Malonsäure unter B. einer Säure $C_{11}H_{11}O_4N$ um, die nach den bisherigen Beobachtungen als *α-Methylaminophenylfumarsäure* (III.) angesprochen werden kann. Es ist daraus zu schließen, daß die Synthese der Oxycinchoninsäuren mit einer Addition von Malonsäure an das Ketoncarbonyl des Isatins beginnt und nach dem Schema verläuft:



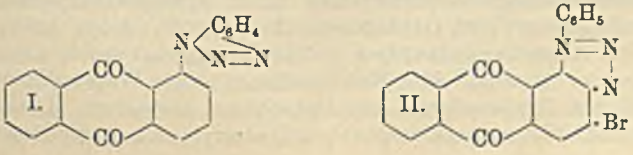
Ähnliche Übergänge des Pyrrolringes in andere cyclische Systeme lassen sich mit Hilfe des Isatoxims nicht durchführen. Es wird das Verhalten einer alkal.

N-Methylisatinsäurelsg. gegen Ketone $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R'$ untersucht, um direkt zu α-substituierten Cinchoninsäurealkylhalogeniden zu gelangen. Aus dem mit Acetophenon erhaltenen Reaktionsgemisch hat sich aber das erwartete α-Phenylcinchoninsäurehalogenmethylat bisher nicht in reiner Form abscheiden lassen. Dagegen wurde eine Säure $C_{25}H_{21}O_3N$ erhalten, die ihrer Zus. nach aus 1 Mol. N-Methylisatin und 2 Mol. Acetophenon durch Austritt von 2 Mol. W. entstanden ist.

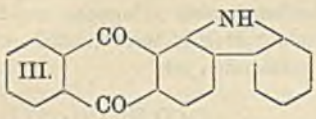


Die Isaphensäure wird nach GYSAE und die α-Oxy-β-phenylcinchoninsäure nach HÜBNER dargestellt. Beide SS. zeigen die gleichen Eigenschaften; sie geben mit $PCl_5 + PCl_3$ bei nachfolgender Behandlung mit Soda die *α-Chlor-β-phenylcinchoninsäure.* — *α-Oxycinchoninsäure*, $C_{16}H_7O_3N$. Beim Erhitzen von Isatin mit Malonsäure und Eg. auf 100° und schließlich auf 120°. Nadeln aus W., meist wl. — *Methylester*, $C_{11}H_9O_3N$. Aus der S., Methylalkohol und H_2SO_4. Nadeln aus W., F. 242—243°. — *Äthylester*, $C_{12}H_{11}O_3N$. Aus der S. mittels alkoh. H_2SO_4. Nadeln aus verd. A., zers. sich gegen 203°. — *α-Oxy-p-bromcinchoninsäure*, $C_{10}H_6O_3NBr$. Aus p-Bromisatin, Malonsäure und Eg. auf dem Wasserbade. Graue Krystallmasse; unl. — *Äthylester*, $C_{12}H_{10}O_3NBr$. Aus der S. mittels alkoh. H_2SO_4. Nadeln aus verd. A., zers. sich bei ca. 220°. — *p-Bromisatin.* Aus Isatin und Br in sd. Eg. Rote Nadeln aus A., F. 247—248°. — *o,p-Dibrom-α-oxycinchoninsäure*, $C_{10}H_5O_3NBr_2$. Aus o,p-Dibromisatin, Malonsäure und Eg. auf dem Wasserbade. Gelblichweißes Pulver, verkohlt beim Erhitzen auf den Platinblech, ohne zu schm. — *N-Methylisatin.* Aus Isatin in 10%ig. NaOH mittels Dimethylsulfat (vgl. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44.** 3101; C. **1911.** II. 1932). — *o-Methylaminophenylfumarsäure* (?) (III.). Aus N-Methylisatin Malonsäure und Eg. bei 100°. Krystalle aus W., F. 163—164°. — *Monomethylester*, $C_{12}H_{13}O_4N$. Aus der Säure mittels methylalkoh. H_2SO_4. Krystalle aus Ä., F. 131—132°. — *Verb.* $C_{25}H_{21}O_3N$. Aus N-Methylisatin in 33%ig. KOH mittels Acetophenon in A. auf dem Wasserbade. Blutrotes Krystallmehl aus Eg., F. 240—242° (Zers.); unl. in A., Ä., Chlf., wl. in sd. Eg. — *5-Brom-N-methylisatin*, $C_9H_6O_2NBr$. Aus 5-Bromisatin mittels Dimethylsulfat und Alkalien oder aus N-Methylisatin mittels Br in sd. Eg. Rote Nadeln aus 50%ig. A., F. 172—173°. — *Verb.* $C_{25}H_{20}O_3NBr$. Aus 5-Brom-N-methylisatin und Acetophenon in alkoh. KOH. Rotes Krystallpulver aus Eg., F. 253 bis 254°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 354—63. 7/2. [13/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Fritz Ullmann und **Erich Illgen**, *Über Carbazole der Anthrachinonreihe.* (Vorläufige Mitteilung.) Das von GRAEBE u. ULLMANN (LIEBIGS Ann. **291.** 16; C. **96.** I. 1167) aufgefundene Verf. zur Darst. von Carbazolen wird auf die Anthrachinonreihe übertragen. Für die Herst. der erforderlichen Azimine wird eine neue Methode angegeben; 1-Chloranthrachinon gibt mit Aziminobenzol in vorzüglicher Ausbeute das *Anthrachinonylaminobenzol* (I.). Die isomere Verb. (siehe



Formel II.) läßt sich durch Einw. von salpetriger S. auf 1-Anilino-2-aminoanthrachinonderivate gewinnen. Die Überführung der Aziminoverb. in Carbazole (III.) läßt sich gut unter Benutzung von Diphenylamin als Verdünnungsmittel ausführen.



1-Anilino-2-amino-3-bromanthrachinon, $C_{14}H_5 \cdot O_2Br(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Beim Kochen von 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit Anilin u. K-Acetat. Dunkelrote Nadeln aus A., F. 208° (korr.); mit roter Farbe swl. in Ä., wl. in A., leichter l. in Eg., ll. in Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — *N-Phenyl-2,1-azimino-3-bromanthrachinon* (II.). Aus Anilinoaminobromanthrachinon in Eg. mittels Isoamylnitrit. Gelbe Nadeln aus Essigsäure unter Zusatz von etwas CrO_3. F. 315—316° (korr.), unl. in A. und Ä., wl. in Eg. mit gelber Farbe; ll. in sd. Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *1,2-Phthaloyl-4-bromcarbazol*, $C_{20}H_{10}O_2NBr$ (Formel entsprechend III.). Beim Eintragen des Azimids in sd. Diphenylamin. Ziegelrote Blättchen, F. 304° (korr.) nach dem Umlösen aus Toluol; swl. in A. und Ä., wl. in sd. Eg. mit orangegelber, ll. in sd. Toluol mit gelber Farbe; die kornblumenblaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen violett. — *Anthrachinonylaziminobenzol* (I.). Aus 1-Chloranthrachinon, Aziminobenzol, K-Acetat u. Cu-Acetat in sd. Nitrobenzol. Schwachgelbe Blättchen aus Bzl., F. 269° (korr.), unl. in A. u. Ä., wl. in Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *1,2-Phthaloylcarbazol* (III.). Beim Eintragen des Anthrachinonylaziminobenzols in sd. Diphenylamin. Ziegelrote Nadeln aus Toluol, F. 255° (korr.), swl. in sd. A. u. sd. Ä., l. in sd. Eg. mit orangegelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die beim Erwärmen violett wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 380—83. 7/2. [17/1.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

R. Stollé, *Nachtrag zu der Mitteilung: Zur Konstitution des Benzoylhydrazicarbonyls* (S. 391). Der Nachweis, daß in den ursprünglich als Carbazinabkömmlinge bezeichneten Verbb. Oxbiazolderivate vorliegen, ist von FREUND und KUH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 2843; C. **90**. II. 657) erbracht worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 427. 7/2. [26/1.].) SCHMIDT.

D. B. Dott, *Apomorphinhydrochlorid*. Auf Grund der Arbeiten PAOLINIS (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 121; C. **1913**. II. 1228) über die monomolekulare Formel des Apomorphinhydrochlorids läßt Vf. seine dimolekulare Formel (Pharmaceutical Journ. [4] **27**. 801; C. **1909**. I. 1101) fallen und nimmt für die B. des Apomorphins an, daß zunächst die dimolekulare Verb. entsteht, die dann unter weiterer Einw. von HCl unter Abspaltung von W. in die monomolekulare Verb. übergeht: $2C_{17}H_{19}NO_3 = C_{34}H_{36}N_2O_5 + H_2O$; $C_{34}H_{36}N_2O_5 = 2C_{17}H_{17}NO_3 + H_2O$. Betreffs des von PAOLINI gefundenen Krystallwassergehaltes von $^3/_4H_2O$ nimmt Vf. an, daß höchstwahrscheinlich zunächst die Verb. mit $1H_2O$ entsteht, aus der $^1/_4H_2O$ an w. Luft sich abspaltet. (Pharmaceutical Journ. [4] **38**. 164—65. 7/2. [28/1.*].) GRIMME.

E. Knoevenagel, *Über die katalytischen Wirkungen des Jods*. Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß Jod als Katalysator hauptsächlich bei folgenden Rkk. wirksam ist: Schwefelungen unter Schwefelwasserstoffabspaltung, Kondensationen unter Wasserabspaltung, Kondensationen unter Ammoniakabspaltung (Anamidbildung), Sulfurierungen und Oxydationen. In der vorliegenden Arbeit wird über die ersten drei Arten der Jodkatalyse berichtet. Zunächst wurde die Schwefelung von Diarylaminen studiert. Von Kondensationen unter Wasserabspaltung wurde zuerst die B. von *Triphenylbenzol* aus Acetophenon beobachtet. Dann wurde mit Erfolg versucht, Wasserabspaltungen von Hydroxyl- mit Aminokörpern unter B.

sekundärer Amine herbeizuführen. Anilin kondensiert sich bei Ggw. von Jod mit β-Naphthol leichter als mit α-Naphthol. Mit den substituierten Anilinen reagiert das α-Naphthol nur dann glatt, wenn der Substituent in m-Stellung steht. β-Naphthol reagiert z. B. auch mit o- u. p-Chloranilin glatt, aber auch in diesen Verbb. ist das Chlor sehr beweglich. Dann wurde versucht, *symmetrische Imidobasen* durch Vereinigung zweier Moleküle eines primären Amins unter Anamidabspaltung zu erhalten. Die Unters. ergab, daß in glatter Weise nur β-Naphthylamin u. p-Aminophenol reagieren. Die übrigen untersuchten Amine wurden entweder überhaupt nicht angegriffen oder in anderer Weise zers. Bessere Resultate wurden bei der Darst. *unsymmetrischer sekundärer Amine* der aromatischen Reihe, namentlich bei den *α-Naphthylarylaminen* erhalten. *Alphylierte Amine* konnten durch Kondensation von Anilin mit Alkoholen erhalten werden. α-Naphthylamin lieferte mit Alkoholen stets nur Monalkyl-α-naphthylamine. Dialkyl-α-naphthylamine konnten nie erhalten werden. β-Naphthylamin kondensiert sich nicht in analoger Weise mit Äthylalkohol, vielmehr entsteht Dinaphthylamin u. unter gewissen Bedingungen Naphthalin. Auch 2,7- und 2,3-, nicht aber 1,4- und 1,5-Dioxynaphthalin konnte mit Anilin kondensiert werden. In analoger Weise konnten aus Aldehyden und Ketonen *Anile* erhalten werden. Beim *Benzophenon* konnten, entsprechend seiner Existenz in zwei Formen, zwei verschiedene Anile erhalten werden, von denen das energiearmere (F. 117°) aus den energiereicheren (F. 112°) mit Hilfe von fl. Luft erhalten wurden.

Experimenteller Teil. *Thiodiphenylamin.* Aus Diphenylamin u. Schwefel bei Ggw. von 1% Jod. F. 180°. *Thio-α-dinaphthylamin.* Aus α-Dinaphthylamin und Schwefel bei Ggw. von J. Krystalle aus Toluol. F. 176°. *Thio-β-dinaphthylamin.* Analog. Krystalle aus Bzl. F. 236°. Darst. auch aus β-Naphthylamin und Schwefel bei Ggw. von Jod. *Thiophenyl-β-naphthylamin.* Aus Phenyl-β-naphthylamin und Schwefel bei Ggw. von Jod. Krystalle aus Toluol. F. 176°. *Thiophenyl-α-naphthylamin.* Analog aus Phenyl-α-naphthylamin. Krystalle aus Toluol. F. 137°. *Thio-m-chlorphenyl-β-naphthylamin,* $C_{16}H_{10}NClS$. Aus m-Chlorphenyl-β-naphthylamin und Schwefel bei Ggw. von Jod. Krystalle aus Toluol. F. 163°. Grünblau l. in konz. H_2SO_4, bei Zusatz von HNO_3 dunkelblau. *Thio-m-chlorphenyl-α-naphthylamin,* $C_{16}H_{10}NClS$. Analog aus m-Chlorphenyl-α-naphthylamin. Krystalle aus Toluol. F. 172°. Blau l. in konz. H_2SO_4, bei Zusatz von HNO_3 fuchsinrot. *Thio-m-tolyl-β-naphthylamin,* $C_{17}H_{13}S$. Aus m-Tolyl-β-naphthylamin und Schwefel bei Ggw. von J. Krystalle aus Toluol. F. 168—169°. Blau l. in konz. H_2SO_4, bei Zusatz von HNO_3 dunkelblau.

Phenyl-β-naphthylamin. Aus β-Naphthol und Anilin bei Ggw. von Jod. $Kp._{15}$ 236—238°. F. 108°. *Phenyl-α-naphthylamin.* Analog aus α-Naphthol. $Kp._{9,5}$ 222—225°. F. 60°. *o-Chlorphenyl-β-naphthylamin,* $C_{16}H_{12}NCl$. Aus β-Naphthol und o-Chloranilin bei Ggw. von Jod. $Kp._{13,5}$ 236—238°. Krystalle aus A. F. 89°. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb, bei Zusatz von HNO_3 dunkelrot. Mit α-Naphthol gibt o-Chloranilin unter gleichen Bedingungen Phenyl-α-naphthylamin. *m-Chlorphenyl-β-naphthylamin,* $C_{16}H_{12}NCl$. Aus β-Naphthol, m-Chloranilin u. Jod. $Kp._{11}$ 250—253°. Krystalle aus A. F. 101°. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb, bei Zusatz von HNO_3 braun. *m-Chlorphenyl-α-naphthylamin,* $C_{16}H_{12}NCl$. Analog aus α-Naphthol. $Kp._{13}$ 245—248°. F. 73°. Färbung mit H_2SO_4 wie vorher. *p-Chlorphenyl-β-naphthylamin,* $C_{16}H_{12}NCl$ Aus β-Naphthol, p-Chloranilin und Jod. $Kp._{18}$ 251,5°. Krystalle aus A. F. 101°. Färbt sich mit H_2SO_4 gelblich, bei Zusatz von HNO_3 orangerot. Mit α-Naphthol liefert p-Chloranilin Phenyl-α-naphthylamin. *o-Tolyl-β-naphthylamin.* Aus β-Naphthol, o-Toluidin und Jod. $Kp._{14}$ 235—237°. Krystalle aus Lg. F. 95°. *m-Tolyl-β-naphthylamin.* Analog mit m-Toluidin. $Kp._{15}$ 243—246°. Krystalle aus A. F. 68—69°. *p-Chlor-o-tolyl-β-naphthylamin,* $C_{17}H_{14}NCl$.

Analog mit p-Chlor-o-toluidin. Kp.$_{15,5}$ 262—264°. Krystalle aus Lg. F. 75°. Färbt sich mit H_2SO_4 gelb, bei Zusatz von HNO_3 carminrot. α-Chlor-β-naphthol gibt mit Anilin nur Phenyl-β-naphthylamin.

Phenyl-α-naphthylamin, $C_{16}H_{13}N$. Aus α-Naphthylamin, Anilin und Jod. Kp.$_{10}$ 222—230°. *o-Methoxyphenyl-α-naphthylamin*, $C_{17}H_{15}ON$. Aus o-Anisidin, α-Naphthylamin u. Jod. Kp.$_{11}$ 226—228°. Krystalle aus A. F. 99,5°. Die alkoh. Lsg. fluoresciert blau. *p-Methoxyphenyl-α-naphthylamin.* Analog aus p-Anisidin. Kp.$_{13}$ 250—252°. Krystalle aus A. F. 110°. *m-Chlorphenyl-α-naphthylamin*, $C_{16}H_{12}NCl$. Aus m-Chloranilin, α-Naphthylamin u. Jod. Kp.$_{12}$ 238—241°. Krystalle aus A. F. 72,5°. *p-Chlorphenyl-α-naphthylamin*, $C_{16}H_{12}NCl$. Analog aus p-Chloranilin. Gelbliche Prismen aus verd. A. F. 102—103°. Farblos l. in H_2SO_4, bei Zusatz von HNO_3 blutrot. *o-Tolyl-α-naphthylamin.* Aus o-Toluidin, α-Naphthylamin und Jod. Kp.$_9$ 198—202°. Konnte nicht fest erhalten werden. *m-Tolyl-α-naphthylamin.* Analog aus m-Toluidin. Kp.$_{11}$ 234—237°. Erstarrt in Kältemischung wachsähnlich. *p-Tolyl-α-naphthylamin.* Analog aus p-Toluidin. Kp.$_{10}$ 230°. Krystalle aus A. F. 78°. Die alkoh. Lsg. fluoresciert gelbgrün. *m-Xylyl-α-naphthylamin.* Analog aus m-Xylidin. Kp.$_9$ 227—232°. Wird nach längerem Stehen teilweise krystallinisch. *β,β-Dinaphthylamin.* Aus β-Naphthylamin allein oder mit Anilin bei Ggw. von Jod. Krystalle aus Bzl. F. 170,5°. *p,p-Dioxydiphenylamin*, $C_{12}H_{11}O_2N$. Aus p-Aminophenol und Jod. Krystalle aus W. F. 169°. Blau l. in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen farblos. Blau l. in Alkali. *Triacetylverb*, $C_{18}H_{17}O_5N$. Krystalle aus verd. A. F. 132,5°. *2,3-Diaminophenazin.* Aus o-Phenylendiamin und Jod. F. 264°.

Di-β-naphthyl-p-phenylendiamin. Aus p-Phenylendiamin, β-Naphthol und Jod. Krystalle aus Anilin. F. 234°. *Di-β-naphthyl-m-phenylendiamin.* Analog. Krystalle aus Anilin. F. 192°. *Di-α-naphthyl-p-phenylendiamin.* Analog aus α-Naphthol u. p-Phenylendiamin. Krystalle aus Anilin. F. 205°. Entsteht besser aus α-Naphthylamin u. p-Phenylendiamin mit Jod. Di-α-naphthyl-m-phenylendiamin konnte nach keiner der beiden Methoden erhalten werden.

Monomethylanilin. Aus Anilin, Methylalkohol und Jod. *Dimethylanilin.* In gleicher Weise mit größeren Mengen Methylalkohol. Analog wurden *Monoäthylanilin* u. *Diäthylanilin* dargestellt. *Monoisoamylanilin* (Kp. 248—260°) und *Diisoamylanilin* (Kp. über 260°) entstehen in gleicher Weise, aber schwieriger. *Monobenzylanilin.* Aus Anilin, Benzylalkohol u. Jod. Kp.$_{12}$ 185—190°. F. 32°. Existiert wahrscheinlich auch in einer fl. Modifikation. *Dibenzylanilin.* Analog erhalten. Kp.$_{15}$ 265—275°. F. 54—66°. *Monoäthyl-α-naphthylamin.* Aus α-Naphthylamin u. A. mit Jod. Daneben entsteht etwas Naphtholäther. Diäthyl-α-naphthylamin konnte in analoger Weise nicht erhalten werden. Äthyl-β-naphthylamin konnte ebenfalls nach dieser Methode nicht erhalten werden, vielmehr entstand Dinaphthylamin und Naphthalin. *Monomethyl-α-naphthylamin* entsteht analog, dagegen konnte Dimethyl-α-naphthylamin auf diese Weise ebensowenig erhalten werden, wie Methyl-β-naphthylamin. *2,7-Diphenylaminonaphthylamin.* Aus 2,7-Dioxynaphthalin (im Original steht -naphthylamin), Anilin und Jod. Krystalle aus A. F. 164°. *2,3-Diphenylaminonaphthylamin*, $C_{22}H_{18}N_2$. Analog aus 2,3-Dioxynaphthalin. Nadelbüschel aus Eg. F. 143°.

Benzophenonanil. Aus Benzophenon, Anilin u. Jod. Existiert in zwei isomeren Formen. α-Form. Krystalle aus A. F. 117°. Entsteht aus der β-Form, wenn man die Schmelze derselben plötzlich in fl. Luft abkühlt. β-Form. Krystalle aus A. F. 112°. Entsteht aus der α-Form, wenn man die Schmelze allmählich abkühlen läßt. *Benzophenon-p-tolil*, $C_{20}H_{17}N$. Aus Benzophenon, p-Toluidin u. Jod. Kp.$_{15}$ 232°. Gelbe Nadeln aus A. F. 48°, sll. in Chlf. u. Bzl., wl. in A. Wird durch verd. SS. leicht gespalten. *Benzophenon-p-oxyanil.* Analog mit p-Amino-

phenol. Goldgelbe Blätter aus A. F. 172°. *Benzophenon-m-nitranil.* Analog mit m-Nitranilin. Gelbe Nadeln aus A. F. 123°. *Bisdiphenylmethylen-p-phenylendiamin.* Aus Benzophenon, p-Phenylendiamin und Jod. Gelbe Blätter aus A. F. 180°. *Benzophenon-α-naphthil,* $C_{23}H_{17}N$, Aus Benzophenon, α-Naphthylamin und Jod. Gelbe Blätter aus A. F. 137°, ll. in Chlf. u. Bzl., zll. in Ä., wl. in k. A. *Benzilmonanil,* $C_{20}H_{15}ON$. Aus Benzil, Anilin u. Jod bei 130°. Existiert in zwei Modifikationen. Gelbe Würfel aus A. F. 96°. Geht bei längerem Aufbewahren in ein Prod. vom F. 105° über. *Benzildianil.* Analog mit mehr Anilin bei 140°. Gelbe Blätter aus A. F. 141°. *Benzil-o-tolil.* Aus Benzil, o-Toluidin und Jod. Gelbe Tafeln aus A. F. 104°. Blutrot l. in konz. H_2SO_4. *Benzildi-o-tolil,* $C_{28}H_{24}N_2$. Analog mit überschüssigem Toluidin. Gelbe Tafeln aus A. F. 143°, wl. in A., zll. in Ä., ll. in Bzl. *Benzilmono-m-tolil,* $C_{21}H_{17}ON$. Analog mit m-Toluidin. Gelbe Tafeln aus A. F. 91°, swl. in k. A. Indigoblau l. in konz. H_2SO_4 *Benzil-di-m-tolil,* $C_{28}H_{24}N_2$. Analog. Gelbe Blätter aus A. F. 106°, wl. in k. A., sll. in Ä. u. Bzl. *Benzil-p-tolil.* Analog mit p-Toluidin. Gelbe Säulen aus A. F. 116°, wl. in k. A. Smaragdgrün l. in konz. H_2SO_4. *Benzildi-p-tolil.* Analog. Hellgelbe Tafeln aus A. F. 161°, wl. in A. *Benzyl-p-oxyanil,* $C_{20}H_{15}O_2N$. Aus Benzil, p-Aminophenol und Jod. Gelbe Blätter aus Bzl. F. 185°, ll. in A. und Ä., wl. in Bzl. Blaurot l. in konz. H_2SO_4. *Benzil-p-dimethylaminoanil.* Aus Benzil, p-Aminodimethylanilin und Jod. Dunkelrote Tafeln aus A. F. 138°, sll. in A., wl. in Bzl. *Benzilmono-α-naphthil.* Analog mit α-Naphthylamin. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 139°, wl. in A., ll. in Ä. u. Bzl. *Benzoinanil.* Aus Benzoin, Anilin und Jod. Gelbe Tafeln aus A. F. 99°. *Benzoin-o-tolil.* Analog mit o-Toluidin. Citronengelbe Nadeln aus A. F. 141°. *Benzoin-m-tolil,* $C_{21}H_{19}ON$. Analog mit m-Toluidin. Gelbe Würfel aus A. F. 129°. *Benzoin-p-tolil.* Analog mit p-Toluidin. Gelbe Nadeln aus A. F. 145°. *Benzoin-o-chloranil,* $C_{20}H_{16}ONCl$. Analog mit o-Chloranilin. Weiße Nadeln aus A. F. 120°, wl. in A. und Ä., ll. in Bzl. *Benzoin-m-chloranil.* Weiße Nadeln aus A. F. 127°. *Benzoin-p-chloranil.* Weiße Nadeln aus A. F. 136°. *Benzoin-α-naphthil.* Analog mit α-Naphthylamin. Hellgelbe Würfel aus A. F. 101°, zwl. in k. A., ll. in Bzl. und Ä. *Benzoin-β-naphthil.* Gelbe Nadeln aus A. F. 131°. *Fluorenonanil.* Aus Fluorenon, Anilin und Jod. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 88°. *Fluorenon-p-tolil.* Analog mit p-Toluidin. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 122°. *Fluorenon-p-oxyanil.* Analog mit p-Aminophenol. Alkoholhaltige Krystalle aus A. F. 214°. Rotbraun l. in konz. H_2SO_4. *Phenylimesatin (β-Isatinanil),* $C_{14}H_{10}ON_2$. Aus Isatin, Anilin und Jod. Hellrosafarbige Tafeln aus A. F. 226°, wl. in den meisten Lösungsmitteln. Gelb l. in konz. H_2SO_4. *o-Methylphenylimesatin (β-Isatin-o-tolil),* $C_{15}H_{12}ON_2$. Analog mit o-Toluidin. Gelbe Blätter aus A. F. 178—179°, wl. in k. A., ll. in Ä. u. Bzl. Braunrot l. in konz. H_2SO_4. *m-Methylphenylimesatin (β-Isatin-m-tolil),* $C_{15}H_{12}ON_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 238°. Braun l. in konz. H_2SO_4. *p-Methylphenylimesatin (β-Isatin-p-tolil),* $C_{15}H_{12}ON_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 217—218°, wl. in k. A., zll. in Ä. und Bzl. Braun l. in konz. H_2SO_4. Rot l. in Alkalien. *o-Nitrophenylimesatin (β-Isatin-o-nitranilin),* $C_{14}H_9O_3N_3(+ 2C_2H_5OH)$. Analog mit o-Nitranilin. Rotgelbe Nadeln mit 2 Mol. C_2H_5OH aus A. F. 146—147°, l. in A., Ä. und Bzl. Rot l. in konz. H_2SO_4, braunrot in Alkalien. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt die Indopheninrk. *α-Naphthylimesatin (β-Isatin-α-naphthil),* $C_{18}H_{12}ON_2$. Analog mit α-Naphthylamin. Dunkelrote Nadeln aus A. F. 243°. Tiefviolett l. in konz. H_2SO_4, braunrot in Alkalien. *β-Naphthylimesatin (β-Isatin-β-naphthil),* $C_{18}H_{12}ON_2$. Analog mit β-Naphthylamin. Braungelbe Nadeln aus verd. A. F. 216°, zll. in A. u. Ä. Braunrot l. in konz. H_2SO_4, braun in Alkalien. *p-Oxyphenylimesatin (β-Isatin-p-oxyanil).* Analog mit p-Aminophenol. Gelbrote Prismen aus A. F. über 300°. Rotbraun l. in konz. H_2SO_4 und in Alkalien. *p-Aminophenylimesatin (β-Isatin-p-aminoanil),* $C_{14}H_{11}ON_3$.

Analog mit p-Phenylendiamin. Rotbraune Nadeln aus A. F. über 300°. *p-Dimethylaminophenylimesatin* (*β-Isatin-p-dimethylaminoanil*), $C_{16}H_{15}ON_3$. Analog mit Dimethyl-p-phenylendiamin. Metallglänzende rote Nadeln aus A. F. 218°.

p-Dimethylaminoanil des 2,4-Dinitrobenzaldehyds, $C_{15}H_{14}O_4N_4$ (+ H_2O). Aus Dinitrotoluol, p-Nitrosodimethylanilin u. Jod. Krystalle aus Aceton. *p-Dimethylaminoazobenzol*, $C_{14}H_{13}N_3$. Aus p-Nitrosodimethylanilin u. Anilin mit Jod. Dunkelgelbe Blätter. F. 117°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 1—50. 22/12. 1913. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

R. Ciusa und **B. Toschi**, *Über die Umwandlung von Dibenzaldiphenylhydrotetrazon in Dehydrobenzalphenylhydrazon und in Benzilosazon.* Bei der Oxydation des Benzaldehydphenylhydrazons mit Amylnitrit, Salpetrigsäureanhydrid etc. entstehen 3 isomere Verbb. $C_{26}H_{12}N_4$, *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon* (I.), *Dehydrobenzalphenylhydrazon* (II.) u. *Benzilosazon* (III.). Das erste Prod. läßt sich nach MINUNNI in die beiden anderen überführen, aber auch die Rückverwandlung des Dehydrobenzalphenylhydrazons in das *Hydrotetrazon* gelingt mittels HNO_3, während sich dieses durch Kochen mit alkoh. HCl in das *Osazon des Benzils* überführen läßt. Zur Erklärung kann man analog wie beim Tetraphenylhydrazin und Hexaphenyläthan beim Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon eine Dissoziation in die beiden Reste (A) annehmen. Dieser Rest A mit dem 2-wertigen N-Atom (*N*) ist un-

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{c} (A) \\ 2\,C_6H_5\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH : N\cdot N\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad C_6H_5\cdot C : N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \text{III.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C : N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5\cdot C : N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

beständig und kann sich in den ebenfalls ungesättigten Rest B, $C_6H_5\cdot C : N\cdot NH\cdot C_6H_5$, mit dem 3-wertigen C-Atom *C* umlagern, bezw. bildet in der Lsg. mit dem Rest A ein Gleichgewicht. Je nachdem nun A mit A oder A mit B oder B mit B zusammentreten, entstehen die drei eingangs erwähnten Verbb. Die Bindung C—C scheint geringere Dissoziierungstendenz zu besitzen, da es noch nicht gelungen ist, das Benzilosazon in die beiden anderen Isomeren überzuführen. Durch Behandeln von *Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon* mit Amylnitrit hat BAMBERGER das *Nitrosoderivat des Benzal-p-nitrophenylhydrazins*, $C_6H_5\cdot C(\cdot NO) : N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, erhalten, welches beim Erwärmen unter Abspaltung von 2NO eine Verb. $C_{26}H_{20}O_4N_6$ vom F. 236—238° liefert, die von BAMBERGER als $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N : C(\cdot C_6H_5)\cdot N(\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N : CH\cdot C_6H_5$ (also als Dehydrohydrazon) aufgefaßt wird. Bei Wiederholung der Verss. (Oxydation von Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon) konnten Vff. außer der BAMBERGERschen Verb. noch das dem Nitrosohydrazon entsprechende *Azoxim*, $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot N : N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, sowie *Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon* isolieren, ein entsprechend der B. dieses letzteren erwartetes wasserstoffärmeres Prod. als die BAMBERGERsche Verb. konnte nicht aufgefunden werden. Benzoylchlorid wirkt auf die BAMBERGERsche Verb. bei gewöhnlicher Temp. nicht ein, bei 130 bis 135° entsteht eine *Verb.* $C_{40}H_{30}O_4N_6$ vom F. 259°, welche kein Benzoylderivat ist, sondern sehr wahrscheinlich analog der von MINUNNI durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Hydrotetrazon erhaltenen Verb. konstituiert ist, was allerdings nicht zugunsten der BAMBERGERschen Auffassung sprechen würde, doch ist auch ein anormales Verhalten des Benzoylchlorids nicht ganz ausgeschlossen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 489—94. 23/11. 1913. Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Friedrich Jacobs, *Versuche über den kolloidalen Zustand von Eiweiß- und Goldsolgemischen.* Angeregt durch die Hypothese von SCHITTENHELM, daß die Ursachen des Fiebers vielleicht in einer Änderung des kolloidalen Zustandes des Blutes und der Gewebe zu suchen seien, prüft Vf. die primäre Frage, ob die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Eiweißlsg. durch einen fiebererregenden Stoff, nämlich kolloidale Goldlsg., überhaupt zu beeinflussen sind. Es ergab sich, daß durch Zufügung von Gold die Viscosität einer Lsg. von *Albumin*, *Globulin* oder *Hämoglobin* nicht geändert wird. Dagegen wurde der osmotische Druck regelmäßig herabgesetzt, beim *Albumin* um 7,4%, beim *Hämoglobin* um 3,9%. Für die Beurteilung des Resultats ist die Bemerkung wichtig, daß die Messung der Viscosität in allen Verss. sehr bald nach der Mischung ausgeführt wurde, während die osmotischen Verss. längere Zeit in Anspruch nahmen, wobei vielleicht eine mit der Zeit zunehmende Aggregation der Teilchen mit ins Spiel kommt. (Biochem. Ztschr. **58**. 343—51. 30/12. [1/12.] 1913. Göttingen. Pharmakolog. Inst.) RIESSER.

W. Heubner und Fr. Jacobs, *Goldzahlbestimmungen an Eiweißkörpern des Blutes.* In der Hoffnung, die Goldzahl der Eiweißkörper des Blutes zu ihrer Unterscheidung u. der Beurteilung ihres Reinheitsgrades benutzen zu können, haben Vff. diesen Wert an sorgfältigst gereinigten Präparaten von *Hämoglobin*, *krystallisiertem Serumalbumin* und *Serumglobulin* nach dem Verf. von ZSIGMONDY zu bestimmen gesucht. Die Resultate waren unbefriedigend, zumal die Zahlen für Präparate verschiedener Darst. nicht genügend harmonieren. Es scheint, daß selbst den mehrfach umkrystallisierten Präparaten verunreinigende Kolloide von hochgradig schützender Wrkg. beigemengt sind.

Die Zahlen schwanken, wie erwähnt, je nach dem angewandten Präparat. Für *Hämoglobin* liegen sie zwischen 0,013 und 0,07, für *Globulin* um 0,02 und für *Albumin* zwischen 0,01 und 0,09. Dabei ist hervorzuheben, daß die Reinigung des krystallisierten Serumalbumins sich als erheblich schwieriger erwies, als die des krystallisierten Eialbumins und des Hämoglobins. (Biochem. Ztschr. **58**. 352—61. 30/12. [1/12.] 1913. Göttingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Karl Landsteiner, *Über einige Eiweißderivate.* Durch längeres Kochen von mit A. gefälltem *Serumeiweiß* mit 1%ig. alkoh. H_2SO_4 oder beim Stehenlassen mit gesättigter alkoh. HCl bei Zimmertemp., durch Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade, durch Methylierung mittels äth., Methylalkohol enthaltender Diazomethanlsg., erhielt Vf. verschiedene Derivate mit teilweise abgeänderten Eiweißeigenschaften, deren nähere Unters. in Aussicht gestellt wird. (Biochem. Ztschr. **58**. 362—64. 30/12. [2/12.] 1913. Wien. Prosektur des K. K. Wilhelminenspitals.) RIESSER.

Physiologische Chemie.

A. Bach, *Zur Kenntnis der Reduktionsfermente.* V. Mitteilung. *Weiteres über das Koferment der Perhydridase. Bildung von Aldehyden aus Aminosäuren.* (Vgl. IV. Mitt. Biochem. Ztschr. **52**. 412; C. **1913**. II. 590.) Die Ergebnisse der Unters. werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Das als Erepton bezeichnete, durch vollkommenen Abbau von Eiweiß dargestellte Aminosäurengemisch, das sich als ein wirksames Koferment der *Perhydridase* erwiesen hat, gibt bei der Dest. seiner wss. Lsg. ständig Aldehyde ab. Bei der quantitativen Unters. des Verlaufes der Aldehydbildung ergibt sich, daß Aldehyde nur in die ersten Fraktionen des Destillats übergehen. Wiederholt man aber die Dest. nach 24-stdg. Stehenlassen, so erhält man wiederum eine gleiche Aldehydmenge wie im ersten Destillat, und

setzt man, nach Aufhören der Aldehydabscheidung, die Dest. im Luftstrom fort, so erscheinen erneut Aldehyde im Destillat. Daraus, sowie aus der Tatsache, daß Erepton keine Aldehydrk. gibt, geht hervor, daß die Aldehyde im Erepton nicht präformiert sind, sondern erst bei der Dest. entstehen. Die *B. der Aldehyde aus Erepton* entspricht der STRECKERschen Rk. u. verläuft, auch in quantitativer Hinsicht, genau so, wie die Aldehydbildung bei der Dest. einer Lsg. von α-Alanin mit Benzochinon. Der O_2 dient dabei lediglich zur Regenerierung der reduzierten H_2-Acceptoren.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß das wahre Koferment der Perhydridase die Aldehyde sind, jedoch nur solche mit einfachen Radikalen, welche die Silberrk. direkt geben. Kompliziertere Aldehyde, z. B. Aldohexosen, sind nicht verwertbar. Die Perhydridase ist also eine echte Aldehydase. (Biochem. Ztschr. **58**. 205—12. 18/12. [12/11.] 1913. Genf.) RIESSER.

M. Reich, *Über den mikrochemischen Saponinnachweis in der Pflanzenzelle* Auf Veranlassung von A. KOBERT wurden einige Saponindrogen mikrochemisch auf den Sitz des Saponins nach LAFON mit Alkohol-Schwefelsäure und zur Ergänzung nach COMBES Barytmethode untersucht. Das Saponin findet sich in den Seifenwurzeln in Rinde und Mark, in den Sarsaparillwurzeln (außer Hemidesmus) in der Rinde, in den Senegawurzeln in der Rinde, im Assamteesamen und Mowrahsamen in allen Teilen des parenchymatischen Kotyledonargewebes, in Kornradesamen nur im Embryo und den Keimblättern. (Sitzungsberichte u. Abhandl. d. naturforsch. Ges. Rostock [2] **5**. 7 Seiten. 1913. Sep. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie Univ. Rostock.) BLOCH.

Muriel Wheldale und **Harold Llewellyn Bassett**, *Die Blütenpigmente von Antirrhinum Majus. 2. Das schwach gelbe und das Elfenbeinpigment.* (Vgl. Biochem. Journ. **7**. 87; C. **1913**. II. 1311.) Die mehrmonatliche Extraktion des rohen Pigments von A. Majus ergab einen gelben Rückstand, der hauptsächlich aus dem Elfenbeinpigment bestand u. der aus A. umkrystallisiert aus verschiedenen Darstst. stets zwischen 336 u. 340° schm. Das *Acetylderivat*, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, schm. bei 181—182°. Die Analysenwerte bei der Verbrennung wiesen auf das *Acetylapigenin* (KOSTANECKI) hin. Das *Benzoylderivat* des Elfenbeinpigments zeigte denselben F. von 210—212° wie das *Benzoylapigenin* PERKINS (Journ. Chem. Soc. London **71**. 801; C. **97**. II. 495). Die Identität des Elfenbeinpigments mit Apigenin ist damit erwiesen. Vf. nimmt an, daß der tiefgelbe Farbstoff ein *Flavon* sei, das sich vom Apigenin nur durch den Mehrgehalt einer OH-Gruppe unterscheidet. (Biochem. Journ. **7**. 441—44. Okt. [22/7.] 1913. Cambridge.) FRANCK.

Otto Reinke, *Illipeblüten aus Anand, Britisch-Indien.* Von der Zuckergewinnung herrührende, ausgelaugte u. getrocknete *Illipeblüten* aus Anand zeigten u. Mk. reichlich Stäbchenbakterien, Schimmelpilzsporen, Torulahefen, keine Stärke, reichlich Parenchymgewebe und Spiralgefäße. Einige Samen zeigten hohen Fettgehalt. In den Blütenrückständen wurden W., Asche, Sand, Protein und Fett bestimmt. Bei Aufschließung der Blüten mit NaOH wurden 14% wenig faseriger, weißer Cellulose erhalten. Der Vf. weist auf die Möglichkeit hin, derartige Rückstände als Futtermittel zu verwerten. (Chem.-Ztg. **38**. 63. 13/1. Lab. f. chem. Technol. II. u. Landw. chem. Gewerbe d. Techn. Hochsch. Braunschweig.) JUNG.

A. Vivien, *Bildung des Zuckers in der Rübe. Übermäßige Entwicklung der Blätter der Rübe.* (Vergl. Vf., S. 273.) Es wird an Hand einiger Unterss. aus dem Jahre 1891 der schädliche Einfluß einer übermäßigen Entw. der Blätter der

Zuckerrübe auf den Gehalt der Rübe an Rohrzucker gezeigt. Es handelt sich um zwei Fälle, bei denen in intensiver Wirtschaft viel N-haltiger organischer Dünger verwendet wurde. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**. 501—5. Jan. [16/1.] Saint Quentin.) RÜHLE.

S. Dezani, *Über das Verhalten der in die Pflanzen injizierten Blausäure.* Vf. hatte nachgewiesen (Atti del II. Congresso nazionale di Chimica applicata. Torino **1911**), daß *Blausäure* von Pflanzensäften leicht umgewandelt wird; eines der Umwandlungsprodd. ist NH_3. In Verss. an lebenden Pflanzen — Mais, Canape nostrana — sollte das Verhalten der HCN und ihre Bedeutung für den N-Umsatz der Pflanzen noch näher erforscht werden. Wurde eine 0,010 g HCN entsprechende KCN-Lsg. injiziert, so wird ein Teil der HCN aus den Blattachseln secerniert, die Pflanze geht nach 24 Stdn. zugrunde. Diese Giftwrkg. ist keine Folge der Alkalinität des KCN, auch freie HCN erwies sich als starkes Gift. Sukzessive kleinere KCN-Dosen, 0,0002 g, 0,0005 u. 0,0013 g HCN, konnten ohne merkliche Schädigung ertragen werden. 24 Stdn. nach der letzten Injektion ließ sich in der Pflanze kein HCN mehr nachweisen. Besondere Verss. zeigten, daß die verschwundene HCN in der Pflanze umgewandelt und nicht in die Atmosphäre oder durch die Wurzeln exhaliert worden war. Verss., stickstofffrei ernährten Pflanzen das KCN als N-Quelle zu substituieren, scheiterten an der Empfindlichkeit der auf Nährlsg. gezüchteten Maispflanzen gegenüber den Injektionschädigungen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **16**. 539—46. 15/12. 1913. Turin. Lab. di Materia e Jatrochimica der Kgl. Univ.) GUGGENHEIM.

Armand Gautier, *Über die Rolle und den Zustand des Fluors im tierischen Bau.* (Vgl. GAUTIER und CLAUSMANN, Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 909; C. **1913**. II. 1763.) Das Fluor kommt bei den Tieren in zwei Hauptformen vor; in den Geweben mit lebhafter Lebenstätigkeit (Muskeln, Drüsen, Nervensubstanz) und den verschiedenen, für die Lebenstätigkeit oder Ernährung bestimmten Ausscheidungen (Blut, Milch etc.) ist das Fluor durch Vermittlung der organ. N-Substanz an den Phosphor gebunden. Das Fluor sichert oder vervollständigt hier die Bindung des P in der Zelle. In allen diesen Geweben genügt ein Teil F, um 350—750 und mehr Teile P in organischer Form zu binden. — In den Geweben mit weniger lebhafter Lebenstätigkeit, wie den Knochen, Knorpeln, Sehnen etc., ist das F nur mit der 130—180-fachen Gewichtsmenge P verbunden. Die beiden Elemente scheinen sich z. T. bereits in mineralischer Form zu befinden. — In der Gruppe der Prodd. endlich mit zweifelhafter Lebenstätigkeit oder ohne solche, den zum mechanischen Schutz oder zur Verzierung dienenden Geweben (Haare, Federn, Nägel, Epidermis etc.) befinden sich F und P in einem Verhältnis, welches für die anorganischen Fluorphosphate, speziell für den Apatit charakteristisch ist. Die organische Substanz, welche ihnen in den edlen Organen als Band diente, ist mit dem größten Teil des Micellenphosphors verschwunden. Unter dieser mineralischen, von nun an für das Leben ungeeignet gewordenen Form wird das Fluor vom Organismus mit den ausfallenden Haaren, der abgenutzten Haut und den abgenutzten Nägeln, wo es sich vorher angehäuft hatte, ausgeschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 159—66. [19/1.].) DÜSTERBEHN.

H. Bierry und **Lucie Fandard**, *Über den Zucker des Blutplasmas.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 2010; C. **1913**. II. 1936.) Die Best. des freien (a) und gebundenen (b) Zuckers im Plasma des arteriellen (I.) und venösen (II.) Blutes ergab die in der Tabelle (S. 900) angegebenen Werte pro 1000 ccm Plasma.

Die beiden letzten Hunde wurden anästhesiert. — Der bei der Hydrolyse des Serums erhaltene Zucker erwies sich als *d-Glucose*, dem wahrscheinlich etwas

	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.		Ia.	Ib.	IIa.	IIb.
Pferd . .	0,82	1,80	0,67	1,88	Hund . .	1,45	1,18	—	—
„ . .	0,96	1,46	0,90	1,55	„ . .	1,33	1,30	—	—
„ . .	0,82	1,57	0,75	1,70	„ . .	1,85	1,05	1,55	1,08
Huhn . .	2,05	1,73	—	—	„ . .	2,06	0,95	1,85	1,15
„ . .	2,56	1,63	—	—					

Glucosamin (nicht über 10 %) beigemengt war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 61—64. [5/1.*].) DÜSTERBEHN.

Roberto Magnanimi, *Wirkungen von Blutlösungen auf einige Teerfarbstoffe.* Vorläufige Mitteilung. Überschichtet man eine Hämoglobinlsg. mit der Lsg. eines Farbstoffes (z. B. Methylenblau), so lassen sich Fällungserscheinungen beobachten, die von Änderung der Färbung begleitet sind. Die alkal. Farbstoffe scheinen sich dabei zu reduzieren, die sauren nicht. Überschichtet man das Gemisch mit Öl, so verschwindet die Färbung nach kurzer Zeit. Das Spektrum wird durch die basischen Farbstoffe im roten und gelbgrünen, durch die sauren im kurzwelligen Teil beeinflußt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **16**. 481—83. 1/12. 1913. Modena. Inst. für gerichtl. Medizin.) GUGGENHEIM.

Kretschmer, *Über anaphylaxieähnliche Vergiftungserscheinungen bei Meerschweinchen nach der Einspritzung gerinnungshemmender und gerinnungsbeschleunigender Substanzen in die Blutbahn.* Es gelingt bei Meerschweinchen durch intrakardiale Injektion von gerinnungshemmenden Substanzen (Kal. citricum, Oxalate, Fluoride, Pepton), sowie von eiweißfällenden und gerinnungsfördernden Substanzen (Kieselsäurehydrosol, Fe-, Ca-Salze etc.) äußerlich gleichartige Intoxikationserscheinungen hervorzurufen, die mit dem anaphylaktischen Shok genau übereinstimmen. Der Sektionsbefund zeigte Lungenblähung und, je nach dem Charakter der injizierten Substanz, entweder Ungerinnbarkeit des Blutes oder starke Thrombenbildung. Bei einer Reihe von Versuchstieren ließ sich eine wechselseitige antagonistische Beeinflussung zwischen den Injektionen der gerinnungshemmenden u. gerinnungsbeschleunigenden Substanzen, sowie der Eiweißanaphylaxie, feststellen. Die Dauer der Resistenzerhöhung schien jeweils nur eine kurze zu sein. Als Ursache der beschriebenen Intoxikationserscheinungen ist die Veränderung der Gerinnungsfähigkeit des Blutes zu betrachten. Da eine solche auch bei Eiweißanaphylaxie zu beobachten ist, und die Erscheinungen nach Kal. citricum etc. durchaus dem anaphylaktischen Shok ähneln, so liegt die Annahme nahe, daß auch aei dem eigentlichen *anaphylaktischen Chok die Änderung der Gerinnungsfähigkeit des Blutes* eine wesentliche Rolle spielt. (Biochem. Ztschr. **58**. 399—409. 30/12. [6/12.] 1913. Straßburg. Univ.-Kinderklinik.) RIESSER.

Wilhelm Eichholz, *Die Vermeidung der Anaphylaxiegefahr durch eine neue Art der Serumeinverleibung.* (Injektionsfertiges Trockenserum.) Das trockene Serum hat sich trotz seiner großen Vorzüge, welche es besonders für die Tropen geeignet machen, nicht einbürgern können, da die Wiederauflösung in sterilem Wasser umständlich u. bei älterem Serum fast unmöglich ist. Das injektionsfertige Trockenserum vereinigt die Vorzüge des Trockenserums mit der leichten Verwendbarkeit des gewöhnlichen flüssigen Serums und wird nach einem durch DRP. Nr. 233693 (vgl. C. **11**. I. 1391) geschütztem Vf. hergestellt, indem man genuines Immunserum unter sterilen Bedingungen bei niedriger Temp. trocknet, das Trockenserum sehr fein mahlt und das so entstandene staubfreie Pulver in sterilem Olivenöl aufschwemmt. Es bringt keine oder nur geringe anaphylaktische Erscheinungen

hervor, was durch das Experiment bewiesen wurde. Die mit fl. Serum reinjizierten Tiere zeigten meist eine Temperaturerniedrigung weit unter der Norm; bei den mit injektionsfertigem Trockenserum reinjizierten Tieren sank die Temp. dagegen nur wenig. Vf. hat das injektionsfertige Trockenserum auch gegen lebende Kultur geprüft und seine Schutzwrkg. erprobt; außerdem fand eine Prüfung gegen Toxin statt, wobei es Antitoxinwrkg. zeigte. (Münch. med. Wchschr. **60.** Nr. 46. Darmstadt, Bakter. Abt. der Chem. Fabr. von E. MERCK; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Claudio Fermi, *Untersuchungen über Spezifität und andere Eigenschaften der Ektoproteasen.* Aus der langen Reihe der Beobachtungen und Versuchsergebnisse ist hervorzuheben, daß, im Gegensatz zu einer Spezifität der Proteasen, ein nur sero- und albumolytisch, aber nicht caseino-, fibrino- und glutinolytisch oder ein caseino- und fibrino-, aber nicht glutinolytisch wirkendes Enzym weder bei einer großen Anzahl von Tierarten aus allen Klassen, von Pflanzen-, von Mikroorganismen, noch bei autolysierten Organsäften, noch während der ontogenetischen Entw., noch auch bei der Aktivierung von Zymogenen vorkommt. Es reicht nicht dazu aus, die hypothetischen Teilproteasen dadurch zu trennen, daß man sie der Einw. von Wärme, direktem Sonnenlicht und Chemikalien aussetzt, fraktionierte Porzellanfiltration, wiederholte Dialyse anwendet oder sie fraktioniert fällt. Es gelang diese Trennung auch nicht durch teilweise Verdünnung und Wiederherstellung der verlorenen Eigenschaften, durch Konzentration der Enzymlsg. im Vakuum oder durch Beeinflussung der Ausscheidung von glutino-, fibrino- und caseino-, resp. sero- u. albumolytischen Enzymen oder durch Einw. natürlicher Antifermente, Herstellung der POLLACKschen Antikörper, Impfung der Proteaselsg. bei Tieren und Aufsuchung der einzelnen Vermögen in den Sekretionen, Exkrementen, Bauchhöhlen und Organgeweben. Es wurde schließlich auch die Absorption durch entsprechende Eiweißstoffe, durch Bindung mittels spezifischer Sera, sowie Komplementfällung und -Ablenkung versucht. Auch gelang es nicht, die einzelnen Enzyme unter Schonung der übrigen zu zerstören.

Eine bestimmte Proteasenmenge war nicht imstande, die Maximalmenge aller angreifbaren Eiweißstoffe gleichzeitig zu verdauen. Die Ggw. bestimmter Proteasen ist unter natürlichen Verhältnissen durch die Zufuhr der entsprechenden Proteinstoffe kaum gerechtfertigt. Bei einer Spezifität der Proteasen muß man schließlich die steigende Existenz von ebenso vielen peptischen und tryptischen Enzymen annehmen, wie es Proteinstoffe gibt. Es scheint kaum wahrscheinlich, daß ein eiweißlösendes Enzym so nahe verwandte Proteinstoffe oder Proteinmischungen, wie Casein, Fibrin, Gelatine etc. nicht angreifen kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Tl. **72.** 401—54. 24/1. Sassari. Hygien. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Kohshi Ohta, *Darstellung von eiweißfreiem Emulsin.* Vf. schildert sein Verf. zur Gewinnung eiweißfreien *Emulsins* und die Eigenschaften des Präparates in folgenden Sätzen. Digeriert man käufliches Emulsin (KAHLBAUM) mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Pankreatin und mit seiner 100fachen Menge W. unter Toluolzusatz bei schwach ammoniakalischer Rk. je nach der Menge 5 bis 16 Tage bei 37°, so geht ein großer Teil des in dem rohen Emulsin enthaltenen Eiweißes in Lsg. Die klar filtrierte Fl. kann durch 5—10tägige Dialyse von Peptonen, Amidosäuren und anderen Beimengungen befreit werden. (Bei großen Flüssigkeitsmengen ist vorherige Konzentration bei 35° empfehlenswert.) Die dialysierte Fl. wird bei niederer Temp. eingeengt. Durch Fällung mit dem mehrfachen Volumen absol. A. erhält man bei richtig bemessener Verdauungs- und Dialysierdauer ein eiweißfreies Präparat, das nach dem Auswaschen mit A. und Ä. und nach dem Trocknen im Vakuum ein leichtes staubendes Pulver bildet. Seine wss. Lsg. reagiert neutral, gibt

keine Eiweißprobe, insbesondere weder Biuret-, noch Triketohydrindenreaktion, dagegen liefert die Substanz eine typische Pentosenreaktion und enthält organisch gebundenen P, der nach Veraschung oder nach Hydrolyse mit siedenden SS. nachweisbar ist. Ca und Mg sind zugegen, Cl und SO_4 nicht nachweisbar. Die an sich nicht reduzierende Substanz geht durch Spaltung mit Mineralsäuren in eine stark reduzierende Fl. über. Das eiweißfreie Emulsin zerlegt Amygdalin und Salicin, ersteres erheblich intensiver als die gleiche Menge des käuflichen Emulsins. Die Wirksamkeit war noch nach einem halben Jahre ungeschwächt. (Biochem. Ztschr. **58**. 329—38. 30/12. [28/10.] 1913. Berlin. Chem. Abt. d. tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochsch.) RIESSER.

L. Michaelis und **A. Mendelssohn**, *Die Wirkungsbedingungen des Labferments.* In der von den Vff. gegebenen Zusammenfassung werden die Ergebnisse ihrer Unters. in folgenden Sätzen zusammengestellt. Das Optimum der Säurefällung des *Caseins* in reiner Lsg. oder in der Milch liegt bei $[H^{\cdot}] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$. Durch Ca-Ggw. wird es deutlich nach der sauren Seite verschoben u. weniger scharf, ca. $3 \cdot 10^{-4}$. Das Optimum der Labfällung des Caseins bei Ggw. von Ca liegt etwa zwischen $[H^{\cdot}] = 4 \cdot 10^{-7}$ u. $1 \cdot 10^{-6}$; es ist nicht mit Sicherheit enger zu begrenzen; sicher aber liegt eine $[H^{\cdot}]$ von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ einerseits und $1 \cdot 10^{-7}$ andererseits schon außerhalb der optimalen Zone. Zwischen dem Optimum der Säurefällung u. dem der Labfällung findet sich also eine Zone (10^{-6} bis 10^{-5}), in der das Casein weder durch Lab noch durch S. optimal gefällt wird. Die Labwrkg. ist daher nicht als Verbreiterung der Zone der allgemeinen Säurewrkg., sondern als eine spezifische Wrkg. aufzufassen; auch ist das $Ca^{\cdot\cdot}$ für die Labwrkg. nicht durch vermehrte $H^{\cdot}$-Ionen ersetzbar. (Biochem. Ztschr. **58**. 315—28. 30/12. [24/11.] 1913. Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.) RIESSER.

Jacob Rosenbloom und **S. Roy Mills**, *Die Nichtübereinstimmung von „Ptomainen" mit einigen Morphinreaktionen.* Die *bakteriellen Stoffwechselprodukte*, die bei der aeroben und anaeroben Fäulnis einiger menschlicher Organe entstehen, geben keine Rkk., die die Ggw. von *Morphin* vortäuschen könnten. Der Zusatz von Morphin zu solchen Fäulnisprodd. ist ohne Einfluß auf die Nachweisbarkeit des Alkaloids. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 327—30. Nov. [26/9.] 1913. Biochemical Lab. of the Western Pennsylvania Hospital, Pittsburgh.) FRANCK.

Guido M. Piccinini, *Die Veränderungen des mobilen Blutsauerstoffs während des Gebrauches von Antipyrin, Phenacetin und Antifibrin.* Als mobilen Blutsauerstoff bezeichnet Vf. mit NOVI (Memorie R. Accad. Scienze Bologna 1894) den mit einem milden Reduktionsmittel (Natriumhydrosulfit) bestimmbaren O des Hämoglobins, welcher mit dem nur schwieriger (durch Vakuum) zu entfernenden Rest-O den Gesamt-O des Hämoglobins ausmacht. Beststt. des mobilen O nach oraler Verabreichung von Antipyrin, Phenacetin und Antifibrin im venösen und arteriellen Blut von Hunden führten zur Feststellung, daß man in der Wrkg. der Fiebermittel zwei Perioden zu unterscheiden hat, eine pharmakotherapeutische, während welcher die äußere Respiration (Oxygenierung des Blutes = Fixierung des O durch das Hämoglobin) ebenso wie die innere (Gewebsatmung) vermindert werden, und eine 2. toxische Periode, welche nach der 1. erfolgt, von einer Methämoglobinämie begleitet ist, und während welcher die Oxygenierung des Blutes eine größere Verminderung erleidet als die Gewebsatmung. Während Phenacetin und Acetanilid sich in der Art u. Intensität der Wrkg. nur wenig unterscheiden, zeigte die Wrkg. des Antipyrins erhebliche Abweichungen, indem kleine Dosen eine Zunahme des mobilen O und damit der Gewebsatmung bewirken und große Dosen eine viel ge-

ringere u. weniger lang dauernde Verminderung hervorrufen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 16. 484—512. 1/12. [August] 1913. Bologna. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Gerhard Denecke, *Über die Bedeutung der Leber für die anaphylaktische Reaktion beim Hunde.* Es gelang nicht, mit Hilfe der sogenannten ECKschen Fistel eine Resistenz der geschwächten Leber gegen Eiweißspaltprodd. nachzuweisen, wie sie beim anaphylaktischen Shock entstehen. Das Eiklar bedarf der Leberpassage, um im Organismus des Hundes sensibilisierend wirken zu können. Der anaphylaktische Shock ist um so stärker, je mehr Eiklar bei der Sensibilisierung durch die Leber geht und je funktionsfähiger diese Leber ist. Es ist zu vermuten, daß die Leber zirkulierendes genuines Eiweiß nicht nur aufzuspeichern, sondern auch zu verändern vermag. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **20.** 501—19. 22/1. 1914. [8/12. 1913.] Heidelberg. Mediz. Klinik d. Univ.) PROSKAUER.

H. Dold und **M. Rhein**, *Über den Einfluß von Galle und Cholesterin auf die Bildung und Wirkung des sogenannten Anaphylatoxins.* Schüttelt man Bakterien in Galle, z. B. Meerschweinchengalle, und digeriert sie hierauf mit frischem Serum (Meerschweinchenserum), so zeigt das Serum nach der Digestion im gewöhnlichen Anaphylatoxinvers. eine stark abgeschwächte oder keine Wrkg. Es wurden auch stark farbstoffbildende Bakterien, wie Prodigiosus, der rote Kieler Bacillus, und Sarcina aurantiaca untersucht; diese machten davon eine Ausnahme. Bei ihnen verhinderte eine vorherige Behandlung mit Galle die Anaphylatoxinbildung nicht. Auch nachträglicher Zusatz von Galle zu fertigem Anaphylatoxin schwächt die Wrkg. des Giftes bedeutend ab oder hebt sie ganz auf. — Dieselbe Wrkg. wie Galle hat auch das Cholesterin. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **20.** 520—30. 22/1. 1914. [9/12. 1913.] Straßburg. Inst. f. Hygiene u. Bakteriologie d. Univ.) PROSKAUER.

Jacques Loeb und **W. F. Ewald**, *Die Frequenz der Herztätigkeit als eindeutige Funktion der Temperatur.* Bei derselben Temp. hat jeder Embryo von Fundulus heteroclitus praktisch dieselbe Pulsfrequenz. Die Temperaturwrkg. ist völlig umkehrbar. Die Pulsfrequenz ist also bei diesem Versuchsobjekt eine eindeutige Funktion der Temp. Der beobachtete Temperaturkoeffizient hat die für chemische Rkk. charakteristische Größenordnung, woraus sich Beziehungen zum Massenwirkungsgesetz ergeben. (Biochem. Ztschr. **58.** 177—85. 18/12. [21/10.] 1913. New-York. ROCKEFELLER-Inst. for Medical Research.) RIESSER.

Hermann K. Barrenscheen, *Über Glykogen- und Zuckerbildung in der isolierten Warmblüterleber.* Die wichtigen Ergebnisse der Unters. lauten, im Anschluß an die vom Vf. gegebene Zusammenfassung folgendermaßen. Bei geeigneter Versuchsanordnung gelingt es, auch an der überlebenden, isolierten u. durchströmten Warmblüterleber (Kaninchen, Hund) regelmäßig *Glykogen*ansatz zu erzielen. Als direkte Glykogenbildner erwiesen sich Dextrose u. Lävulose in nahezu gleichem Umfang. Galaktose ebenso wie Maltose wurden nicht direkt zu Glykogen synthetisiert.

Milchsäure, Glycerinsäure, Glykolaldehyd und *Glycerinaldehyd* sind nicht zur Glykogenbildung fähig. Dagegen vermögen sie bei der Durchströmung der durch Phlorrhizinvergiftung glykogenfrei gemachten Leber von Hunden reichlich Zucker zu bilden. Brenztraubensäure und die Amidosäuren Alanin und Serin kommen als Zuckerbildner in der isolierten Leber nicht in Betracht.

Nach Exstirpation des Pankreas, und zwar 32 Stdn. bis 5 Tage danach, ist bei der Durchblutung der Hundeleber mit dem Blute normaler Tiere weder durch

Glucose, noch durch Lävulose Glykogenansatz zu erzielen. Zusatz von Pankreasextrakt konnte in einem Vers. die Glykogenbildung nicht wiederherstellen. Partielle Ausschaltung des Pankreas hindert die Glykogenbildung unter den gleichen Bedingungen nicht. Pankreasexstirpation hebt also die Fähigkeit der Leber zur B. des Glykogens auf. Der operative Eingriff an sich ist dabei nicht etwa die Ursache, denn andere mit Laparatomie verbundene Operationen hemmen die Glykogenbildung gar nicht, ebensowenig Adrenalinvergiftung, die vielleicht infolge etwaiger Verletzung der Nebennieren hätte in Betracht kommen können.

Die Phlorrhizinvergiftung hindert die Glykogenbildung in der Leber genau so wie Pankreasexstirpation, was für einen gleichen Mechanismus der in beiden Fällen auftretenden Störung spricht. Die Fettinfiltration bei der Phlorrhizinvergiftung kann nicht als Ursache der Störung des Glykogenbildungsvermögens in Betracht kommen; wird doch auch die Zuckerbildung hierbei nicht aufgehoben. (Biochem. Ztschr. 58. 277—314. 30/12. [21/11.] 1913. Straßburg. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

C. G. Santesson und **Gösta Wickberg**, *Über Wirkungen von Natriumbromat.* (Vgl. SANTESSON, Archivio di Fisilogia 7. 541.) Natriumbromat wie Na-Chlorat sind relativ indifferent für die Kreislauforgane; ihre Wrkg., soweit vorhanden, ist im ganzen gleich groß. Der Blutdruck wird durch Bromat stärker herabgesetzt als durch Chlorat. Die K-Salze sind viel giftiger als die Na-Salze. $KClO_3$ ist bezüglich der Wrkg. auf den Blutdruck weniger wirksam als $KBrO_3$. Beim $KBrO_3$ scheinen sich K- u. BrO_3-Ionen in ihrer Wrkg. zu summieren. Die starke Herabsetzung des Blutdrucks durch große Bromatdosen ist wahrscheinlich im wesentlichen durch eine lähmende Wrkg. auf die Gefäßnervenzentren bedingt. Die Giftigkeit der untersuchten Salze für die Kreislauforgane hängt vor allem von ihrer Konzentration im Blute ab.

Natriumbromat ist für Kaninchen, Meerschweinchen und Hunde sehr giftig. Dosis letalis für Kaninchen per os 0,5 g, intravenös 0,36 g pro kg Körpergewicht; für Meerschweinchen subcutan 0,1 g pro kg; für Hunde subcutan 0,12 g pro kg. Das Bromat ist 20—30-mal giftiger als das Chlorat. Die Symptome der Vergiftung sind: Speichelfluß, Apathie, schließlich Lähmung des Zentralnervensystems, vor allem des Atemzentrums. Beim Hunde tritt heftiges Erbrechen auf, beim Kaninchen ist starke Diarrhöe sehr charakteristisch; sie scheint durch gesteigerte Darmsekretion verursacht zu sein. Eine während des Lebens auftretende Methämoglobinbildung durch $NaBrO_3$ konnte in keinem Fall nachgewiesen werden, auch nicht am mit HCl (per os) vorbehandelten Kaninchen. Höchstens als lokale Erscheinung schien in einigen Fällen Methämoglobin aufzutreten. Die pathologisch-anatomischen Veränderungen betreffen hauptsächlich Magen und Nieren. (Skand. Arch. f. Physiol. 30. 337—74. 25/11. [7/8.] 1913. Stockholm. Pharmakol. Lab. des Karolin. medikochirurg. Inst.)
RIESSER.

Carl Tigerstedt und **Yrjö Airila**, *Über die Einwirkung des Pituitrins auf die durch die Aorta strömende Blutmenge.* Die Injektion von *Pituitrin* in die Blutbahn des Kaninchens bewirkt gleichzeitig mit der Zunahme des Blutdrucks eine Abnahme der durch die Aorta strömenden Blutmenge, gemessen mit der TIGERSTEDTschen Stromuhr. Die drucksteigernde Wrkg. des Pituitrins ist also ausschließlich auf eine Gefäßverengerung zu beziehen. Das Pituitrin wirkt indessen, im Gegensatz zum Adrenalin, auch direkt schädigend auf das Herz, was daraus hervorgeht, daß das Minutenvolumen nach der Injektion nie wieder ganz bis zur ursprünglichen Größe zurückkehrt. Diese Schädigung beruht wahrscheinlich auf der kontrahierenden Wrkg. des Pituitrins auch auf die Coronargefäße, die beim

Adrenalin erheblich geringer ist. (Skand. Arch. d. Physiol. **30**. 302—8. 25/11. [13/8.] 1913. Helsingfors. Physiolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Torsten Thunberg, *Studien über die Beeinflussung des Gasaustausches der überlebenden Froschmuskulatur durch verschiedene Stoffe.* 12. Mitteilung. *Die Wirkungen einiger Cyanverbindungen, insbesondere des Ferricyankaliums.* (Vgl. 11. Mitteilung: Skand. Arch. d. Physiol. **29**. 1; C. **1913**. I. 2054.) Der *Gasaustausch der Froschmuskulatur* wird durch *Cyankalium* schon in sehr geringen Mengen erniedrigt, wobei die CO_2-Abgabe ebenso stark sinkt wie die O_2-Aufnahme. *Rhodankalium* ist selbst in größerer Konzentration für die Froschmuskulatur nahezu ungiftig. Auch *Ferrocyankalium* ist so gut wie unwirksam. Dagegen zeigt *Ferricyankalium* eine ausgesprochene und ganz eigenartige, spezifische Wrkg. Bei genügender Konzentration wird nämlich die O_2-Aufnahme völlig aufgehoben, während die CO_2-Abgabe nur wenig vermindert ist. Diese CO_2-Abgabe ist viel größer als die anoxybiotische, an die man hier denken könnte. Man muß daher annehmen, daß die Einw. des Ferricyankaliums eine CO_2-Abspaltung herbeiführt, die mindestens 0,1 ccm pro g Muskulatur, wahrscheinlich aber erheblich mehr beträgt. — *Nitroprussidnatrium* erweist sich als eine sehr giftige Substanz für den Froschmuskel. (Skand. Arch. d. Physiol. **30**. 332—36. 25/11. [12/8.] 1913. Lund. Physiolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

G. Izar und **C. Patanè**, *Über Antigene für die Meiostagminreaktion bei bösartigen Geschwülsten.* I. Mitteilung. *Fraktionierung der methylalkoholischen Antigene.* Die methylalkoh. Extrakte aus Pankreas oder aus Tumoren lassen sich durch sukzessive Lsg. und Fällung mit Aceton, Ä., Methylalkohol, A. und PAe. derart fraktionieren, daß schließlich ein in Methylalkohol, Bzl., Chlf. und Aceton l., in Ä. und PAe. unl. Präparat erhalten wird, das den wirksamen Anteil des Rohantigens der Meiostagminreaktion quantitativ enthält. Fällung des methylalkoh. Extrakts mit $PtCl_4$, $CdCl_2$ oder $AgNO_3$ führte nicht zu wirksamen Präparaten. (Biochem. Ztschr. **58**. 186—94. 18/12. [31/10.] 1913. Catania. Inst. f. spezielle Pathol. innerer Krankheiten d. K. Univ.) RIESSER.

G. Izar und **C. Patanè**, *Über Lipoproteine.* II. Mitteilung. *Wirkung von Lipoproteinen in vitro.* (I. Mitt. s. Biochem. Ztschr. **40**. 390; C. **1912**. II. 199.) Intravenös eingeführte Emulsionen von Verbb. von Pepton und anderen Proteinen mit Palmitin-, Stearin-, Laurin-, Myristinsäure bewirken in bestimmten Konzentrationen Tod der Versuchstiere (Kaninchen, Sperlinge). Die Toxizität verschiedener Präparate der Verbb. zeigt große Schwankungen. Die klinischen und pathologisch-anatomischen Symptome der Vergiftung werden angegeben, sie erinnern in vieler Hinsicht an die Erscheinungen nach Injektion von Organextrakten. Die Gerinnungsfähigkeit des Blutes wird durch untertödliche Dosen vermindert. Der Blutdruck wird wenig oder gar nicht erniedrigt. Durch subletale Dosen wird das Versuchstier gegen die unmittelbar darauf injizierte letale Dosis nicht refraktär, im Gegensatz zu der Wrkg. von Organextrakten, und auch gegenüber dem Erhitzen auf 50° zeigt sich eine Verschiedenheit insofern, als die Giftigkeit der Lipoproteinpräparate hierdurch kaum erhöht wird. Zusatz von frischem Serum ändert die Toxizität nicht, und 1-stdg. Erhitzen eines solchen Gemisches auf 50° wirkt sehr verschieden, einmal vermindernd, das andere Mal verstärkend. (Biochem. Ztschr. **58**. 195—201. 18/12. [31/10.] 1913. Catania. Inst. f. spezielle Pathol. innerer Krankheiten d. K. Univ.) RIESSER.

P. P. Laidlaw, *Einige Beispiele für den Einfluß asymmetrischer Stickstoffatome auf die physiologische Wirksamkeit.* Vf. untersuchte den Einfluß des asymm.

N-Atoms auf die physiologische Wrkg. bei den *Canadinchlormethylaten* (vgl. Voss und Gadamer, Arch. der Pharm. **248**. 43; C. **1910**. I. 1261), u. zwar verglichen sie das α-l-Canadinchlormethylat, β-l-Canadinchlormethylat, α-l,d-Canadinchlormethylat u. das β-l,d-Canadinchlormethylat. Diese Alkaloide lähmen die Endungen der motorischen Nerven in den gestreiften Muskeln. Es zeigte sich nun, daß das β-l-Canadinchlormethylat 12-mal aktiver ist als das α-Isomere. Das β-d-Canadinchlormethylat dagegen ist nur etwas über 3-mal so wirksam wie die α-Form. In beiden Fällen ist die linksdrehende Base, wenn auch nicht in gleichem Maße, schwächer als die rechtsdrehende. Eine befriedigende Erklärung dieser Unterschiede im physiologischen Verhalten vermag Vf. nicht zu geben, doch bestehen gewisse Zusammenhänge zwischen Wirksamkeit u. Löslichkeit. (Journ. of Pharmacology and Experimental Therapeutics **4**. 461—69. Juli. [18/4.] 1913. Wellcome Lab. Herne Hill, London. Sep.) Franck.

Pio Marfori u. Alfredo Chistoni, *Über den Wert der „biologischen Reaktion" bei der Pikrotoxinvergiftung.* Fügt man *Pikrotoxin* zu faulendem Blut oder Harn, so erhält man nach einiger Zeit die charakteristische, krampferregende Rk. am Frosch nicht mehr, während die chemische Rk. bestehen bleibt. Noch schneller erfolgt die *Zers. des Pikrotoxinins*, bei dem nach wenigen Tagen sowohl die biologischen als die chemischen Rkk. negativ werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. **16**. 529—38. 15/12. 1913. Neapel. Inst. f. Pharmakol. u. Therapie d. Univ.) Guggenheim.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles Lepierre, *Zink und Aspergillus. Die Versuche von Coupin und Javillier.* (Vgl. S. 167.) Vf. hat die Verss. von Coupin und Javillier, soweit dies möglich war, unter Einhaltung der von diesen Autoren angegebenen Arbeitsbedingungen wiederholt und dabei die Abhängigkeit der Resultate von der Aerobiose in der l. c. geschilderten Weise bestätigt gefunden. Coupin, der ein Verhältnis zwischen Höhe und Oberfläche der Nährlsg. von 1 : 4 anwandte, hat mit seiner Ansicht, daß das Zn für die Entw. des Aspergillus unnötig sei, recht, denn er erhielt das Höchstgewicht an Mycelium in Ggw. und Abwesenheit von Zn. Da Coupin seine Versuchsbedingungen nicht genau genug angegeben hat, so ist seine Beobachtung, daß das Zn die Entw. des Aspergillus hemme, vielleicht darauf zurückzuführen, daß er eine gegen Zn besonders empfindliche Pilzrasse benutzt hat. Eine hemmende Wrkg. des Zn auf die Entw. des Aspergillus hat Vf. nicht beobachten können, vielmehr beschleunigte die Ggw. von Zn in Mengen von 1 : 100000 bis 1 : 10000000 den Beginn und den Verlauf der Entw. des Pilzes. Die Hypothese von Javillier, wonach Coupin unwissentlich Zn in die Nährlsgg. gebracht habe, ist zur Erklärung der Coupinschen Resultate durchaus unnötig. Unter den von Javillier gewählten Versuchsbedingungen — Verhältnis zwischen Höhe und Oberfläche der Nährlsgg. von 1 : 1,5 — konnte dieser Forscher bei Abwesenheit von Zn das Maximum des Myceliumgewichtes niemals erreichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 67—70. [5/1.*].) Düsterbehn.

M. Javillier, *Eine Fehlerquelle beim Studium der biologischen Wirkung chemischer Elemente: die Gegenwart von Spuren von Zink im Glase.* (Vgl. S. 273.) Vf. hat nachgewiesen, daß das Jenaer Glas beim Sterilisieren der Raulinschen Nährlsg. an diese pro 125 ccm $^{5}/_{100}$ mg Zn abgibt, eine Menge, welche vollkommen genügt, um den bekannten günstigen Einfluß auf das Myceliumwachstum des Aspergillus niger u. anderer Pilze, wie Poecilomyces varioti, hervorzurufen. Vergleichende

Verss. mit zinkfreier und zinkhaltiger RAULINscher Nährlsg. in Quarzgefäßen und solchen aus böhmischem und Jenaer Glas bestätigen dies. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 140—43. [12/1.]; Bull. d. Sciences Pharmacol. **21**. 22—27. Januar.) DÜSTERBEHN.

Nicolaus Iwanow, *Über die flüchtigen Basen der Hefeautolyse.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **42**. 325; C. **1912**. II. 1737.) Bei der antiseptischen Autolyse der Hefe entstehen neben NH_3 auch Amine. Die Ggw. von *Amylamin* und *Trimethylamin* wird wahrscheinlich gemacht. (Biochem. Ztschr. **58**. 217—24. 18/12. [16/11.] 1913. St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

G. Meillère, *Färbung des Tuberkelbacillus.* In Fällen, wo die Färbung nach ZIEHL versagt, empfiehlt Vf. folgende Färbmethode. Das auf dem Objektträger fixierte Präparat wird mit 2 ccm einer Lsg. von 2 g Krystallviolett, 3 g frisch dest. Anilin, 10 g 95%ig. A., 5 g Glycerin und 90 g W. übergossen. Nach ca. $^1/_4$ Std. entfärbt man durch kurzes Eintauchen in $^1/_{10}$ vol. %ig. HNO_3, wäscht mit W., dann mit sehr verd. NH_3, dann mit A. + Aceton (1 : 1). (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 23—24. 1/1.) GUGGENHEIM.

Auguste Lumière und **Jean Chevrotier**, *Über die Widerstandsfähigkeit des Gonococcus gegen tiefe Temperaturen.* Wie Vff. experimentell nachweisen konnten, sind die Angaben der Literatur über die Empfindlichkeit der Gonokokken gegen Tempp. von 0° unrichtig und auf die Schwierigkeit der Kultur der Gonokokken zurückzuführen. Verss. mit dem neuen Kulturmedium (S. 279) haben ergeben, daß die Gonokokken durch einen 24stündigen Aufenthalt in fl. N (— 195°) ihre Lebensfähigkeit nicht verlieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 139—40. [12/1.*].) DÜSTERBEHN.

E. Voisenet, *Über eine im Wasser enthaltene Mikrobe, welche auf das Glycerin wasserentziehend wirkt.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1181; C. **1913**. II. 70.) Vf. hat experimentell nachgewiesen, daß die sich im W. von Dijon findende Mikrobe (C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 363; C. **1911**. II. 1052) mit dem Bacillus amaracrylus der bitter gewordenen Weine identisch ist. Es wurde bei dieser Unters. weiter festgestellt, daß die Dehydratation des Glycerins in zwei Phasen verläuft, daß zuerst offenbar Propanolal-1,3, $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CHO$, und dann erst Acrolein entsteht. Wenigstens reagierte die der Einw. der Mikrobe ausgesetzte glycerinhaltige Nährlsg. zuerst zwar mit den gewöhnlichen Aldehydreagenzien, nicht aber mit dem Proteinreagens (Journ. Pharm. et Chim. [7] **2**. 214; C. **1910**. II. 487. 1504). Letzteres, welches für das Acrolein spezifisch ist, zeigte erst im weiteren Verlauf der Einw. der Mikrobe die Ggw. von Acrolein an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 195—97. [19/1.*]; 292. [26/1.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Pergola, *Die in Tripolis käuflichen Mineralwasser und Limonaden.* Überlegungen und Vorschläge, welche vom hygienischen, speziell vom bakteriologischen Standpunkt aus die Unschädlichkeit der in Flaschen abgefüllten Wasser garantieren sollen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **16**. 547—73. 15/12. [Juli] 1913. Rom. Lab. di Micrografia e Bakteriol. della Sanità Publica.) GUGGENHEIM.

L. Dede, *Über Schlammbildung beim Lagern des Mineralwassers in Flaschen. Exakte Bestimmung von Kieselsäure, Eisen und Aluminium im natürlichen Mineralwasser.* Für die *Schlammbildung* in Mineralwässern ist weder der Eisengehalt,

noch der Kalkgehalt von Bedeutung, vielmehr ist die Schlammbildung auf die im W. gel. oder suspendierte Tonerde und den Gehalt an Kieselsäure zurückzuführen. Ferner muß auch Eisenoxydulbicarbonat in hinreichender Menge vorhanden sein, das bei der Oxydation Eisenoxydhydrat liefert. Der Vf. bespricht die Vorsichtsmaßregeln, die bei der Probenahme zu beobachten sind. Für die analytische Best. von Kieselsäure, Tonerde und Eisen werden ebenfalls genau zu beobachtende Vorschriften in bezug auf Verwendung geeigneter Abdampfschalen, Tempp. u. Reagensmengen gegeben. (Chem.-Ztg. **38**. 53—55. 10/1.) JUNG.

Wilhelm Eichholz, *Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Metalle und seine Verwendbarkeit zur Desinfektion von Instrumenten.* Es wurde die *Wrkg. des Wasserstoffsuperoxyds auf Eisen, Silber, Nickel und Kupfer* geprüft und ferner untersucht, ob statt des Perhydrols auch die billigeren Wasserstoffsuperoxydpräparate (Chemidrol, Hydrogenium peroxydatum purum [15%] und medicinale [3%], Perhydrit, Hyperol, Ortizon, Pergenol) zum Desinfizieren von Metallgegenständen dienen können. — Die Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: Reine Wasserstoffsuperoxydlsgg. greifen das Eisen nicht nur nicht an, sondern konservieren es. Erst, wenn die Menge H_2O_2 sich durch Zers. so vermindert hat, daß das Eisen sich in dest. W. befindet, beginnt die Rostbildung. Nickel wird von sämtlichen Präparaten nicht angegriffen.

Für die Desinfektion metallener Geräte und Instrumente aus Eisen, Nickel, Kupfer (jedoch nicht aus Silber) eignen sich 3%ige reine Wasserstoffsuperoxydlsgg. Das Verf. kommt überall dort in Betracht, wo das Sterilisieren durch Auskochen nicht ausführbar ist, also besonders für zahnärztliche und tierärztliche Instrumente und für infizierte Eßgeräte. Das *Verhalten der Wasserstoffsuperoxydpräparate gegen Eisen* ist ein Kriterium für ihre Reinheit; reines H_2O_2 greift Eisen weder in 30%iger Konz. noch in Verd. an. Mit Hilfe der Eisenrk. ist es möglich, die *Reinheit von Wasserstoffsuperoxydpräparaten* in bequemer Weise zu ermitteln. Das völlig reine Perhydrol erweist sich dadurch allen andern Präparaten, das 15%ige Hydrogenium peroxydatum pur. dem Hydrogenium peroxydatum medicinale überlegen. Die Rk. liefert nur dann zuverlässige Resultate, wenn dabei alle zufälligen äußeren Verunreinigungen peinlich vermieden werden; vor allem muß einwandfreies dest. W. und gutes, nicht alkaliabgebendes Glasmaterial (Jenaer Glas) verwandt werden. Für die Reinheit der Harnstoffwasserstoffsuperoxydverbb. ist ihr Verhalten gegen Kupfer charakteristischer, welches von ihnen außer von Perhydrit angegriffen wird. (Mediz. Klinik **1913**. 1—4. Sep. vom Vf., Darmstadt.) BLOCH.

Heinrich Martius, *Wird die desinfizierende Kraft einer 1‰-Sublimatlösung durch Zusatz von Seife geschädigt?* Vf. benutzte zu seinen Verss. *Festalkol* (S. 171) und Schmier- und Kernseifen, als Bakterien: Staphylokokken, Bact. coli und Milzbrandsporen. Der Seifenzusatz schädigte die Sublimatlsg. in ihrer baktericiden Kraft in keiner Weise, selbst wenn man einer Sublimatlsg. von 1 : 1000 4 g Seife zusetzte. (Hygien. Rdsch. **14**. 125—32. 1/2. Bonn. Hygienisches Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Jahn, *Pyricit, ein neues Desinfektionsmittel für die Schlachthofpraxis.* Das Pyricit, von ROSENZWEIG und BAUMANN in Cassel hergestellt, bildet ein grauweißes, etwas stäubendes, körnig-krystallinisches Pulver, das einen leicht stechenden Geruch besitzt und an der Luft reichlich W. anzieht, so daß es teilweise zerfließt. In Mengen von 2—3% in W. gegeben, löst sich das Pulver in der Hauptsache leicht. Nach dem Reichspatent Nr. 216312 und den Angaben der Fabrik besteht das Pyricit aus Natriumdisulfat und Borfluornatrium. Durch Vermischen des an sich schon eine gute Desinfektionswrkg. aufweisenden Natriumsulfats mit dem nur

schwach wirkenden Natriumborfluorid sollen sehr stark wirkende Verbb. zustande kommen, die wahrscheinlich Salze komplexer SS. enthalten (C. **1909**. II. 210S). Die Angaben des Patentes und der Firma über die Zus. des Pyricits wurden bestätigt. Die saure Rk. der von den Lsgg. abgegebenen Dämpfe deutet darauf hin, daß eine flüchtige S. zugegen ist, wahrscheinlich Borfluorwasserstoffsäure, die in wss. Lsg. leicht in Fluorwasserstoff und Borfluorid dissoziiert.

Nach den mitgeteilten Unterss. ist das Pyricit ein wirksames Desinfektionsmittel, das an keimtötender Kraft etwa wie Kresolschwefelsäure wirkt; gegenüber Milzbrandsporen zeigt es eine leichte Überlegenheit sowohl im Vergleich mit dieser, wie auch mit Carbolsäure. Seine Giftigkeit ist nur gering. Im allgemeinen empfiehlt sich die Anwendung des Pyricits in 3%ig. Lsg.; zur Zerstörung von sehr resistenten Keimen, wie z. B. der Tuberkelbacillen und Milzbrandsporen, sind jedoch 5%ig. Lsgg. bei mindestens 24-stdg. Einwirkungsdauer nötig. Zu beachten ist, daß das Pyricit mit Fleisch wegen seines Gehaltes an Bor- und Fluorwasserstoffverbb. nicht in Berührung kommen darf. Es ist erheblich teurer als Kresolschwefelsäure. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **47**. 44—68. Januar. Berlin.) PROSK.

Lilias C. Jackson, Leslie Mc Nab und **A. C. H. Rothera**, *Die elektrische Leitfähigkeit der Milch während des Eindampfens. Vorschläge für ein praktisches Verfahren zur Bestimmung des Endpunktes bei der Herstellung gesüßter, kondensierter Milch.* Die elektrische Leitfähigkeit der Milch wird bestimmt durch zwei entgegengesetzte Umstände: die Beförderung des elektrischen Stromes durch die ionisierten Salze und den Widerstand, den die Eiweißstoffe, Fett, Zucker, das kolloidale Ca-Phosphat u. a. leisten. Es war deshalb anzunehmen, daß, da der Grad der Ionisation der Salze beim Eindampfen geringer wird, und der Widerstand der anderen Stoffe größer, mit zunehmender Konzentrierung der Milch eine schrittweise Verminderung der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit eintreten u. schließlich eine Umkehrung stattfinden wird, wobei die elektrische Leitfähigkeit mit Zunahme der Konzentrierung der Milch abnimmt. Diese Annahme konnte durch den Vers. bestätigt werden; es ergab sich, daß bei abgerahmter Morgenmilch ein höchster Wert für die elektrische Leitfähigkeit erreicht wurde bei einer Konzentrierung auf 28% Trockenrückstand mit 8% Eiweißstoffen. Beim Konzentrieren von mit Rohrzucker gesüßter Milch liegen die Verhältnisse anders; da tritt die Umkehrung bereits beim Beginne der Konzentrierung ein, und es nimmt die elektrische Leitfähigkeit schnell mit der Zunahme der Konzentration der Milch ab.

Um nun aus der elektrischen Leitfähigkeit einen Schluß auf den Grad der Konzentrierung ziehen zu können, bringt Vf. in dem Vakuumapp. einen geschlossenen, und mit fertiger, kondensierter Milch gefüllten Kontrollapp. an, dessen Leitfähigkeit während des Konzentrierungsvorganges ebenso wie die der zu konzentrierenden Milch ständig bestimmt wird. Sind beide Leitfähigkeiten gleich, oder stehen sie in einem bestimmten, durch einen Vorversuch zu bestimmenden Verhältnisse zueinander, so ist die Konzentrierung beendet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 59—60. 31/1. Melbourne. Biochem. Dep. Univ.) RÜHLE.

F. Löhnis, *Über das Biorisatorverfahren und die Enzymamilch.* Vf. gibt in Ergänzung und Berichtigung seiner früheren Mitteilung (S. 802) an, daß das Biorisatorverfahren nicht von HERING, sondern von LOBECK erfunden worden sei, und daß der wiederholte höhere Keimgehalt der Enzymamilch einerseits auf ungenügende Reinigung der Flaschen, andererseits darauf zurückzuführen sei, daß die Milch oft erst längere Zeit nach der Herst. zum Verkauf gelangte. (Milchwirtschaftl. Zentralbl. **43**. 59—61. 1/2.) RÜHLE.

R. Steinegger, *Förderung der Lochbildung im Emmenthaler Käse.* Durch Zusatz einiger ccm einer neuen, als „*Casolin*" bezeichneten Säuremischung beim Labansatze wird eine vorteilhafte Förderung der Lochbildung erzielt. Das Mittel beseitigt die Unvollkommenheiten, die dem früheren Mittel, dem „*Casol*" noch anhafteten. Beide Mittel sind aus Verss., betreffend die Behandlung des Labes mit verschiedenen organischen SS., hervorgegangen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **43**. 57—59. 1/2. Bern.) RÜHLE.

O. von Hellens, *Untersuchungen über den Nährwert des finnischen Roggenbrotes.* Von verschiedenen in Finnland gebräuchlichen Roggenbrotarten wird das aus gleichen Teilen Kartoffel- und Roggenmehl bestehende Kartoffelbrot am schlechtesten ausgenutzt. Die aus Roggenschrotmehl allein gebackenen Brote bieten hinsichtlich der Resorption keine großen Verschiedenheiten dar mit Ausnahme der Verlustprozente für N. Am geringsten sind die Verluste bei Aufnahme des hartgetrockneten Roggenbrotes. Das aus gleichen Teilen Roggen- u. Gerstenmehl gebackene Brot wurde erheblich besser ausgenutzt als die aus reinem Roggenmehl hergestellten Sorten. Die bei weitem besten Resultate wurden jedoch mit dem aus gebeuteltem Roggenmehl gebackenen Brote erzielt. Im allgemeinen stellte sich in den Verss. des Vfs. heraus, daß die Resorbierbarkeit des Brotes zu dem Cellulosegehalt desselben in umgekehrtem Verhältnis stand. Die mitunter in Finnland verbrauchten Notbrotsorten, aus Roggenmehl und Kiefernrinde oder gar aus Strohmehl und Kiefernrinde hergestellt, werden äußerst schlecht ausgenutzt und sind als Nahrungsmittel durchaus minderwertig und ungeeignet. (Skand. Arch. f. Physiol. **30**. 253—84. 25/11. [20/6.] 1913. Helsingfors.) RIESSER.

Medizinische Chemie.

Paul Rohland, *Das Verhalten der Tone und Kaoline gegen Hydroxylionen.* II. (Vgl Biochem. Ztschr. **49**. 447; Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 138; C. **1913**. I. 1722; II. 2093.) Die Ausflockung der Suspensionen von Kaolin, Ton, Talk etc. durch Alkalien oder alkal. reagierende Salze ist abhängig von der Konzentration der OH-Ionen. Vielleicht spielt diese Ausflockung eine Rolle bei der Verwendung der *Kaoline in der Dermatologie.* (Biochem. Ztschr. **58**. 202—4. 18/12. [7/11.] 1913. Stuttgart.) RIESSER.

Ivar Bang, *Über den Mechanismus einiger experimenteller Hyperglykämieformen bei Kaninchen.* Nachdem festgestellt ist, daß bei Kaninchen allein durch psychische Erregung, wie sie Schreck oder Angst bedingen, Hyperglykämie bedingt wird, ist eine Nachprüfung nötig geworden, inwieweit alle bisher bekannten Hyperglykämieursachen auch dann noch wirksam sind, wenn die psychische Erregung des Versuchstieres ausgeschlossen wird. BANG u. STENSTRÖM (Biochem. Ztschr. **50**. 449; C. **1913**. II. 72) konnten schon nachweisen, daß bei vorsichtig herbeigeführter Asphyxie, bei der keine Erregung eintritt, die Hyperglykämie ausbleibt, während schnelle Asphyxie starke Erregung und gleichzeitig erhebliche Hyperglykämie bedingt.

In den neuen Verss. sollte die Erregung durch Narkose ausgeschlossen werden. Da verschiedene Narkotica an sich Hyperglykämie bedingen, galt es, die geeignete Form der Narkose zu finden. In erster Linie muß durch subcutane Injektion narkotisiert werden. Veronal erwies sich als ungeeignet, da es in narkotisierender Dosis starke Hyperglykämie bedingt. Urethan ist erheblich besser geeignet in Dosen von 2 g. Da solche nicht immer völlig narkotisieren, höhere Dosen aber wieder Hyperglykämie bedingen, so empfiehlt es sich, eine kurzdauernde Äther-

narkose anzuschließen. Mit dieser Methode erzielt man völlige Narkose mit keiner oder doch nur sehr geringer Steigerung des Blutzuckers. Solcherart narkotisierte Kaninchen lassen die Hyperglykämie nach operativer Freilegung der Carotis völlig vermissen, die HIRSCH u. REINBACH (Ztschr. f. physiol Ch. **84**. 122; C. **1913**. II. 1697) beim nicht narkotisierten, auffallenderweise aber auch am stark mit Ä. narkotisierten Kaninchen fanden. Auch ein recht erheblicher Aderlaß aus der Carotis oder aus der Ohrvene führt am richtig narkotisierten Kaninchen nicht zu Hyperglykämie. Aderlaßhyperglykämie als solche existiert also nicht.

Die Verss. über die Wrkg. der faradischen Erregung des durchschnittenen Vagus am narkotisierten Tiere, als Nachprüfung der Verss. von CL. BERNARD angestellt, führten zu keinem ganz eindeutigen Ergebnis. Die Möglichkeit, daß hier doch ein spezieller Reiz zur Hyperglykämie vorliegt, kann nicht ausgeschlossen werden. — Was die Piqûre betrifft, so kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß eine mäßig tiefe Narkose die Blutzuckersteigerung ganz oder fast ganz verhindert, während nach JACOBSEN (Biochem. Ztschr. **51**. 443; C. **1913**. II. 453) tiefe Narkose (2—2,5 g Chloral) sie eher befördert.

Die Wrkg. des Diuretins endlich auf den Zuckergehalt sowohl des Blutes wie des Harnes wird durch die Narkose unterdrückt.

In der theoretischen Diskussion dieser Befunde stellt Vf. drei Formen der nervösen Hyperglykämie auf: die psychische, die über das Großhirn geht, die Hyperglykämie nach Nervenreizung und die dritte nach direkter Reizung des Zentrums. (Biochem. Ztschr. **58**. 236—56. 18/12. [17/11.] 1913. Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

J. **Forschbach**, *Zur Frage der Muskelmilchsäure beim Diabetes mellitus und der glykolytischen Kraft des Muskels.* 8, bezw. 20 Tage nach Pankreasexstirpation war beim Hunde der Gehalt der Muskeln an *Milchsäure* erheblich vermindert gegenüber der Norm. Es ist daher nicht anzunehmen, daß der Kohlenhydratabbau im Muskel bei Diabetes auf der Milchsäurestufe stehen bleibt, eine Annahme, die von KERZÁR und v. FEJER (Biochem. Ztschr. **53**. 140; C. **1913**. II. 701) zur Diskussion gestellt worden ist.

Auch die Milchsäurevorstufe (EMBDENs Lactacidogen) erwies sich nach Pankreasexstirpation an Menge vermindert. In Übereinstimmung mit GIGON und MASSINI (Biochem. Ztschr. **55**. 189; C. **1913**. II. 1600) fand Vf. am aseptisch entnommenen Muskel sowohl bei einem normalen als bei einem schwer diabetischen Hunde eine starke *Glykolyse.* (Biochem. Ztschr. **58**. 339—42. 30/12. [28/11.] 1913. Breslau. Medizin. Univ.-Klinik.) RIESSER.

Pharmazeutische Chemie.

Aufrecht, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. Dr. med. Bergmanns Ventrozon*, ein von dem „Institut für Sauerstoffheilverfahren, G. m. b. H., Berlin", in den Handel gebrachtes Abführmittel, besteht aus einem Gemisch von Magnesiumperoxyd, Magnesiumcarbonat, ca. 0,5 % Natriumbenzoat u. etwas Saccharin. — *Antiphlogistine*, ein von der Firma KADE DENVER CO., Berlin, fabrizierter hydrophiler Umschlag, enthält 4,43 % W. u. äth. Öle, 46,51 % Glycerin, 48,04 % Aluminiumsilicat, 0,25 % Al_2O_3, 0,10 % Fe_2O_3, ferner geringe Mengen von Salicylsäure, Borsäure, HJ u. Alkalien. Die M. erwies sich als vollkommen steril. — *Filigo*, ein Händereinigungs- u. Desinfektionsmittel der Firma „FILIGO", Berlin O 17, dürfte aus einem Gemisch von ca. 30 % trockener Soda, ca. 20 % Sand (oder Bimsstein) und ca. 50 % Holzmehl bestehen. Die antibakterielle Wirksamkeit ist gering; eine sporentötende Wrkg. ist nicht vorhanden. —

Praeservozonpastillen der Firma E. FABIAN, Hamburg, bestehen aus ca. 40% $NaHCO_3$, ca. 10% Borax, ca. 10% Perborat, ca. 25% Weinsäure, ca. 15% Stärke u. etwas Cumarin. — Ein *englischer Wunderbalsam* glich einem Gemisch aus 5% Perubalsam, je 25% Aloe- und Benzoetinktur u. 45% Ratanhiatinktur. (Pharmaz. Ztg. **59**. 50. 17/1. Berlin NW. 6.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **S. Kroll**, *Ansy. — Cleminit.* Dreifach konz. *Ansy* der „The Salrado Co., London", ein Mittel gegen Husten, Heiserkeit etc. ist ein Gemisch von 18 g A., 9 g Extraktivstoffen (hauptsächlich Zucker), 23 g W., etwas Kreosot u. Menthol. — Halbstarkes *Cleminit*, ein Toilettecream der „Dearborn-Gesellschaft m. b. H., Berlin", besteht aus einer mit Lavendelöl parfümierten, wasserreichen Salbengrundlage, der 10% ZnO, 5% weißer Quecksilberpräcipitat und 2% Stärke zugesetzt sind. (Apoth.-Ztg. **29**. 81—82. 24/1. Göttingen. Pharm. Lab. der Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **G. Leemhuis**, *Onadal. Boraniumbeeren. Onadal* der „Onadal Laboratories, London", ein Entfettungsmittel zum äußerlichen Gebrauch ist im wesentlichen eine etwa 3%ig. Seifenlsg., der rund 1% KJ, etwas A. und kleine Mengen äth. Öle zugesetzt sind. — Die *Boraniumbeeren*, ein von der „Dearborn-Gesellschaft m. b. H., Berlin" in den Handel gebrachtes Entfettungsmittel, bestehen aus 120 bonbonartigen, 1,27—2,25 g schweren Pastillen, die im Durchschnitt 0,07 g Phenolphthalein, ferner Pfefferminzöl, Fruchtgelee und Fruchtzucker enthalten. (Apoth.-Ztg. **29**. 82. 24/1.; 90. 28/1. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

D. B. Bott, *Wertbestimmung von Spiritus aetheris nitrosi.* Zur *Best. des Gehaltes an Äthylnitrit* zers. Vf. die Verb. mit H_2SO_4 + KJ gemäß der Gleichung: $2C_6H_5NO_2 + 2KJ + H_2SO_4 = 2C_6H_5OH + 2NO + K_2SO_4 + J_2$. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlsg. titriert. Die Methode wird wie folgt ausgeführt: In einen näher beschriebenen App. gibt man 4 ccm KJ-Lsg. und 2 ccm verd. H_2SO_4, auffüllen zur Marke mit konz. $MgSO_4$-Lsg., zugeben von 5 ccm der zu untersuchenden Probe und mischen. 5 Minuten stehen lassen, in einen geeigneten Kolben überspülen und ausgeschiedenes Jod titrieren mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. Verbrauchte ccm Thiosulfatlsg. × 0,15 = g Äthylnitrit in 100 ccm. % Äthylnitrit = ccm Thiosulfatlsg. × 0,178, unter der Annahme einer mittleren D. von 0,84 für das Präparat. (Pharmaceutical Journ. [4] **38**. 164. 7/2. [28/1.*].) GRIMME.

D. B. Dott, *Mitteilung über ein altes Muster von Spiritus aetheris nitrosi.* Ein ca. 5 Jahre altes Muster, welches durch Mischen von A., H_2SO_4 und konz. $NaNO_2$-Lsg. hergestellt war, ergab noch einen genügenden Gehalt an Äthylnitrit. (Pharmaceutical Journ. [4] **38**. 164. 7/2. [28/1.*].) GRIMME.

R. Glode Guyer, *Mitteilung über Digitalistinktur.* Vergleichende Unterss. selbsthergestellter Tinkturen aus reinen Blattspreiten der Digitalis und aus reinen Stengeln und Nerven ergab bei ersterer eine tiefchlorophyllbraune Fl. mit 5,87% Trockensubstanz, bei letzterer eine dunkelgrünlichbraune Tinktur mit 5,29% Trockensubstanz. Die physiologische Prüfung an Fröschen nach GOODALL ergab bei ersterer einen Wirkungswert von 15, bei letzterer von 18. (Pharmaceutical Journ. [4] **38**. 165. 7/2. [28/1.*].) GRIMME.

L. Carcano, *Helles und dunkles Lecithin.* Offener Brief an Herrn E. MERCK. Kritik der Mitteilungen MERCKs (S. 177) über den Minderwert heller Lecithinsorten. Vf. hält die helle Farbe für ein Zeichen der Frische. (Boll. Chim. Farm. **52**. 865. 15/12. 1913.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Fred Wallerant, *Vom Drehungsvermögen bei zweiachsigen Krystallen.* Die Untersuchungsmethode DUFETs (Bull. Soc. franç. Minéral. **27**. 156; C. **1905**. I. 554) ist ungenau. Vf. bedient sich seinerseits folgender Apparatur: Ein Mikroskop mit horizontaler Achse wird auf eine um die senkrechte und horizontale Achse drehbare Platte gestellt. Für die Unters. im konvergenten Licht wird das Licht eines Auerbrenners mittels einer parallelflächigen Spiegelscheibe ohne Folie in die Mikroskopachse geleitet. Zur Seite des Mikroskops nahe beim Beobachter befindet sich eine Bogenlampe mit einer Blende von 2 mm Durchmesser. Man stellt das Mikroskop auf diese Blendenöffnung in einem 8 m entfernten Spiegel ein, so daß die vom App. aufgenommenen Strahlen unter sich einen Winkel von 30″ oder mehr bilden. Wird nun der senkrecht zur optischen Achse geschnittene Krystall auf den Mikroskoptisch gelegt, so sieht man im konvergenten Licht sofort das Phänomen und einen von den Strahlen der Bogenlampe herrührenden Lichtpunkt, die beide den Krystall bis auf ca. 30″, also annähernd parallel durchlaufen haben. Durch Drehung der Platte kann man dann leicht den Lichtpunkt in die Mitte der Ringe bringen, so daß die Strahlen der optischen Achse parallel laufen. Am vorteilhaftesten für die Messungen wendet man dann Lichtfilter so an, daß dieselben sowohl vom Auer- wie vom Bogenlicht durchlaufen werden müssen. Damit erhält man die Orientierung der den optischen Achsen parallelen Strahlen am genauesten und mißt das Drehungsvermögen durch die Auslöschung der parallelen Strahlen. Beim Zucker ist beispielsweise die Drehung für Natriumlicht auf das Zentimeter bei der Achse senkrecht zu h^1 —12°, bei der anderen Achse +56°, während bisher —22° und +64° angegeben wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 91—93. [12/1.*].) ETZOLD.

Henrico Schreiber, *Beiträge zur Kenntnis des Syngenits.* Das als Kunstprod. seit 1850 bekannte Mineral von der Formel $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ ist als natürliches Vorkommnis nur in Kalusz in Galizien und Glück Auf-Sondershausen gefunden worden. Die Krystalle vom letzteren Fundort sind monoklin-prismatisch, 1,352 : 1 : 0,871, β = 75° 55′; bei 200°: 1,359 : 1 : 0,894, β = 76° 3′. An den nach der c-Achse gestreckten, oft stark gerundeten Formen ist Zwillingsbildung nach (100) sehr häufig. Härte 2,5, D. 2,579. Deutliche Spaltbarkeit nach (100) u. (110). Bei 220—250° tritt durch Abgabe des Krystallwassers Trübung ein, wobei in den Krystallen scharf umrandete neue klare Krystalle (wahrscheinlich eines wasserfreien Calciumsulfats) entstehen. Die optischen Eigenschaften des optisch-negativen Syngenits sind im Original nachzulesen, sein Vorkommen von Glück Auf-Sondershausen hat folgende Zus.:

CaO	K_2O	SO_3	H_2O	Summe
17,20	28,80	48,40	5,41	99,81.

(N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **37**. 247—83. 24/1. Leipzig.) ETZOLD.

Clarence N. Fenner, *Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäuremineralien.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 133—97. 20/1. 1914. [30/7. 1913]. — C. **1913**. II. 2159.) BLOCH.

J. Marcusson und **H. Schlüter**, *Die Entstehung des Erdwachses.* Die Vff. erklären Erdwachs als aus dem Erdöl ausgeschiedenes amorphes Paraffin; die geringen verseifbaren Bestandteile sind Oxydationsprodd. von KW-stoffen. Ein aus

rohem Erdöl in den Rohrleitungen in Borislaw abgeschiedenes Röhrenwachs zeigt in seinen festen Bestandteilen nach F., Lichtbrechungszahl, D., Mol.-Gew. und Füllungswert weitgehende Ähnlichkeit mit Ceresin. (Chem.-Ztg. **38**. 73—74. 15/1. Kgl. Mat.-Prüf.-Amt Berlin-Lichterfelde.) JUNG.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Zusammensetzung des Wassers des Sees von Huacachina (Peru)*. Die Analyse des trüben, gelblichen, nach H_2S riechenden W. des stagnierenden, mit Algen u. anderen Organismen bedeckten Sees lieferte folgende Werte. Trockenrückstand bei 105°: 22,016 g, Rückstand bei 400°: 21,780 g, Konstitutionswasser und organische Substanz: 0,236 g, D. ca. 1,025. Analyse des Trockenrückstandes bei 100°. CO_2: 4,550, Na_2O: 10,475, Cl: 2,4357, K_2O: 1,1853, SO_3: 3,076, Na-Hyposulfit: 0,0136, Natriumsulfid: 0,0663, Natriumsilicat: 0,2791, $MgCO_3$: 0,2591, Natriumaluminat: 0,1370, KJ, KBr, P_2O_5, Nitrate u. Nitrite: Spuren, Rest: 0,1339. Freie CO_2 fehlt. Die Alkalinität des W. entspricht mehr als 2 g Na_2CO_3. Fe fehlt ebenfalls. Die organische Substanz des W., insbesondere die Algen enthalten beträchtliche Mengen von Fe, J und etwas Br. — Analyse des Schlammes des Seebodens. W.: 39,170, SiO_2: 48,169, Fe_2O_3: 7,660, Al_2O_3: 0,037, MgO: 4,149, CaO: 0,784, Eisensulfid: Spuren, Rest: 0,023. — Analyse der Krystallablagerungen der Ufer. W.: 4,880, organische Substanz: 1,345, CO_2: 27,637, CaO: 34,810, P_2O_5: 0,580, SO_3: 0, MgO: 0,853, SiO_2: 28,049, Alkalisalze: 0,2364, Fe_2O_3: 1,366, Cl: Spuren, Rest: 0,1436. — Analyse des Untergrundes in der Nähe des Sees. W.: 8,156, SiO_2: 77,016, Fe_2O_3: 10,120, CaO: 1,008, MgO: 3,640, Cl, SO_3 u. P_2O_5: 0, Rest: 0,060. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 96—100. 20/1. 1914. [Okt. 1913]. Lima.) DÜSTERBEHN.

Albert Brun, *Die Exhalation des Kilauea im Jahre 1910*. Vf. verteidigt seine Auffassung gegen die von DAY und SHEPHERD (S. 181) erhobenen Einwendungen. Wenn Schwefel und Schwefelsäure verdampft worden seien, so seien beide Körper stets von genug W. begleitet gewesen, um die Exhalation zu sättigen und den Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre zu erhöhen, letzterer sei aber tatsächlich stets heruntergedrückt worden. Bei der die Felsspalten im Kraterinnern auskleidenden Schwefelsäure könne an eine Entwässerung nicht gedacht werden, da die Schwefelsäure bei der Temp., welche diese Gesteine haben, nicht auf die umgebende Luft entwässernd wirkt. Die von DAY u. SHEPHERD 1911 gesammelten Gase könnten 1910 überhaupt dem Lavasee nicht entstiegen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 149—50. [12/1.*].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

E. Kindscher, *Analytische Chemie*. Bericht über die Fortschritte in anorganischer analytischer Chemie im Jahre 1913. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie **9**. 95—108. 1/2.) BLOCH.

Paul Dutoit, *Eine Orientierung der analytischen Chemie*. (Vgl. S. 184.) Eine kurze Darlegung der Anregungen u. Vorteile, welche die Entw. der physikalischen Chemie der analytischen Chemie gebracht hat. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **36**. 521—33. 15/12. 1913.) DÜSTERBEHN.

A. G. Barladean, *Zur Prüfung des destillierten Wassers auf Reinheit*. Ergänzende Mitteilungen zu früheren Arbeiten Vfs. (Pharm. Zentralhalle **54**. 1035; C. **1913**. II. 1614) mit besonderer Berücksichtigung der Herst. von geeigneten

Nährlsgg. von Spirogyrareinkulturen und der *bakteriologischen Wasserprüfung.* (Pharm. Zentralhalle **55**. 115—21. 5/2. Bern. Botan. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Sydney J. Johnstone, *Monazite von neuen Lagerstätten.* Der Monazit besteht im wesentlichen aus Phosphaten der *Cer-* u. *Lanthanerden*, sowie aus wechselnden Mengen von *Thorerde.* Das Verf., das Vf. zur *Analyse des Monazits* ausgearbeitet hat, gestattet, alle Beststt., mit Ausnahme der der P_2O_5, an einer u. derselben Probe auszuführen. Die Grundlagen des Verf. sind nicht neu; deren Verwendung u. Verbindung miteinander u. die ganze Anlage des Verf. hat Vf. in mehrjähriger Arbeit erprobt. Von 1—2 g feingepulverten Monazits bestimmt man den Glühverlust und behandelt den Rückstand mit 5 ccm konz. H_2SO_4 während 2—3 Stdn. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 100 ccm k. W. und filtriert noch $^1/_2$ Stde. Der Rückstand wird nochmals in gleicher Weise behandelt. Die Filtrate füllt man auf 600 ccm auf, neutralisiert fast mit NH_3, säuert mit etwa 10 ccm HCl an und fällt mit Ammoniumoxalat. Nach 12 Stdn. filtriert man, glüht den Nd., löst und fällt wieder. Der Nd. wird mit 1%ig., mit HCl angesäuerter Lsg. von Ammoniumoxalat gewaschen. Der Oxalatniederschlag wird geglüht und als „gesamte seltene Erden" gewogen. Die Filtrate prüft man auf Spuren seltener Erden und bestimmt darin nach GLASER Fe, Al, Ca, P_2O_5. Die *Best. des ThO_2* in den „gesamten seltenen Erden geschieht nach dem abgeänderten Verf. von FRESENIUS u. HINTZ durch Fällung mit Natriumthiosulfat (vgl. auch METZGER, Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 901; C. **1902**. II. 1391). Die Best. der Yttererden geschieht in dem Filtrate von der Thiosulfatfällung. Zu dem Zwecke engt man diese zunächst ein, zerstört das Thiosulfat mit HNO_3, dampft zur Trockne ein, löst in einigen ccm HCl, verdünnt und fällt die Erden als Oxalate. Den Nd. wäscht man sorgfältig aus, glüht, löst in konz. HCl und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man in 5 ccm W. u. etwa 200 ccm gesättigter K_2SO_4-Lsg. u. fügt 5 g fein gepulvertes K_2SO_4 hinzu. Nach 12 Stdn. (gelegentlich umrühren) wird von dem Nd. des Doppelsalzes des K_2SO_4 mit den Sulfaten des *Cers* u. *Lanthans* abfiltriert. Diese Fällung wiederholt man; in den vereinigten Filtraten werden die Yttererden mit NH_3 gefällt, in HCl gel., als Oxalate gefällt, geglüht u. gewogen (Y_2O_3 usw.). Den Nd. der Doppelsulfate löst man durch Kochen in 400 ccm W. und 5 ccm HCl und trennt das Cer von den anderen Erden nach dem etwas abgeänderten MOSANDERschen Verf. durch Überführen in CeO_2 mittels Behandlung mit Chlor in alkal. Lsg. Die Filtrate werden mit HCl eingedampft und Lanthan u. Didym als Oxalate gefällt, geglüht u. gewogen (La_2O_3 usw.). Die Unters. von Monaziten aus neuen Lagerstätten ergab folgende Werte für Monazite aus:

	ThO_2	Ce_2O_3	La_2O_3 usw.	Y_2O_3 usw.	P_2O_5
Ceylon, 4 Proben . . .	9,49–10,75	26,71–27,51	29,59–30,13	1,46–3,93	24,61–27,67
Ceylon, 1 Probe . . .	28,20	20,65	21,63	0,94	20,20
Travancore, 1 Probe .	10,22	31,90	28,00	0,46	26,82
Travancore, 1 Probe .	8,65	61,11		0,62	26,50
Malayische Staaten, 2 Proben .	3,53, 9,41	64,05, 60,00		2,40, 2,82	27,87, 23,71
Malayische Staaten, 2 Proben .	8,38, 3,40	25,46, 32,74	33,72, 32,53	2,80, 0,91	23,92, 26,58
Nyassaland, 1 Probe .	7,10	32,52	26,91	1,50	28,16
Nordnigeria, 3 Proben .	3,20–8,00	30,50–36,53	28,80–30,02	0,39–2,74	26,29–28,29
Südnigeria, 3 Proben .	2,30–6,19	30,38–34,58	29,20–29,83	1,29–2,00	29,70–29,92

Weiterhin bespricht Vf. noch an Hand eigener Verss. die Ansichten, die bisher über die Konstitution des Monazits geäußert worden sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 55—59. 31/1. [5/1.*] London. Scient. and Techn. Dep. Imperial Inst.) RÜHLE.

B. Pfyl, *Maßanalytische Bestimmung der Phosphate in der Asche von Lebensmitteln.* Die bisher vorgeschlagenen Verff. zur Phosphatbest. in der Asche von Lebensmitteln, welche auf Titration der Phosphorsäure vom primären zum sekundären oder tertiären Salz unter Zuhilfenahme von zwei Indicatoren beruhen, sind zwar außerordentlich einfach, aber nicht einwandfrei. Selbst reine Phosphatlsgg. lassen sich nach diesem Verf. nur unsicher und ungenügend genau titrieren. Es wurde daher zunächst eine Vorschrift für die einwanfreie Titration von reinen Phosphatlsgg. vom primären zum tertiären Salze ausgearbeitet. Die Phosphatlsg. wurde zu diesem Zwecke vom Farbwechsel des Methylorange zu Gelb nach Zusatz von $CaCl_2$-Lsg. bis zum Farbenumschlag des Phenolphthaleins in Rot titriert. Durch Verss. wurde erwiesen, daß die dem Verf. zugrunde liegende Gleichung, wonach Mononatriumphosphat und $CaCl_2$ unter Abscheidung von 4 Mol. Salzsäure, Tricalciumphosphat und Kochsalz oder Phosphorsäure mit 3 Mol. eines Calciumsalzes Tricalciumphosphat und 4 Mol. der betreffenden S. geben, nur dann erfüllt ist, wenn die Löslichkeit von Tricalciumphosphat, sowie die B. von sekundärem Calciumphosphat und basischen Polycalciumphosphaten durch Anwendung ausreichender Chlorcalciumkonz., geeigneter Temp. und geeigneter Wartezeit praktisch vollständig zurückgedrängt werden. Kleinere Fehlerquellen sind leicht auszuschalten. Bei der Titration phosphatfreier Lsg. von Aschen, die Fe-, Al- u. Mn-Salze, Borate und Silicate enthalten, kann nach diesen und ähnlichen Verff. die Ggw. von Phosphaten vorgetäuscht werden; diese Stoffe, sowie Meta- und Pyrophosphate können bei der Titration von Lsgg. phosphathaltiger Aschen nach diesem und ähnlichem Verf. Titrationsfehler verursachen.

Diese Störungen können beseitigt werden durch Veraschen nach vorherigem Zusatz von Alkali, wodurch die B. von Pyro- und Metaphosphaten, z. B. in Milch- und Bierasche, verhindert wird. Dieselbe Maßnahme ist bei Aschen, in denen Borsäure bestimmt werden soll, ohnehin erforderlich. Dann muß man Al und Fe als tertiäre Phosphate mittels unvollkommener Neutralisation der sauren Lsg. gegen Methylorange ausscheiden und die abfiltrierten Phosphate für sich nach Auflösung in neutraler Trinatriumcitratlsg. titrieren; ferner muß man die Asche mit konz. HCl, sofern Borsäure nicht vorhanden ist, eindampfen, wodurch Kieselsäure und höherwertige Mn-Verbb. unschädlich gemacht werden, Pyro- und Metaphosphate in Orthophosphate übergeführt werden. Dazu kommt noch die Titration der mit Hydroperoxyd versetzten, gegen Methylorange neutralisierten, vom Fe- und Al-Phosphat abfiltrierten Lsg. nach Zusatz von neutraler Citratlsg. (ohne Zusatz von $CaCl_2$-Lsg.), sofern Borsäure vorhanden ist. Hierdurch werden die durch Borate u. kleine Mengen höherwertigen Mn-Verbb., sowie von Silicaten verursachten Störungen beseitigt. Außerdem wird durch Zusatz von Mannit eine einwandfreie Borsäurebest. neben Phosphaten ermöglicht. Durch Zusatz bekannter Mengen von Phosphatlsgg. bei Aschen, die wenig oder kein Phosphat neben Fe-, Al- oder Mn-Salzen enthalten, lassen sich Vortäuschungen von Phosphat durch diese Salze vermeiden.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte wurden Mischungen von bekannten Mengen Phosphat mit Silicaten, Boraten, Fe-, Al-, Mn-, Ca- und Mg-Salzen analysiert, wobei die Phospatbestst. genügend genau ausfielen. Durch vergleichende Phosphatbestst. in Lsgg. von Aschen einiger Lebensmittel einerseits nach dem gewichtsanalytischen, andererseits nach dem maßanalytischen Verf. wurde die Zuverlässigkeit und Genauigkeit letzterer nachgewiesen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 47. 1—44. Januar 1914. [Mai 1913.] Berlin.) PROSKAUER.

Gabriel Bertrand und H. Agulhon, *Rasche Bestimmung der normalen oder den Nahrungsmitteln zugesetzten Borsäure.* Mit Hilfe der kürzlich (S. 427) beschriebenen, colorimetrischen Methode haben Vff. in einer Reihe von Nahrungs-

mitteln die in diesen normalerweise enthaltene Borsäure bestimmt. Es wurde gefunden pro kg Trockengewicht in Aprikosen (Fleisch): 112,6, in californischen getrockneten Aprikosen: 56,3, in Kirschen (Fleisch): 112,6, in frischen, schwarzen Feigen: 112,6, in getrockneten Feigen: 56,3, in Erdbeeren (Héricart): 112,6, in Walderdbeeren: 56,3, in Pfirsichen (Fleisch): 112,6, in der Butterbirne: 28,15, in englischen Birnen: 56,3, in grauen Reinetteäpfeln: 28,15, in Canadaäpfeln: 56,3, in schwarzen Pflaumen (Fleisch): 56,3, in Backpflaumen (Fleisch): 112,6, in weißen und schwarzen Trauben (mit Kernen): 56,3, in Karotten: 112,6, in Pfeffergurken: 56,3, in grünen, ganzen Bohnen: 112,6, in enthülsten, frischen Bohnen: 56,3, in enthülsten, getrockneten Bohnen: 56,3, in getrockneten Linsen: 28,1, in weißen Rüben: 112,6, in Zwiebeln: 112,6, in frischen, enthülsten Erbsen: 56,3, in ausgeputzten Kartoffeln: 11,2, in Tomaten: 56,3, in Weizen (ganzes Korn): 5,6, in Weizen (Kleie): 11,2, in Weizenmehl: 2,8, in Kaninchenfleisch (Muskel): 0,56, in Pferdefleisch (Muskel): 0,28, in Ochsenzunge: 0,11, in Tauben (Muskel): 0,28, in Langusten (Muskel): 11,26, in Kochsalz: 11,2, in Tafelsalz: 9,0 mg Borsäure.

Bei diesen Beststt. ist die Dest. des Borsäuremethylesters nicht zu entbehren; andernfalls haben die Beststt. nur qualitativen Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 201—4. [19/1.*].) DÜSTERBEHN.

Franz Halla, *Zur Trennung von Calcium und Magnesium. Calcium* wird bei Ggw. eines Überschusses von *Magnesium* in ammoniakalischer Lsg. durch Ammoniumoxalat nur unvollständig gefällt, die Fällung verläuft quantitativ, wenn man der neutralen Ca-Mg-Lsg. einen Überschuß von festem Ammoniumoxalat zusetzt. Verss. haben ergeben, daß bei kleineren Werten des Verhältnisses Mg : Ca Mg mitgefällt wird, daß dagegen die Analysenwerte mit zunehmendem Verhältnis immer genauer werden. Die Methode ist besonders bei kleineren Mengen von Ca der Sulfattrennung überlegen. (Chem.-Ztg. **38.** 100. 22/1. Lab. d. K. K. Gewerbeförderungsamtes Wien.) JUNG.

S. B. Kuzirian, *Die Anwendung von Natriumparawolframat und der Lötrohrflamme bei der Bestimmung der sauren Radikale von Chloriden, Chloraten, Perchloraten, Bromiden, Bromaten und Fluoriden.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **85.** 118—26. 20/1. 1914. [1/10. 1913]. New Haven, U. S. A. — C. **1913.** II. 1371.) BLOCH.

S. B. Kuzirian, *Bestimmung des Krystallwassers in Sulfaten.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **85.** 127—32. 20/1. 1914. [1/10. 1913.] New Haven, U. S. A. — C. **1913.** II. 1940.) BLOCH.

W. Oechsner de Coninck, *Über eine Reaktion der Bernsteinsäure und der Äpfelsäure.* Bringt man eine konz. wss. Lsg. von Bernsteinsäure in eine wss. Suspension von Calciumsalicylat und erhitzt die Fl. gelinde, so tritt eine sehr beständige blaß- bis lebhaft rosa Färbung auf. Äpfelsäure ruft unter den gleichen Bedingungen ebenfalls eine zarte rosa Färbung hervor, die aber wenig beständig izt und bei 15—20 Min. langem, gelindem Sieden allmählich verblaßt, nachdem sie einen schmutzig rosa Ton angenommen hat. Nach einigen Stunden ist die Entfärbung eine vollständige, und die Farbe in Hellbräunlichgelb übergegangen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15.** 93—94. 20/1.) DÜSTERBEHN.

G. B. Zanda, *Die Bestimmung des prozentuellen Eiweißgehaltes des Blutserums mittels des Refraktionskoeffizienten und der Dichtigkeit.* Kritische Mitteilung. Vf. weist nach, daß geringe Mengen der normalerweise im Serum vorhandenen Stoffe (Harnstoff, Glucose, NaCl etc.) einen Einfluß auf den Refraktionsindex u. das spez. Gew. des Serums ausüben können. Diese beiden Konstanten, speziell der

Refraktionskoeffizient, sind jedoch wesentlich vom Albumingehalt abhängig, so daß ihre Ermittlung für klinische Eiweißbestimmungen brauchbare Werte zu liefern vermag. (Arch. d. Farmacol. sperim. **16**. 513—28. 1/12. 1913. Genua. Istituto di Materia Med. e Farmacol. sperim. der Kgl. Univ.) GUGGENHEIM.

N. Welwart, *Zur Analyse des Türkischrotöls.* Entgegnung auf die Ausführungen FAHRIONS (S. 191). (Chem.-Ztg. **38**. 140—41. 29/1. 1914. [20/12. 1913.] Wien.) JUNG.

W. Fahrion, *Zur Analyse des Türkischrotöls.* Erwiderung auf die Auseinandersetzungen WELWARTS (vgl. vorsteh. Ref.). (Chem.-Ztg. **38**. 141. 29/1. [16/1.] Feuerbach-Stuttgart.) JUNG.

C. W. Spiers, *Die Bestimmung des Tannins in Cider.* Sie geschah derart, daß die Lösung durch Behandeln mit Casein von dem Tannin befreit wurde (vgl. NIERENSTEIN, Chem.-Ztg. **36**. 31). Durch Titration der Lösung vor und nach der Entfernung des Tannins mit Permanganat nach NEUBAUER (LIEBIGS Ann. **9**. 1) erhielt man ein Maß für die Menge des Tannins. Verwendet wurde eine Lösung von etwa 1 g $KMnO_4$ in 1 l und als Indicator eine Lösung von 5 g Indigo in 1 l verdünnter H_2SO_4; 20 ccm davon gebrauchen etwa 10 ccm der Permanganatlösung. Zur Ausführung der Titration verd. man in einer Porzellanschale 5 ccm Cider oder einer Tanninlsg. (0,3—0,5%ig.) mit 750 ccm W. und fügt 20 ccm der Indigolsg. von bekanntem Titer gegen Permanganat zu. Die Permanganatlsg. läßt man langsam zutropfen, bis die blaue Färbung in eine rein goldgelbe mit einem Stich in Rosa, das am Rande ersichtlich ist, übergegangen ist. Die Permanganatlsg. wird gegen Ammoniumoxalat eingestellt; 1 g davon ist gleich 0,4648 g Tannin. Das Tannin wird aus Cider nach genauer Neutralisation auch quantitativ durch Strychnin nach TROTMAN und HACKFORD (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**. 1096; C. **1906**. I. 406) gefällt. In 18 Proben Cider wurden nach dem beschriebenen Caseinverf. 0,04—0,52% Tannin gefunden. Zu diesen Verss. wurde die Permanganatlsg. gegen reinstes Tannin eingestellt u. der Tanninwert in g für 1 ccm Permanganatlsg. gefunden zu 0,005430. Die durch Fällung mit Strychnin erhaltenen Werte gingen den nach dem anderen Verf. erhaltenen Werten zwar parallel, können aber mit diesem nicht verglichen werden, da der Strychninniederschlag keine gleichbleibende Zusammensetzung hat. (Journ. of Agricultural Science. **6**. I. Teil. 77 bis 83. Jan. Sep.) RÜHLE.

William Henry Thompson, Thomas Arthur Wallace † und **Harold Reginald Septimus Clotworthy**, *Beobachtungen über die Anwendung der Folinschen Methode zur Bestimmung von Kreatin und Kreatinin.* Zur Kontrolle der Kaliumbichromatstandardlsg., die bei der FOLINschen Kreatin- und Kreatininbest. benutzt wird, schlagen Vff. das Kreatininpikrat (THOMPSON, Journ. of Physiol. **46**. Proceedings I) vor, da der Umwandlungspunkt Kreatin ⟶ Kreatinin beim Kochen mit n. HCl nicht genügend konstant ist. Die besten Resultate wurden erhalten bei Beststs. in verd. Lsgg., wenn unter Anwendung äquivalenter Mengen n. HCl entweder 3 Stdn. auf dem Wasserbade, oder 25 Min. im Autoklaven bei 117° erhitzt wurde. Das Farbenoptimum lag bei 15—17° nach 7 Min. Der Zusatz eines Überschusses an Alkali schwächt die Färbung, bei wss. Lsgg. und beim Harn werden die günstigsten Resultate beim Zusatz von 5 ccm 10%ig. NaOH über den Neutralisationspunkt erreicht. Das Nachdunkeln der Harnfarbstoffe beim Kochen von *Harn* mit n. HCl bewirkt einen zusätzlichen Fehler von 1—2½% beim menschlichen Urin, und von 10% und darüber beim Hund. Die Ggw. von Glucose bis

zu einem Betrag von 10% hat auf die Kreatinbest. keinen Einfluß. Ein Vorteil bei der Anwendung von Phosphorsäure statt der HCl bei Ggw. von Traubenzucker konnte nicht festgestellt werden. Die Best. der Kreatinmengen in diabetischen Harnen fiel 5% zu niedrig aus gegenüber einer Best. in wss. oder Zuckerlsg. Dieser Fehler wird durch die Acetessigsäure verursacht, die die Umschlagsfärbung herabsetzt. Das Erhitzen im Wasserbade gibt ebenso genaue Resultate wie das Erhitzen im Autoklaven. (Biochem. Journ. **7**. 445—65. Okt. [22/7.] 1913. Trinity College, Dublin.) FRANCK.

Heinrich Loewen, *Zur Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen nach den Normalien des V. d. E.* Die Ausführungen von JACOBSOHN (Gummi-Ztg. **27**. 1906; C. **1913**. II. 2173) veranlassen den Vf., über Beobachtungen zu berichten, die sich nur durch die Annahme erklären lassen, daß nach erfolgter Lösung wenigstens ein Teil der Kautschuksubstanz — wahrscheinlich in stark veränderter Form — sich wieder ausscheidet. Hieraus, zusammen mit der von JACOBSOHN aufs neue erwiesenen Tatsache, daß beträchtliche Mengen der Füllstoffe gelöst werden können — die Wrkg. mag beim Campheröl besonders groß sein, fehlt aber bei anderen Lösungsmitteln sicher nicht — ergibt sich, daß nach der Füllstoffbestimmungsmethode der Normalvorschrift des V. d. E. „richtige" Ergebnisse mehr oder weniger als Zufallswerte aufzufassen sind, die durch glückliche Kombination positiver und negativer Fehler erhalten werden. Vf. kann daher (ebenso wie ALEXANDER, Gummi-Ztg. **27**. 2045; C. **1913**. II. 2174) in den Versuchsergebnissen JACOBSOHNs einen Weg zur Vereinfachung der Normalanalyse nicht erblicken. (Gummi-Ztg. **28**. 7. 3/10. 1913. Duisburg.) ALEXANDER.

W. Vaubel und **E. Weinerth**, *Weitere vergleichende Untersuchungen von Rohkautschuk und Kautschuk mittels der Bromierungsmethoden.* Vff. suchen zunächst die von KIRCHHOF (Gummi-Ztg. **27**. 9; C. **1913**. I. 1467) und von SCHMITZ (Gummi-Ztg. **27**. 1342; C. **1913**. II. 917) gegen die VAUBELsche Titrationsmethode (Gummi-Ztg. **26**. 1879; C. **1913**. I. 1236) erhobene Einwände zu widerlegen und berichten dann über weitere vergleichende Unterss. Bei Verss. mit unverändertem, reinen Parakautschuk wurden beim Bromieren nach BUDDE-AXELROD und beim Titrieren nach VAUBEL annähernd übereinstimmende Resultate erhalten. Bei Verss. mit Weichgummi aus reinem Parakautschuk erwies sich die BUDDE-AXELRODsche Methode als die einzige anwendbare Schnellmethode. Die VAUBELsche Titrationsmethode muß erst noch weiter ausgearbeitet werden, ehe man daran denken kann, sich ihrer in allen Fällen mit Vorteil zu bedienen. Verss. mit anderen Rohkautschuksorten (Südkamerun, Block-Balata, Guayule, hellem Madagaskar, Donde-Madagaskar, Negerköpfen) ergaben, daß diese Kautschuksorten stark bromaufnehmende Harze enthalten. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Gummi-Ztg. **28**. 92—93. 17/10. 1913. Darmstadt. W. VAUBELs Lab.) ALEXANDER.

H. Schottmüller, *Über Ikterus im allgemeinen und bei Extrauteringravidität im besonderen.* Vf. führt die Bedeutung des Nachweises von Blutfarbstoffderivaten im Serum für die Pathogenese des Ikterus im allgemeinen u. insbesondere für die Differenzierung zwischen hepatogenem u. hämolytischem, oder hämato-hepatogenem Ikterus an. Letztere beiden Arten, bezw. die Hämatinämie kommen als Symptom bestehender extrauteriner Gravidität vor u. haben diagnostische Bedeutung. Die spektroskopische und chemische Unters. des Serums auf Farbstoffe verdient also eine gebräuchliche klinische Methode zu werden. (Münch. med. Wchschr. **61**. 230—33. 3/4. 1913. Hamburg. Eppendorfer Krankenh.) PROSKAUER.

Emil Abderhalden, *Notizen über die Verwertbarkeit des Dialysierverfahrens bei klinischen und biologischen Fragestellungen.* Für die Abschätzung der Verwertbarkeit von Abwehrfermenten für klinische u. biolog. Zwecke ist es von größter Wichtigkeit, inwieweit die Abwehrfermente aufbestimmte Substrate eingestellt sind. Eine Fehlerquelle dabei ist die Unzuverlässigkeit der Dialysierschläuche. Es fehlt uns noch an einem Material, das absolut undurchlässig ist für Eiweißkörper, und zugleich Peptone und sonstige Eiweißabkömmlinge gleichmäßig durchläßt. Mann kann versuchen, ohne jede Dialyse zu arbeiten, indem man das zu prüfende Serum im Reagensglase mit dem Organ zusammenbringt und dann das Eiweiß des Serums mit dem Organ durch Koagulation, resp. durch Fällungsmittel vollständig entfernt. Das Filtrat wird dann auf Eiweißabbaustufen unters. Dieses Verf. gibt gute Resultate, wenn es gelingt, jede Spur von Eiweiß abzutrennen. Endlich arbeitet Verf. zurzeit an der Verwendung der Ultrafiltration für die Trennung der kolloidalen Stoffe von den übrigen.

Eine andere Fehlerquelle des ganzen Verf. liegt in den Eigenschaften der zu verwendenden Substrate. Diese dürfen nicht möglichst unspezifische Rkk. ergeben, sondern es müssen solche ausgewählt werden, die im Gegenteil möglichst spezifische Rkk. liefern. Vf. führt als Beispiel die Karzinomdiagnose an. Dann fragt es sich, ob denn überhaupt das Ansetzen von vielen Organen die Möglichkeit gibt, die Frage nach der spezifischen Wrkg. des Abwehrfermentes zu entscheiden, denn man wird niemals durch Anwendung möglichst vieler Organe das Problem der Spezifität der Abwehrfermente lösen können, es sei denn, daß überhaupt keine spezifischen Rkk. vorkommen können. — Unbedingt muß man mit Organen von Menschen arbeiten und nur im Notfalle zu Tierorganen greifen. Die Anomalie in der Funktion eines Organs ist darin zu suchen, daß die betreffenden Zellen aktive Fermente in die Blutbahn übertreten lassen. Gleichzeitig kann auch Substrat in die Blutbahn gelangen, oder dieses geht zuerst in das Blut über, u. es folgt dann das Ferment nach.

An und für sich hat das Dialysierverfahren, welches im Prinzip primitiv und einfach ist, keine Fehler. Die Fehlerquellen liegen in der Technik. Die Ansetzung zahlreicher Kontrollen mit möglichst vielen Organen gibt keine Gewähr für die richtige Durchführung der Verss. und noch weniger einen Beitrag für die Frage nach der spezifischen Wrkg. der Abwehrfermente. — Vf. beschreibt einen Dialysator, dessen er sich bei seinen Verss. bedient. (Münch. med. Wchschr. 61. 233 bis 238. 3/2. Halle a. S.) PROSKAUER.

F. Plaut, *Über Adsorptionserscheinungen bei dem Abderhaldenschen Dialysierverfahren.* Durch die Unterss. ist bewiesen, daß durch die Anwesenheit anorganischer, nicht abbaufähiger Substanzen, wie Kaolin, Bariumsulfat, Talkum und Kieselgur, eine Vermehrung der mit Ninhydrin reagierenden Abbaustoffe im Dialysat veranlaßt werden kann. Die Möglichkeit, daß Organstückchen die gleiche physikalische Rolle wie die anorganischen Substanzen spielen können, ist nicht zu bestreiten. Es kann sich in den Fällen, wo die positive Ninhydrinprobe auf Adsorptionserscheinungen zurückzuführen ist, nur um unspezifische Vorgänge handeln. Hieraus ergibt sich vom praktischen Standpunkte aus, daß mit einer Fehlerquelle zu rechnen ist, deren Nichtbeachtung zu irrtümlichen klinischen Schlußfolgerungen führen muß. (Münch. med. Wchschr. 61. 238—41. 3/2. München. Serolog. Lab. d. Psychiatr. Univ.-Klinik.) PROSKAUER.

M. Klinger, *Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech.* Durch verschiedene Handhabung der Methode von KRÄMER und SARNOW zur Best. des *Erweichungspunktes von Pech* haben sich Differenzen herausgestellt. Der Vf. gibt

daher eine genaue und etwas abgeänderte Vorschrift für diese Methode. (Chem.-Ztg. **38**. 63. 13/1. 1914 und Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 64. 3/2. 1914. [18/12. 1913.] Lab. d. Deutschen Teerprod.-Verein. Essen a. d. Ruhr.) JUNG.

P. Schläpfer, *Die Wasserbestimmung in festen und flüssigen Brennstoffen durch Destillation mit Xylol.* Für die *Wasserbest. in Brennstoffen* hat sich das Abdestillieren mit *Xylol* als sehr zweckmäßig erwiesen. Bezüglich der genauen Arbeitsmethode und der verwendeten Apparatur muß auf das Original verwiesen werden. Die Resultate vieler nach diesem Verf. u. zum Vergleich nach anderen Methoden ausgeführter Beststs. sind in Tabellen zusammengestellt. Man findet bei Verwendung der Xylolmethode Werte, die sowohl untereinander, als auch mit den nach anderen Methoden ermittelten gut übereinstimmen, mit Ausnahme der Zahlen für gewisse Anthrazite. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 52—56. 27/1. 1914. [4/12. 1913.] Eidgenössische Prüfungsanst. f. Brennstoffe. Zürich.) JUNG.

Lucien Fronsac, *Die Kontrolle der Reinigung des Leuchtgases und die technische Bestimmung des Naphthalins.* Das größte Absorptionsvermögen für Naphthalin besitzen bekanntlich die zwischen 120 und 230° sd. Teerölfraktionen. Zur Kontrolle der stattgefundenen Reinigung des Leuchtgases und seines Gehaltes an Naphthalin benutzt Vf. ein auf der Abscheidung des Naphthalins als Pikrat durch eine gesättigte Pikrinsäurelsg. beruhendes Verf. Zur Herst. der Pikrinsäurelsg. löst man 20 g Pikrinsäure in 1 l h. W., läßt erkalten, filtriert bei 15°, sättigt das Filtrat mit ammoniakfreiem Leuchtgas, bis in der Fl. eine leichte Trübung zu erkennen ist, u. filtriert dann von neuem. Für die Best. bedient man sich einer besonderen, aus zwei Teilen bestehenden Waschflasche (Figur im Original). Der untere Teil besteht aus einem graduierten Probierrohr, in welches oben ein kugelförmiger Aufsatz eingeschliffen ist. Letzterer besitzt ein bis auf seine Basis reichendes Zuleitungsrohr u. ein im oberen Teil der Kugel endigendes Ableitungsrohr. Diese Waschflasche wird mit einem bestimmten Volumen der obigen Pikrinsäurelsg. beschickt und durch diese das zuvor mit Citronensäurelsg. und Wasser gewaschene Gas hindurchgeleitet, bis die graduierte Röhre des Apparates sich mit Naphthalinpikrat gefüllt hat. Man läßt 5 Min. absetzen, bläst die in der Kugel befindliche Pikrinsäurelsg. in ein zweites, dem ersteren analoges Probierrohr, zentrifugiert beide Röhren und liest die Höhe der Pikratschicht ab, die man mit Hilfe einer vorher aufgestellten Tabelle in Gewicht umrechnet. — Die Waschflasche ist von R. NEVEU, 35 rue Montagne-Sainte-Geneviève, Paris, konstruiert worden. (Revue générale de Chimie pure et appl. **17**. 4—8. 18/1.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Fritz Haber, *Vorlesung zur Erinnerung an Hurter: Moderne chemische Industrie.* Der Zeit vor 30 Jahren, als zu Lebzeiten HURTERS der *Leblancsodaprozeß* im Mittelpunkte des Interesses der chemischen Industrie stand, stellt Vf. die Ggw. mit ihren vielfältigen Errungenschaften und Problemen der chemisch-technischen Industrie gegenüber. Es wird dabei auf die Industrie künstlicher Farbstoffe und Heilmittel, auf den Ammoniaksodaprozeß und die elektro-chemischen Verff. verwiesen, auf die Fortschritte der Emaillierungsindustrie und die Verwendung von *Zinnsäure* und *Zirkonoxyd* zur Herstellung opaker, weißer Emaille. Die Erklärung hierfür wird in dem verschiedenen Brechungsvermögen des zur Herst. von Emaille verwendeten Glases einerseits und des diesem zugemischten Körpers, wie SnO_2 u. ZrO_2, andererseits gefunden und auf Grund dieser Erkenntnis die Möglichkeit ge-

zeigt, nicht mehr, wie bisher, durch Probieren, sondern durch planmäßige Verss. hierzu geeignete Stoffe zu finden. Ferner wird auf die Verarbeitung des *Monazitsandes*, die Darst. von *Thorium* und *radioaktiver Stoffe* eingegangen und auf die Ausnutzung der Verbrennungsvorgänge, insonderheit der Verbrennungsgase. So verweist Vf. auf die Einw. von Generatorgas auf verd. Lsgg. von Alkalien, wobei CO unter Druck und höherer Temp. in *Oxalsäure* übergeht, ein Vorgang der technische Ausbeutung findet. Zum Schlusse gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. der älteren und neuesten Verff. zur Überführung des *atmosphärischen Stickstoffs* in verwertbare Verbb., wie *Salpetersäure*, *Nitride* und *Ammoniak*. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 49—54. 31/1. 1914. [26/11.* 1913.].) RÜHLE.

Abel und **Günther**, *Wasserversorgung und Kanalisation.* Vff. schildern die Entwicklung der Wasserversorgung und Kanalisation. Neben dem Oberflächenwasser kommt jetzt vorzugsweise Grund- u. Quellwasser zur Verwendung. (Soziale Kultur u. Volkswohlfahrt **1913**. 279—86. Berlin. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Abel, *Neuere Verfahren der Abwässerreinigung.* Nachdem Vf. die älteren Verff. geschildert hat, bespricht er die neueren Verff. u. die Interessen, welche das Einleiten der Abwässer in den Vorfluter vom hygienischen, ästhetischen, gewerblichen, landwirtschaftlichen u. fischereilichen Standpunkte aus besitzt. Nach ihren Zielen lassen sich die Abwässerreinigungsverff. in 3 Gruppen einteilen, die Klärung durch Abfisch- u. Absiebanlagen durch Becken, Brunnen oder Türme, die Reinigung der Abwässer durch natürliche und künstliche biologische Behandlung entweder auf Land oder in sog. biologischen Körpern. Für die Desinfektion der Abwässer kommt der Chlorkalk als wirksamstes Mittel in Betracht, oder überhaupt das Chlor, welches man dann elektrolytisch aus Kochsalz herstellt. (Bericht der 29. Hauptversammlung des Preuß. Medizinalbeamtenvereins **1913**. 1—28. Jan. 1914 [25/4. 1913]. Berlin. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

E. Krüger, *Die Chlorkaliumfabrikation nach dem kontinuierlichen Arbeitsverfahren.* Vortrag über die in der Chlorkaliumfabrikation beim kontinuierlichen Verf. angewendeten App. (Chem.-Ztg. **38**. 60—61. 13/1. 74—76. 15/1. Hannover.) JUNG.

J. Canac und **E. Tassilly**, *Über die Vernickelung des Aluminiums.* Das zu vernickelnde Al wird zunächst gebeizt, indem man es durch ein Bad von sd. Kalilauge zieht, darauf mit Kalkmilch bürstet und einige Minuten lang in eine 2‰ig. KCN-Lsg. taucht. Nach jedem Bad wird gründlich gewässert. Hierauf bringt man das Al in ein Bad aus 500 g HCl, 500 g W. und 1 g Fe, bis es ein eigenartiges, an Metallmohr erinnerndes Aussehen erhalten hat. Nach nochmaligem Wässern wird das Al auf elektrolytischem Wege vernickelt; hierzu eignet sich Nickelchlorid besser als das Sulfat. Das vernickelte Al ist mattweiß, wird aber beim Polieren mittels Kratzbürste glänzend. Der Nickelüberzug haftet so fest, daß das Metall gehämmert oder gebogen werden kann, ohne daß die Oberfläche Risse bekommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 119—21. [12/1.*].) DÜSTERBEHN.

Edmund O. von Lippmann, *Fortschritte der Rübenzuckerfabrikation 1913.* Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. **38**. 97—100. 22/1.) JUNG.

Gerhard Bantlin, *Pyrogene Zersetzung von Cellulose, Stärke, Zucker und Sulfitcelluloseablauge.* Bei der Dest. wurde stets unter genau gleichen Verhältnissen gearbeitet. Die Prodd. der im elektrischen Widerstandsofen nach UBBELOHDE durchgeführten Verkohlung sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Vergleich der Zusammensetzung der Prodd. der trockenen Dest. bis 500°.

Destillation von	Cellulose				Stärke	
Produkte	Gew.-%	% C	% H	% O	Gew.-%	% C
Koks	33,0	28,38	1,10	1,72	28,6	24,10
Wasser	31,7	—	3,52	28,2	29,7	—
Teer	3,25	1,73	0,22	1,30	2,69	1,22
Essigsäure	3,28	1,31	0,22	1,75	5,29	2,12
Aldehyde	5,82	3,17	0,53	2,12	5,66	3,09
Ketone	0,11	0,07	0,01	0,03	1,11	0,69
Kohlensäure	11,26	3,09	—	8,17	13,08	3,56
Äthylen	0,24	0,21	0,03	—	0,39	0,33
Wasserstoff	0,02	—	0,02	—	0,03	—
Kohlenoxyd	4,78	2,05	—	2,73	7,64	3,28
Äthan	0,35	0,28	0,07	—	0,74	0,59
Methan	0,68	0,51	0,17	—	0,82	0,61
Summe	94,51	40,78	5,89	46,11	95,75	39,59
Differenz	5,49	3,62	0,29	3,31	4,25	4,81
Elementaranalyse	—	44,40	6,18	49,42	—	44,40

Destillation von	Stärke		Zucker			
Produkte	% H	% O	Gew.-%	% C	% H	% O
Koks	0,92	1,27	12,2	10,79	0,46	0,69
Wasser	3,30	26,4	6,29	—	0,70	5,59
Teer	0,16	1,31	54,9	21,34	3,40	30,16
Essigsäure	0,35	2,82	8,78	3,51	0,58	4,69
Aldehyde	0,51	2,06	6,15	3,36	0,55	2,24
Ketone	0,11	0,31	0,34	0,21	0,04	0,09
Kohlensäure	—	9,52	4,37	1,17	—	3,20
Äthylen	0,06	—	0,05	0,04	0,01	—
Wasserstoff	0,03	—	0,01	—	0,01	—
Kohlenoxyd	—	4,36	1,29	0,55	—	0,74
Äthan	0,15	—	0,11	0,09	0,02	—
Methan	0,21	—	0,13	0,10	0,03	—
Summe	5,81	48,05	94,62	41,16	5,80	47,40
Differenz	0,37	1,37	5,38	0,94	0,63	4,07
Elementaranalyse	6,18	49,42	—	42,10	6,43	51,47

Aus den Resultaten zieht der Vf. die folgenden Schlüsse:

Die stöchiometrisch gleich zusammengesetzten Kohlenhydrate: Cellulose, Stärke und Zucker zeigen bei der trockenen Dest. vollständig verschiedenes Verhalten. — Die Zersetzlichkeit vermindert sich von der Cellulose zum Zucker, ersichtlich aus der jeweils bei höherer Temp. einsetzenden Rk. — Der Umfang u. die Stärke der inneren Verbrennung nimmt von der Cellulose zum Zucker hin ab. — Cellulose u. Stärke stehen sich in der Art des Reaktionsverlaufs viel näher als Zucker diesen beiden. — Eine bei der Cellulosedest. bei 270° auftretende exotherme Rk. ist bei Stärke u. Zucker nicht zu beobachten. — Entsprechend der Abstufung der inneren Verbrennung steigt der Sauerstoffgehalt in den *Teeren;* er beträgt bei Cellulose 40,9%, bei Stärke 48,7% und bei Zucker 54,9%.

Bei der Verkohlung der Sulfitablauge finden sich infolge der zersetzenden Wrkg. des Schwefels die aus dem ursprünglichen Lignin entstehenden Stoffe nur noch in sehr geringen Mengen wieder, Methylalkohol gar nicht. — Die geringe

Ausbeute an fl. Prodd. u. die große Menge des entstehenden Schwefelwasserstoffs und Mercaptans lassen eine Verkohlung der Sulfitablauge als wirtschaftlich unmöglich erscheinen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57.** 32—41. 10/1. 55—61. 17/1. Chem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe und Konstanz.) BLOCH.

Rudolf von Demuth, *Über die Gewinnung von Spiritus aus Holz.* Vf. gibt zunächst eine gedrängte Übersicht über die bisherige Behandlung des Problems u. berichtet dann über seine Erfahrungen aus dem Großbetrieb in Georgetown (Südcarolina). Ausgangsmaterial sind Sägespäne, die durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 unter Druck verzuckert werden, wobei Gleichgewicht eintritt, wenn knapp die Hälfte der enthaltenen Cellulose hydrolysiert ist; dann wird ausgelaugt, mit Kalk abgestumpft, geklärt, vergoren u. destilliert. Die Jahresdurchschnittsausbeute beträgt 6,4 l 100%ig. *Spiritus* per 100 kg Holztrockensubstanz, ließe sich aber durch eine — vorläufig noch durch Gesetz verhinderte — bessere Hefeernährung auf 9,5 l steigern. In Amerika ist das Verf. konkurrenzfähig, in Deutschland wegen der bestehenden Branntweinsteuergesetze nicht. (Ztschr. f. angew. Ch. **26.** 786—92. 16/12. [27/10.*] 1913.) HÖHN.

Junien, *Die Fabrikation von Äthylalkohol aus Sägespänen (in Frankreich 1909).* Zu dem Vortrage von FOTH (Ztschr. f. Spiritusindustrie **36.** 485; Chem.-Ztg. **37.** 1221; Dtsch. Essigind. **17.** 481; C. **1913.** II. 1831) wird bemerkt, daß die Verbleiung der Apparate, in denen die Verzuckerung mittels SO_2 vor sich geht, keineswegs überflüssig ist, denn die aus Stahlblech hergestellten App. zu Saint-Marcel-d'Ardèche, die nicht verbleit waren, hatten durch die Einw. der SO_2 in kurzer Zeit derart gelitten, daß sie außer Betrieb gesetzt werden mußten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31.** 500—1. Jan.) RÜHLE.

L. Caberti und F. Sutti, *Über die Anwendung von Naphthol AS im Zeugdruck.* Die mit diazotiertem m- u. p-Nitroanilin, p-Nitro-o-anisidin, Chloranisidin, α-Naphthylamin, Aminoazobenzol, Benzidin, Toluidin u. Dianisidin mit *Naphthol AS* auf der Faser erhältlichen Färbungen zeichnen sich vor den entsprechenden β-Naphtholfärbungen durch bessere Nuancen u. Echtheitsverhältnisse aus. Die Kombination Chloranisidin-Naphthol AS kommt als Ersatz für Dampfalizarinrot in Frage. (Färber-Ztg. **24.** 501—5. 1/12. 1913.) HÖHN.

Franz Erban, *Herstellung und Anwendung von Küpenfarbstoffen.* Bericht über Fortschritte im letzten Jahre. (Färber-Ztg. **24.** 506—9. 1/12. 531—37. 15/12. 1913. Wien.) HÖHN.

Ed. Justin-Mueller, *Über p-Nitranilinrot.* Bemerkungen zu HALLER, Färber-Ztg. **24.** 227. 257. 282. 305; C. **1913.** II. 824. Fällungsversuche mit p-Nitranilinrot in Ggw. von Natrontürkischrotöl ergeben, daß der Fettkörper bei der Farbbildung mit in den Komplex eintritt und auf die Nuance von Einfluß ist. (Färber-Ztg. **24.** 505—6. 1/12. 1913.) HÖHN.

Über die Öllöslichkeit *der Farben.* Ein scharfer Unterschied zwischen „ölechten" u. „öllöslichen" Pigmenten, bezw. Farbstoffen existiert nicht, sondern vom stärksten Durchschlagen bis zu rein weißer Übermalbarkeit sind alle Stufen vertreten. Zusammenhänge zwischen Öllöslichkeit und Konstitution von Farbstoffen, Ggw. u. Stellung verschiedener Gruppen, wie Sulfoxyl u. Carboxyl, Lackbildung etc. werden besprochen. Küpenfarben sind mit wenigen Ausnahmen völlig ölecht. — Zur *Prüfung auf Übermalbarkeit* tupft man mit der angeriebenen Farbe einen Kreis

auf eine Glasplatte und zieht nach gutem Austrocknen je einen mäßig dicken Strich mit angeriebenem Blei- und Zinkweiß bis über den Rand; nach mindestens 8 Tagen gibt die Probe ein genaues Bild. Es empfiehlt sich, die Farbe auch in einer Mischung mit einer ölechten Farbe zu probieren. — Zum Schluß wird eine Zusammenstellung von stark öllöslichen, nicht übermalbaren, sowie von nicht völlig ölechten, aber für die meisten Ansprüche genügenden Farben gegeben. (Farbenzeitung **19**. 648—50. 20/12. 1913.) HÖHN.

Rud. Ditmar, *Das Färben von Kautschuk mit organischen Farben.* Mit einer Standardmischung aus 25,6 kg Ceylon-Parakautschuk, 4,5 kg Magnesia usta, 58,8 kg Zinksulfid und 11,4 kg Schwefel hat Vf. eine große Anzahl organischer Farbstoffe auf ihre Verwendbarkeit für das *Färben von Kautschuk* geprüft. Es ergab sich, daß nur wenige organische Farbstoffe eine Hartvulkanisation ($1^1/_2$-stdg. Erhitzen bei 7 Atm. Dampfdruck) aushalten. Sehr gut bestanden die Prüfung die sogenannten Küpenfarbstoffe, sowie Farbstoffe, die verküpbare Gruppen enthalten, z. B. alle Derivate des Anthrachinons. Außer diesen erwiesen sich Farbstoffe als verwendbar, die wie Küpenfarbstoffe ein hohes Molekulargewicht, Schwerlöslichkeit, große Ausgiebigkeit und Widerstandskraft gegen chemische Agenzien besitzen. Verwendbar sind für Blau: Indanthrenblau, Ceresblau V Base, Ceresviolette Base; für Veilchenblau: 1,8-Dianilidoanthrachinon; für Rot: Thioindigoscharlach B; für Rosa: Algolbrillantorange F. R, Diamidoanthrachinon u. Steam Algolrot; für Gelb: 1-Pyridon-4-bromanthrachinon; für Rotbraun: 1-p-Toluidoanthrachinon; für Braungelb: Pyranthren; für Gelbbraun: Siriusgelb; für Grün: Indigo K. 2B. Eine Anzahl Anilinfarbstoffe hält kurze Vulkanisation aus, versagt aber bei Hartgummi. (Gummi-Ztg. **28**. 203—4. 7/11. 1913. Graz.) ALEXANDER.

René Vallier, *Die parfümierten Pulver.* Vf. beschreibt die Fabrikation der Riechkissenpulver einschließlich der zum Zerkleinern der Drogen und Mischen der Pulver benutzten Maschinen u. teilt im Anschluß hieran Vorschriften für die verschiedensten Parfüms mit. (Revue générale de Chimie pure et appl. **17**. 8—17. 18/1.) DÜSTERBEHN.

Friedrich Moll, *Physikalische und chemische Eigenschaften der zur Holzkonservierung angewandten Teere und Teerderivate.* Sammelreferat über Steinkohlen-, Braunkohlen-, Holzteer, Petroleum, sowie Präparate daraus, deren wirksame und schädliche Bestandteile, Untersuchungsmethoden und Vorschriften einer Reihe von Behörden. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 792—800. 16/12. [6/11.] 1913.) HÖHN.

Fritz Haber, *Die Schlagwetterpfeife.* Nach einleitenden kurzen Bemerkungen über die Bestrebungen zur rechtzeitigen Erkennung von Schlagwettergefahr beschreibt Vf. den App. nach Einrichtung, Handhabung und Wirksamkeit. (Vgl. Vf. Chem.-Ztg. **37**. 1329; Die Naturwissenschaften **1**. 1049; C. **1913**. II. 2066.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 54. 31/1. 1914. [26/11.*] 1913.) RÜHLE.

William M. Grosvenor, *Eine eigenartige Staubexplosion.* Bei den Vorgängen, die als Staubexplosionen bezeichnet werden, ist es eine Frage von großem Interesse, ob dabei die Explosion oder die Feuererscheinung das primäre ist. Vf. berichtet über eine Staubexplosion in einem zylindrischen Stärketrockner, bei der durch einwandfreie Beobachter als erste Erscheinung eine Flammenentwicklung festgestellt wurde, der erst außerhalb des Trockners die eigentliche Explosion folgte. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 60—63. 31/1. 1914. [21/11.* 1913.].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 270703 vom 31/3. 1911. [19/2. 1914].

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Lehnitz (Nordbahn), *Verfahren zum Bleichen von pflanzlichen Fasern und Geflechten, bezw. Geweben unter getrennter Behandlung des Bleichgutes mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak.* Bei der Einw. des konz. *Wasserstoffsuperoxyds* tritt zunächst ein wesentlicher Bleicheffekt nicht ein; kommt aber zu der mit Wasserstoffsuperoxyd getränkten Faser Ammoniak, am besten gasförmig, hinzu, so wird das von der Faser aufgesaugte Wasserstoffsuperoxyd in ganz kurzer Zeit in Sauerstoff unter starker Schaumbildung zers. Während dieser kurzen Zeit tritt eine kräftige Bleichwrkg. ein.

Kl. 8m. Nr. 270520 vom 21/12. 1911. [16/2. 1914].

K. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Herstellung von in Wasser schwerlöslichen Magnesiumleukoverbindungen der Küpenfarbstoffe.* Die Darst. der Magnesiumleukoderivate geschieht, indem man entweder die *Küpenfarbstoffe* in alkal. Lsg. verküpt und darauf mit Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat versetzt, oder indem man die fein suspendierten Küpenfarbstoffe in Ggw. von Magnesiumhydroxyd in die entsprechenden Leukoderivate überführt. In beiden Fällen scheiden sich die Magnesiumleukoderivate als in W. wl. Ndd. aus, welche entweder direkt zum Färben verwandt werden oder erst nach dem Abfiltrieren und event. Aussüßen den Färbern in geeigneter Form zugeführt werden. Außer für färberische Zwecke sollen die Magnesiumleukoderivate als Ausgangsprodd. zur Herst. von Farbstoffen dienen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Cibablau BB*, von *Thioindigoscharlach 2G*, von *Thioindigorot 3B* und von *1,5-Dibenzoyldiaminoanthrachinon.*

Kl. 8m. Nr. 270661 vom 6/12. 1911. [19/2. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von grünen Färbungen.* Es wurde gefunden, daß die Diazoaminoazoverbb., welche man aus dem in saurer Lsg. gebildeten Zwischenprod.

$$\text{Diamin} < \begin{array}{l} \text{1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure} \\ \text{(bzw. 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure)} \end{array}$$

mit primären oder sekundären Aminen erhalten kann, auf die Faser aufgebracht und mit Diazoverbb. entwickelt, sehr echte grüne Färbungen ergeben, die sich rein weiß ätzen lassen. Diese Diazoaminoazofarbstoffe erhält man aus dem genannten Zwischenprod., z. B. durch Vereinigung in saurer oder alkal. Lsg. mit aliphatischen Aminen oder durch Vereinigung in saurer Lsg. mit Anilin, Methylanilin, p-Toluidin und deren Sulfosäuren oder durch Vereinigung in alkal. Lsg. mit Xylidin, 2,8-Naphthylaminsulfosäure u. dgl.

Kl. 10a. Nr. 270573 vom 7/6. 1913. [19/2. 1914].

Anton Fingerland, Zbeschau b. Segengottes, Mähren, **Alois Indra** u. **Anton Lissner**, Brünn, Mähren, *Verfahren der Herstellung von schwefelarmem Koks.* Es wird Kohle oder Koks unter Zuschlag von Metallen, Oxyden, Hydroxyden oder Salzen, die bei der nachfolgenden Behandlung katalytisch wirken, verkokt, bezw. erhitzt, und der noch h. Koks wird dann — vorteilhaft außerhalb des Verkokungsraumes — in entsprechenden App. der Einw. von geeigneten Gasen oder Dämpfen ausgesetzt, wodurch der organisch gebundene Schwefel des Kokses nebst dem sul-

fidischen Schwefel durch die katalytische Wrkg. der genannten Materialien entfernt wird.

Kl. 12k. Nr. 270325 vom 7/11. 1911. [16/2. 1914].

Société H. Gouthière et Co. und **Pierre Ducancel**, Reims, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat durch Trockendestillation eines Gemisches der Rückstände der Weindestillation oder der Zuckerfabrikation und Salze, welche aus einer der Destillation vorangehenden Behandlung der Rückstände stammen.* Die in den Ammoniakdämpfen enthaltenen Methylamine werden in einer mit einem Gemisch der Salze und sonstigen Rückstände der Weindest. beschickten Retorte durch Erhitzen auf 500—700° in Ammoniak übergeführt.

Kl. 12k. Nr. 270532 vom 3/1. 1913. [19/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 253553; C. 1913. I. 80.)

Société Industrielle de Produits Chimiques, Cuise-Lamotte, Frankreich, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumsulfat durch Umsetzung von Ammoniumcarbonat mit Gips*, darin bestehend, daß man von einer gesättigten Lsg. von Ammoniumsulfat ausgeht, in die man Ammoniakgas und Kohlensäure in äquimolekularen Mengen einleitet, worauf man das gebildete Ammoniumcarbonat mit Calciumsulfat umsetzt und alsdann durch Erhitzen auf höhere Temp. das entstandene Ammoniumsulfat vollends in Lsg. bringt und vom Calciumcarbonat trennt.

Kl. 12k. Nr. 270574 vom 12/6. 1912. [16/2. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumsulfat* durch Erhitzen von *Ammoniumbisulfit*, dessen Gemischen mit neutralem Sulfit oder den betreffenden Bildungskomponenten in W. Es hat sich gezeigt, daß man das Verf. in technisch sehr vorteilhafter Weise unter Gewinnung des gebildeten Ammoniumsulfats in fester Form ohne einen kostspieligen Eindampfungsprozeß ausführen kann, indem man nach erfolgter Ammoniumsulfatbildung zu der Ammoniumsulfatlsg., event. nach Abtrennung des Schwefels, Ammoniumbisulfit, Gemische desselben mit Ammoniumsulfit oder die entsprechenden Bildungskomponenten zufügt, so daß sie mit dem Bisutfit völlig oder nahezu gesättigt wird. Es wird hierdurch eine reichliche Abscheidung von in der Lauge enthaltenem Ammoniumsulfat bewirkt.

Kl. 12k. Nr. 270662 vom 15/10. 1910. [20/2. 1914].

The Nitrogen Company, Ossining, New-York, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallcyaniden, -cyanamiden in kontinuierlichem Betriebe unter Verwendung eines Reaktionsmetalls und Kohlenstoff und Stickstoff liefernden Stoffen.* Das Reaktionsmetall wird im Laufe des Verf. auf elektrolytischem Wege innerhalb eines als Elektrolyt dienenden schmelzflüssigen Gemisches von Alkalicyanid, bezw. -cyanamid oder anderem Salz mit Reaktionsmetallcyanid o. dgl. auf einer als Anode dienenden geschmolzenen Legierung aus Alkalimetall, Reaktionsmetall und zweckmäßig inertem Metall, z. B. Blei, in Freiheit gesetzt.

Kl. 12i. Nr. 270619 vom 4/12. 1912. [19/2. 1914].

Adolf Clemm, Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniaksoda.* Es werden die bei der Ammoniaksodafabrikation entstehenden Chlorammoniumlsgg. mit der bei der Elektrolyse von Chlornatriumlsg. gewonnenen Lauge, welche vorteilhaft mit Chlornatrium gesättigt ist, zwecks Abtreibung des Ammoniaks versetzt, worauf die erhaltene Lsg. wiederum der Elektrolyse unterworfen und von neuem zum Abtreiben des Ammoniaks verwendet wird.

Kl. 12m. Nr. 270655 vom 21/3. 1911. [18/2. 1914].

Sirubinwerke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schmirgel aus Bauxit, bei welchem der Bauxit in einem Ofen unter Zuschlag von Brennmaterial, Kochsalz und Salzsäure erhitzt wird.* Die Erhitzung erfolgt in zwei Stadien, zunächst bis auf etwa 700—800°, worauf Salzsäure zugesetzt wird, wodurch eine Temperatursteigerung bis auf etwa zur Weißglut eintritt, deren Einw. unter gleichzeitiger Weitererhitzung die M. bis zur eingetretenen Krystallisation überlassen bleibt.

Kl. 12n. Nr. 270194 vom 22/12. 1911. [16/2. 1914].

Heinrich Leiser, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung schwerer, krystallinischer Wolfram- und Molybdänpulver.* Es werden die zu reduzierenden Salze zunächst durch Behandlung mit Ammoniak u. dgl. verdichtet und durch darauffolgendes Erhitzen etwas anreduziert u. dann sofort auf eine Temp. von 1100—1200° gebracht, bei welcher sich die Umwandlung der amorphen Modifikation in die krystallisierte durch Reduktion in Wasserstoff vollzieht.

Kl. 12o. Nr. 270485 vom 23/1. 1913. [16/2. 1914].

Arthur Heinemann, London, *Verfahren zur Gewinnung von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen aus Terpentinöl oder rohem Terpentin*, darin bestehend, daß die Terpentinöldämpfe mit Wasserdampf oder überhitztem Wasserdampf gemischt werden, und dann diese Mischung über zweckentsprechende erhitzte Oberflächen geleitet wird. Die Ausbeute an unter 100° sd. Bestandteilen beträgt etwa 30%, von denen etwa $^2/_3$ *Isoprene* sind.

Kl. 12o. Nr. 270618 vom 2/4. 1912. [18/2. 1914].

La soie artificielle, Société anonyme Française, Paris, *Vorrichtung zur Herstellung von Alkalicellulose*, gekennzeichnet durch eine zum Abpressen mit kräftigem Druck geeignete Presse in derartiger Vereinigung mit dem Behälter für die Tränkung der Cellulose, daß die überflüssige Alkalilauge mit Hilfe eines kräftigen mechanischen Druckes in diesem Behälter selbst abgepreßt werden kann.

Kl. 12o. Nr. 270257 vom 8/10. 1912. [16/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268220; frühere Zus.-Patt. Nr. 268221, 270253, 270256; vgl. C. **1914**. I. 829.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsenometallpräparaten.* Es wurde gefunden, daß auch andere, substituierte und nicht substituierte Arsenoverbb. gleich wie das 3,3¹-Diamino-4,4¹-dioxyarsenobenzol mit Metallsalzen ähnliche Additionsverbb. liefern, die ebenfalls therapeutisch verwertbar sind. Als Beispiele sind angeführt die Verbb. aus Goldchlorid und *Arsenophenylglycin*, bezw. *4,4'-Dioxyarsenobenzolnatrium*, aus Silbernitrat und *Arsenobenzol*, sowie aus Kupferchlorid und *3,4,3',4'-Tetraminoarsenobenzolformaldehydsulfoxylnatrium* (erhalten aus *3,4,3',4'-Tetraminoarsenobenzol* + *Formaldehydsulfoxylat*).

Kl. 12o. Nr. 270258 vom 15/10. 1912. [12/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268220; frühere Zus.-Patt. 268221, 270253, 270256, 270257; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsenometallpräparaten.* Es wurde gefunden, daß man zu den in dem Hauptpatent, sowie dessen Zusätzen beschriebenen Arsenometallpräparaten auch gelangen kann, indem man bei Darst. der Arsenoverbb. aus den Arsinsäuren

u. Arsenoxyden nach den bekannten Verff. der Reduktionsflüssigkeit die betreffenden Metallsalze zusetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion von *3-Amino-4-oxyphenyl-1-arsinsäure*, *3-Amino-4-oxyphenylarsenoxyd*, *p-Aminophenylarsenoxyd* u. von *Phenylarsinsäure;* von Metallsalzen werden Kupferchlorid, Goldchlorid und Platinchlorid verwendet.

Kl. 12o. **Nr. 270259** vom 19/10. 1912. [11/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268220; frühere Zus.-Patt. 268221, 270253, 270256, 270257 u. 270258; s. vorst. Reff.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Metalladditionsverbindungen an gemischte Arsen-Phosphor- und Arsen-Antimonverbindungen.* Es wurde gefunden, daß sich Metallsalze ähnlich wie an die Arsenoverbb. auch an gemischte Arsen-Antimon- u. Arsen-Phosphorverbb. (vgl. Pat. 269743 (vgl. S. 714) und Zus.-Patente 269744 und 269745 (vgl. S. 715), ferner Pat. 269699, vgl. S. 713) anlagern lassen. Es wurden so z. B. die Salze von Kupfer, Silber, Gold, den Metallen der Platingruppe, wie Platin, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium, Palladium usw. addiert. Die Eigenschaften dieser neuen Verbb. sind denen der Arsenometallpräparate sehr ähnlich. Die neuen Substanzen dienen therapeutischen Zwecken. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der gemischten Arsenphosphorverb. aus *3-Amino-4-oxyphenylarsenchlorid* und Phosphorwasserstoff, der *Arsenphosphorverb.* aus *p-Aminophenylarsenoxyd* und Phosphorwasserstoff, sowie der *Arsenantimonverbb.* aus *3-Amino-4-oxyphenylarsin* u. Antimontrichlorid, bezw. Phenylstibindichlorid.

Kl. 12q. **Nr. 270253** vom 15/9. 1912. [16/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268220; früheres Zus.-Pat. Nr. 268221; C. **1914**. I. 204.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsenometallpräparaten.* Es wurde nun gefunden, daß Verbb., die man durch Zusammenbringen von 3,3′-Diamino-4,4′-dioxyarsenobenzol mit Salzen anderer Schwermetalle, wie Quecksilber, Silber, Kupfer, gewinnt, für therapeutische Zwecke in gleichem Sinne wie die Prodd. des Verf. des Hauptpat. wertvoll sind. Die *Quecksilberverb.*, aus salzsaurem *3,3′-Diamino-4,4′-dioxyarsenobenzol* und Quecksilberchlorid in Methylalkohol, wird durch Zusatz von Äther als hellgelbes Pulver ausgefällt, sll. in Glycerin, Äthylenglykol, Methylalkohol, angesäuerter Jodkaliumlsg., von W. wird sie zersetzt, besonders beim Erwärmen. Die Patentschrift enthält ferner Beispiele für die Herst. von *Silberverbb.*, die auf 1 Mol. 3,3′-Diamino-4,4′-dioxyarsenobenzol 1 oder 2 Mol. Silbernitrat von *Kupferverbb.*, die auf 1 Mol. 3,3′-Diamino-4,4′-dioxyarsenobenzol 1 Mol. Kupferchlorid oder 1 Mol. Kupferchlorür enthalten, und einer Goldsilberverb., die auf 1 Mol. 3,3′-Diamino-4,4′-dioxyarsenobenzol 1 Mol. Silbernitrat und 1 Mol. Goldchlorid enthält.

Kl. 12q. **Nr. 270488** vom 9/6. 1912. [16/2. 1914].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Aminoderivaten primärer aromatischer Antimonverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder Nitroderivate aromatischer Antimonverbb. mit reduzierenden Mitteln oder Acidylaminoderivate aromatischer Antimonverbb. mit verseifenden Mitteln behandelt. Die neuen Verbb. dienen zur Behandlung von Trypanosomen- und Spirochätenkrankheiten. — *4-Aminobenzol-1-stibinsäure*, aus *4-Acetylaminobenzol-1-stibinsäure* beim Erwärmen mit verd. Natronlauge, zers. sich beim Erhitzen, unl. in organischen Fll., ll. in Alkalien und verd. HCl; Na-Salz, ll. in W. Durch Reduktion von *3-Nitrobenzol-1-stibinsäure* mit $SnCl_2$ und alkoh. HCl erhält man das *Chlorhydrat* des *m-Aminophenylstibinchlorürs*, weiße Blättchen aus

Methylalkohol unter Zusatz von etwas HCl, F. 215° (Zers.). Behandelt man die Verb. mit Alkali und oxydiert mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man das Alkalisalz der *3-Aminobenzol-1-stibinsäure*, beim Ansäuern mit verd. Essigsäure entsteht die freie S, weißes Pulver, unl. in organischen Fll., ll. in Alkalien und SS. Mit überschüssiger HCl entsteht das Chlorhydrat des *m-Aminophenylstibinoxychlorids*. Die *3-Amino-4-oxybenzolstibinsäure*, aus *3-Nitro-4-oxybenzol-1-stibinsäure* u. Natriumhydrosulfit, ist wenig haltbar, zersetzt sich beim Erhitzen, unl. in W. und organischen Fll., l. in Alkalien, Ammoniak und SS.

Kl. 14c. Nr. 270750 vom 14/8. 1909. [19/2. 1914].

Gustav Tammann, Göttingen, *Kobalt-Chrom-Legierung für Maschinenteile, insbesondere für Dampf- oder Gasturbinen, die bei hohen Temperaturen einer hohen mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind.* Die Legierung enthält 20—33% Chrom und 80—67% Kobalt, sie kann einen Zusatz von Eisen, Nickel etc. (bis zu 25%) erhalten.

Kl. 16. Nr. 270329 vom 12/11. 1910. [16/2. 1914].

August Hauck, Friedrichsthal, Kr. Saarbrücken, *Verfahren zur Gewinnung von citronensäurelöslichen Phosphaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Rohphosphate bei einer Temp. von mindestens 2000° unter Zuführung von Sauerstoff, atmosphärischer Luft oder irgend eines Oxydationsmittels schmilzt.

Kl. 17g. Nr. 270383 vom 10/9. 1908. [16/2. 1914].

Heylandt-Gesellschaft m. b. H., Schulau-Hamburg, *Verfahren zur Abkühlung der Luft oder anderer tiefsiedender Gase auf Temperaturen unter —120°.* Das Verf. besteht darin, Luft oder andere tiefsiedende Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd u. dgl.) bis auf Tempp. unter —120° abzukühlen auf die Weise, daß das hoch — je nach der Natur des Gases und je nach der gewünschten Temperaturtiefe auf 40 bis 100 Atm. oder mehr — verdichtete Gas von Kühlwassertemp. unter Leistung äußerer Arbeit in einer einzigen Stufe auf Atmosphärendruck oder geringen Überdruck entspannt wird in einem Zylinder, dessen mit dem verdichteten Gase in Berührung kommende Wandflächen dauernd auf einer so hohen Temp. erhalten werden, daß die Verwendung gewöhnlicher Schmiermittel möglich ist.

Kl. 18b. Nr. 270657 vom 10/3. 1912. [18/2. 1914].

Georg v. Tischenko, St. Petersburg, *Verfahren und Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Eisen unter Verwendung einer heizbaren Kathode.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode während der ganzen Dauer des elektrolytischen Vorganges erwärmt wird, und zwar so, daß sie während des elektrolytischen Vorganges eine höhere Temp. besitzt als der Elektrolyt, insbesondere der Teil desselben, der sich in der Nähe der Anode befindet.

Kl. 21h. Nr. 270706 vom 10/7. 1910. [20/2. 1914].

Rudolf Schnabel, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen durch gemeinsame Anwendung chemischer und elektrischer Energie*, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische brennbarer und die Verbrennung unterhaltender Gase innerhalb einer gasdurchlässigen, aus Leitern zweiter Klasse bestehenden M. (beispielsweise Magnesia-Zirkonoxyd usw.) zur Verbrennung gebracht werden, wobei die an sich durch die Verbrennung der Gase erreichte Temp. noch durch elektrische Widerstandserhitzung der gasdurchlässigen M. gesteigert wird. Die Nutzbarmachung der in der porösen M. erzeugten Wärme kann dadurch erfolgen, daß man den zu

erhitzenden Körper in die glühende M. einbettet, z. B. einen Tiegel oder eine Muffel mit der porösen M. umgibt.

Kl. 22a. Nr. 270669 vom 24/11. 1912. [19/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 257193; C. **1913.** I. 1155.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle färbenden Disazofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man Farbstoffe von denselben guten Eigenschaften wie nach dem Verfahren des Hauptpatents erhält, wenn man zunächst den Azofarbstoff: Diazo- oder Diazoazoverb. + *p-Aminobenzoyl-2·5·7-Aminonaphtholsulfosäure* herstellt, diesen weiter diazotiert und mit *2·8·6-Aminonaphtholsulfosäure* oder ihren in der Aminogruppe acidylierten Derivaten kuppelt.

Kl. 22b. Nr. 270579 vom 13/8. 1912. [16/2. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man auf Aminoanthrachinone oder deren Derivate Oxalsäureester mit Hilfe alkalischer Kondensationsmittel einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *1-Aminoanthrachinon* und *1,4-Diaminoanthrachinon* mit *Oxalsäurediäthylester*, und von *1,5-*, *1,8-* und *Monobenzoyl-1,4-diaminoanthrachinon* mit *Oxalsäuredimethylester.*

Kl. 22f. Nr. 270670 vom 15/4. 1910. [18/2. 1914].

Wülfing, Dahl & Co., A.-G., Barmen, *Verfahren zur Darstellung von Farblacken*, dadurch gekennzeichnet, daß der aus diazotiertem 1-Naphthylamin und 1·4-Naphtholsulfosäure erhaltene Farbstoff nach den üblichen Methoden in Farblacke übergeführt wird. Der Calciumlack zeigt bei guter Deckkraft eine bordeauxrote Nuance; der Bariumlack ist blaustichiger als der Calciumlack.

Kl. 23b. Nr. 270537 vom 29/1. 1913. [18/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 264811; C. **1913.** II. 1442.)

Meilich Melamid und **Louis Grötzinger**, Freiburg i. B., *Verfahren zur Gewinnung von reinen Mineral-, Teer- und Harzölen.* Um die leichten Öle zusammen mit den schweren Ölen in einer einzigen Operation zu reinigen, wird Phosphorsäure oder eine andere Sauerstoffverbindung des Phosphors oder ein Gemisch der genannten Verb. erhitzt; alsdann werden entweder Mineralöl oder Teer oder Harz (letzteres in flüssigem Zustand) oder deren Destillate eingeleitet, bezw. durchgeleitet. Das Produkt ist tadellos gereinigt. Es empfiehlt sich, bei diesem Verfahren eine möglichst hohe Temp. (etwa 300° und mehr) anzuwenden.

Kl. 30h. Nr. 270672 vom 26/10. 1912. [19/2. 1914].

Raphael Kaufmann, Frankfurt a/M., und **Hermann Vieth**, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Haltbarmachung wässeriger 3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzolformaldehydsulfoxylatlösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man solchen Lsgg. Salze der schwefligen S. zusetzt.

Kl. 40a. Nr. 270346 vom 13/3. 1912. [16/2. 1914].

Byramji Dorabji Saklatwalla, Pittsburgh, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung des Vanadins aus vanadinhaltigen Erzen durch Behandlung der Erze mit Säure und Oxydationsmitteln.* Das in einer Säurelsg. gelöste Erz wird mit Ammoniumpersulfat behandelt. Hierdurch werden alle in der Lsg. enthaltenen Metalle kräftig oxydiert, und es scheidet sich das Vanadin bei andauerndem Kochen in Form eines roten Hydroxyds aus.

Kl. 42i. **Nr. 270503** vom 3/10. 1912. [16/2. 1914].

Großherzoglich Sächsische Präzisionstechnische Anstalten, Grützmacher und R. Walther, Ilmenau, *Quecksilberkontaktthermometer.* Die Erfindung besteht darin, daß sämtliche Kontakte in dem oberen Teil des Fadens angebracht werden, dessen Quecksilbermenge sich verändern läßt, so daß der untere Teil des Fadens, der zur Anzeige der Temp. dient, durch die Einstellung des Kontakts auf eine andere Temp. nicht verändert wird. Auf diese Weise erhält das Instrument neben seinen Eigenschaften als kontinuierlich einstellbares Kontaktthermometer gleichzeitig diejenigen eines eichfähigen Quecksilberthermometers für hohe Temperaturen.

Kl. 49f. **Nr. 270419** vom 5/12. 1911. [16/2. 1914].

Ernst Eisengräber, Frankfurt a/M., *Schweißpulver zum Schweißen von Eisen und Stahl.* Pulverisiertem Roheisenstein wird eine geringe Menge von pulverisierter Steinkohle und eine noch geringere Menge von pulverisiertem Flußmittel (Natriumphosphat o. dgl.) zugesetzt.

Kl. 53k. **Nr. 270476** vom 10/10. 1912. [16/2. 1914].

Isidor Traube, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines Speisesalzes.* Kochsalz wird mit (1%) Calciumsaccharat versetzt.

Bibliographie.

Phosphorsäure. — Umrechnungstabellen für Phosphorsäure. I: $Mg_2P_2O_7$ in P_2O_5 (0,5 g Substanz); II: $Mg_2P_2O_7$ in P_2O_5 (1,0 g Substanz); III: % P_2O_5 in $Ca_3(PO_4)_2$ (Faktor 2,184). Zum Gebrauch in chemischen Laboratorien. Wien 1913. 8. 17 Tafeln. kart. Mark 2,50.

Ramsay, W., Vergangenes und Künftiges aus der Chemie. Biographische und chemische Essays. Deutsche, um eine autobiographische Skizze vermehrte Ausgabe, übersetzt u. bearbeitet von **W. Ostwald.** Anastatischer Neudruck. Leipzig 1913. 8. VII u. 296 SS. mit 1 Bildnis. Mark 8,50.

Roux, J., Les Laboratoires industriels d'essais en Allemagne. Paris 1913. 4. 94 pg. Mark 2,50.

Secerov, S., Licht, Farbe und die Pigmente. Beiträge zu einer Pigmenttheorie. Leipzig 1913. gr. 8. IV u. 65 SS. Mark 3.

Serger, H., Nahrungsmittelchemisches Taschenbuch. Kurze Anleitung zur Untersuchung und Begutachtung von Nahrungs-, Genußmitteln u. Gebrauchsgegenständen. Würzburg 1913. kl. 8. VII und 120 SS. Leinenband. Mark 2,50.

Sobbe, O. v., Milchchemisches Praktikum zum Selbstunterricht und Gebrauch an milchwirtschaftlichen Laboratorien. Leipzig 1913. gr. 8. Mark 2,80.

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie. (2 Bände.) Bd. II: Quantitative Analyse. 6., vermehrte Auflage. Wien 1913. 8. IX u. 743 SS. mit 1 Tafel u. 128 Figuren. Mark 13.

Band I (Quantitative Analyse). 7. Aufl. 1911. 527 SS. mit 3 color. Tafeln und 25 Figuren. Mark 10.

Zeeman, P., Researches in Magneto-Optics, with special reference to the Magneto Resolution of the Spectrum Lines. London 1913. 8. with figures. cloth. Mark 6,20.

Schluß der Redaktion: den 16. Februar 1914.