

Apparate.

C. Budde, *Über einen Extraktionsapparat, besonders für Lösungen von hohem spezifischen Gewicht.* Der nachstehend abgebildete App. (Fig. 39) eignet sich besonders für solche Fälle (Wachse, Fette etc.), in denen die Lsgg. ein geringeres spezifisches Gewicht haben, als die Lösungsmittel selbst. Die Dämpfe des Lösungsmittels gelangen aus dem Extraktor *E* durch das Loch *H* in den Kühler *C*, werden kondensiert, und das kondensierte Lösungsmittel fließt durch *S* zurück nach dem Extraktor *E* u. drückt die Wachs- oder Fettlag. über den Rand des Extraktors in die Flasche *F*, zugleich mit *W.*, welches im gebräuchlichen Soxhletapp. leicht oben bleibt. Die Länge der Röhre *S* richtet sich bei Vorhandensein von mehr als einem Lösungsmittel (z. B. bei der Extraktion wss. Lsgg. oder Emulsionen mit *Ä.* etc.) nach dem Unterschiede des spez. Gewichts derselben. — Der App. wird von BRADY und MARTIN, Northumberland Road, Newcastle-on-Tyne, hergestellt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 184—85. 28/2. [21/1.] Newcastle.) BLOCH.



Fig. 39.



Fig. 40.

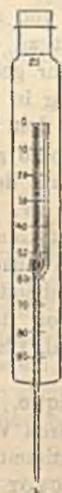


Fig. 41.

U. Kreuzler, *Ein Gasentwickler für Dauergebrauch.* Der Säurebehälter des Gasentwicklers (Fig. 40) besteht aus der Flasche *F* und dem Ausflußrohr *A*, die unbeweglich miteinander verbunden sind. An dem unteren Ende von *A* fügt sich durch Schlißverb. *s* ein Rohr *c*. Der Durchfluß der Säure reguliert sich mittels des Glasventils *v*, welches zu einem als Handhabe dienenden Glasstab verlängert

ist. Bei der H_2S -Entw. befindet sich das Schwefeleisen im Glasgefäß *B*, an dessen unteres Ende sich ein Kolben *K* anschließt, mit einem seitlichen Rohrweig, der mittels Schlauch die entstandene Eisensalzlsg. zur Ablaufvorrichtung hinleitet. Der Kolben fängt den entstehenden Schlamm auf. Abfluß- u. zugleich Druckregulator ist gestaltet wie ein LIEBIG'scher Kühler. Das Innenrohr, verschiebbar in einer Kautschukmuffe, stellt einen in seiner Höhenlage nach Belieben zu ändernden Überlauf vor. Die Eisensalzlsg. steigt in *R* so lange, bis die Flüssigkeitssäule dem Gasdruck das Gleichgewicht hält. Der Gasdruck bleibt dauernd aufrecht erhalten, wenn man das Innenrohr so weit herabzieht, daß seine Mündung in die Höhe des Flüssigkeitsspiegels gelangt. Von nun an tropft in dem Maße, wie der Entwickler *S*. empfängt, die Salzlsg. gleichmäßig ab. Der App. wird von der Firma C. GERHARDT in Bonn geliefert. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 234—41. 3/3. Bonn-Poppelsdorf.)

JUNG.

Max Speter, *Zur Vorgeschichte des Gegenstromprinzippkühlapparates*. Historisch-kritische Abhandlung über die erste Anwendung des Prinzips des sogenannten Liebig'schen Kühlers (vgl. auch Chem.-Ztg. 32. 3. 654; C. 1908. I. 582). Der Vf. empfiehlt, da entgegen SCHELENZ weder der DARIOTSche, noch der IRVINGSche Kühler mit dem Gegenstromprinzip etwas gemein hat, den „LIEBIG'schen Kühler nach seinem eigentlichen Erfinder lediglich als Weigelschen Kühler zu bezeichnen. (Chem. Apparatur 1. 65—70. 10/3.; 86—88. 25/3. Berlin-Friedenau.)

BLOCH.

R. Fresenius und L. Grünhut, *Apparat zur angenäherten Bestimmung des freien Kohlendioxyds in Mineralwässern*. Das Schüttelrohr (Fig. 41) zur Best. freier CO_2 in Mineralwässern durch Schütteln besteht aus einem Rohr, das unten geschlossen und oben zu einem Hals verengt ist. Am unteren Ende des Halses ist eine Marke angebracht, bis zu der das Rohr genau 125 ccm faßt. In den Boden des Rohres ist ein enges Glasrohr *ab* eingeschmolzen, das bei *c* bajonettartig zur Seite geführt und an das bei *e* ein Thermometer *cd* angeschmolzen ist. Die untere Öffnung *b* ist zu einer Spitze ausgezogen, die obere *a* liegt so, daß das äußere Rohr bis zu ihr genau 100 ccm faßt. Das äußere Rohr trägt von *a* ab nach unten eine Einteilung in 100 ccm. Man füllt das Rohr mit dem Mineralwasser bis etwas über *a*, läßt den Überschuß durch *ab* abfließen, verschließt den Hals mit einem Kautschukstopfen genau bis zur Marke, schüttelt mit nach oben gerichteter Spitze *b*, die man mit dem Finger verschließt, kräftig durch, läßt das dem Überdruck entsprechende W. durch *ab* herausschleudern und wiederholt das Verf., bis nach dem Schütteln kein W. mehr aus *b* austritt. Man richtet den App. wieder auf u. liest die ccm ausgeschüttelten Gases und die Temp. ab. Die sich aus den Ablesungen ergebenden CO_2 -Mengen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Der App. wird von der Firma J. und H. LIEBERG, Cassel, in den Handel gebracht. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 265—74. 3/3.)

JUNG.

René Pique, *Das Mellimumstimeter*. Bei seinen Arbeiten über Honigwasser, gewonnen durch Vergärenlassen von Honiglsg., hat Vf. beim Spindeln der zum Vergären bestimmten Honiglsg. mit den gebräuchlichen Spindeln, wie dem Glucometer von GUYOT und anderen Densimetern, unter sich verschiedene Werte für die D. und den Zuckergehalt der Honiglsg. erhalten. Er führt dies auf die verwendeten Spindeln zurück, die zum Untersuchen von Rohrzuckerlsg. bestimmt waren, während im vorliegenden Falle die Lsg. nur wenig Rohrzucker neben viel Invertzucker enthielten. Aus dem Grunde hat Vf. eine von ihm Mellimumstimeter genannte Spindel konstruiert auf Grund von an Honiglsg. u. daraus hergestellten Honigwassern bekannten Gehaltes angestellten Vers., die an ihrem aufsteigenden, flach ausgebildeten Rohre 3 Skalen trägt, deren eine die D. der Honiglsg. angibt,

die andere den Gehalt an Honig in kg im hl Honigsg. u. die dritte den Alkoholgehalt des Honigwassers, das aus einer Honigsg. bestimmter D. und bestimmten Gehaltes an Honig entsteht (vgl. Vf. S. 326). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 652—55. März. Arras.) RÜHLE.

K. Mohs, *Zur Methodik der Kleberbestimmung. Ein neuer Kleberauswaschapparat.* Gleichmäßigkeit u. Stetigkeit beim Auswaschen des Klebers wird durch den neuen *Kleberauswaschapparat* erreicht. Er besteht aus einem rechteckigen Kasten, dessen Boden zu einer rundgeriffelten Wölbung ausgearbeitet ist. An den Boden schließen sich zu jeder Seite herausnehmbare Siebe an. Auf dem Boden wird eine Gummiwalze hin- und herbewegt, die an einem um eine herausziehbare Achse drehbaren Hebel befestigt ist, dessen über der Walze befindliche Teil brettförmig ausgebildet ist, um eine starke Wellenbewegung des im Kasten befindlichen W. herbeizuführen. Das W. wird in den App. durch feingelochte Spritzröhren eingeleitet, die so angeordnet sind, daß sie die beiden Gasesiebe ständig mit bespülen. Das die suspendierte Stärke enthaltende W. tritt durch die Siebe hindurch und wird in ein Sammelbecken mit Abflußrohr geleitet. (Zeitschrift f. d. gesamte Getreidewesen 6. 53—57. März. Versuchsanst. f. Getreideverarbeitung. Sep.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. H. Loring, *Atomgewichte.* Betrachtet man die *Elemente* als Gemische von Komponenten mit ganzzahligen At.-Geww., so lassen sich die Dezimalbrüche ihrer tatsächlichen At.-Geww. dadurch erhalten, daß man eine RYDBERGSche Serie (vgl. Chem. News 99. 148; C. 1909. I. 1447) in folgender Weise bildet:

Kupfer:	Silber:	Gold:
63 × 7 = 441	107 × 7 = 749	196 × 7 = 1372
67 (= 63 + 4) × 1 = 67	111 (= 107 + 4) × 2 = 222	200 (= 196 + 4) × 3 = 600
8) 508	9) 971	10) 1972
63,5	107,88	197,2

(Chem. News 109. 143. 20/3.)

BUGGE.

F. H. Loring, *Magnetische Suszeptibilitäten der Elemente.* Vf. erörtert die magnetischen Grundgleichungen (Beziehungen zwischen der magnetisierenden Kraft, der Magnetisierung, der Suszeptibilität, der Induktion und der Permeabilität) und gibt dann tabellarisch eine Zusammenstellung der Werte für die *Suszeptibilitäten* der para- u. diamagnetischen *Elemente*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (vgl. Chem. News 99. 241; C. 1909. II. 86) wird ein Schema angegeben, das die magnetischen Eigenschaften der Elemente in periodische Beziehungen zueinander bringt. Besonders eingehend diskutiert werden die Suszeptibilitäten der *seltenen Erden*. (Chem. News 109. 121—23. 13/3. 133—34. 20/3.)

BUGGE.

Arnaldo Piutti, *Über eine Darstellungsweise der chemischen Elemente mit Hilfe von Punkten im gewöhnlichen Raume.* (Journ. de Chim. physique 12. 58—65. — C. 1913. II. 330.)

MEYER.

E. Briner, *Über den atomistischen Charakter der chemischen Dynamik gasförmiger Systeme.* Ausführliche Wiedergabe der hier schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1149; 157. 281; C. 1913. I. 375; II. 1354) referierten Abhand-

lungen. (Journ. de Chim. physique 12. 109—132. 31/3. 1914. [September 1913.]
Genf. Lab. für techn. u. theoret. Chemie.) MEYER.

V. Goldschmidt, *Über Erosion und Lösung*. Die Betrachtungen des Vfs. zeigen die weitgehende Analogie zwischen *Erosion* und *Lösung*. Aus der Ähnlichkeit der entstehenden Gebilde kann auf die Analogie beider Prozesse geschlossen werden. Man kann die Mechanik der Erosion mit Hilfe der Mechanik des Lösungsprozesses ausbauen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1914. 339—56. 15/3. 1914. [Dez. 1913.] Heidelberg.) FISCHER.

P. Walden, *Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze*. Der Vf. teilt seine Unterss. über die *elektrische Leitfähigkeit* und die aus den Capillaritätskonstanten abgeleiteten *Molekulargewichte* einiger *organischen Ammoniumsalze* im geschmolzenen Zustand mit. Gewählt wurden wasserfreie Salze, welche bei relativ niedrigen Temp. etwa bis 100° schmelzen. Diese niedrigen Schmelztemp. engten die Möglichkeit einer Wärmespaltung sowohl des Solvens, als auch des gel. Salzes in der Salzschmelze ein; sie eröffneten daher die Reproduzierbarkeit der bisher nur bei hohen Temp. in den Schmelzen der wasserfreien Mineralsalze gemachten Beobachtungen bei niedrigen Temp.; sie boten die Möglichkeit dar, mit Hilfe der für gewöhnliche Temp. gebräuchlichen Methoden und App. alle Messungen durchzuführen. Die Verhältnisse in diesen niedrig schm. Salzen näherten sich daher den Versuchsbedingungen, wie sie für die gewöhnlichen wss. und nichtwss. Lösungsmittel eingehend erforscht worden sind und durch die osmotische Theorie VAN'T HOFFS und die elektrolytische Dissoziationstheorie von ARRHENIUS beherrscht werden.

Nachstehende Verbh. wurden auf ihre Schmelztemp. untersucht: *Monoäthylammoniumhydrochlorid*, $\text{NH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$, F. 107—108°; *Monoäthylammoniumnitrat*, $\text{NH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HNO}_3$, F. 13—14°; *Diäthylaminnitrat*, $\text{NH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HNO}_3$, F. 98°; *Triäthylaminnitrat*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HNO}_3$, F. 99—100°; *Tetraäthylammoniumnitrat*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{NO}_3$, F. höher als 200°; *Monomethylaminnitrat*, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{HNO}_3$, F. 70°; *Dimethylammoniumnitrat*, $\text{NH} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$, F. 72—75°; *Tetramethylammoniumnitrat*, $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{NO}_3$, F. höher als 200°; *Monomethylanilinhydrobromid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2) \cdot \text{HBr}$, F. 96°; *Dimethylanilinhydrobromid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{HBr}$, F. 83—84°; *Tetrapropylammoniumnitrat*, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4 \cdot \text{NO}_3$, F. höher als 200°; *Diamylaminnitrat*, $\text{HN} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{HNO}_3$, F. höher als 200°; *Tetraäthylammoniumjodid*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{J}$, F. höher als 200°; *Trisämylamminhydrododanid*, F. 62—63°; *Tetraämylammoniumjodid*, F. 83°. Wegen der hohen Schmelztemp., die zugleich von einer Zers. begleitet sind, schieden also die meisten tetraalkylierten Ammoniumsalze aus. Es verbleiben daher die mono-, di- und trialkylierten [sowie $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{J}$], von welchen je einige Beispiele untersucht wurden, um den Einfluß der Natur u. Zahl der Gruppen (Methyl-, Äthyl-, Phenyl-) zu verfolgen. Die Unters. betraf 1. die *D.D. gar geschmolzener Salze*, 2. die *Capillaritätskonstanten*, hieraus ergaben sich 3. die Assoziationsgrade, bzw. Molekulargrößen der einzelnen Salze im geschmolzenen Zustande, 4. die elektrische Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze für verschiedene Temp.

Die Versuchsanordnung für die Ermittlung der Capillaritätskonstanten war die früher mitgeteilte (vgl. WALDEN und SWINNE, Ztschr. f. physik. Ch. 79. 700; C. 1912. II. 791). Die Messungen gelten für die Grenzschicht: trockene Luft-Salzschmelze. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden in der gewohnten Weise ausgeführt, und zwar in einem Glasgefäß mit eingeschlifemem Stopfen und matt platinieren Elektroden. In der folgenden Zusammenstellung bedeuten: T Temp., D_4^t die Dichten, η^t absol. Werte der inneren Reibung bei t° , a^2 spezifische Kohäsion, M Mol.-Gew., γ Oberflächenspannung, E_s molare Oberflächenenergie,

α Assoziationsfaktor der Molekeln nach RAMSAY und SHIELDS, k spezifische elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes. — *Monoäthylammoniumnitrat*, $\text{NH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HNO}_3$; D_{25}^{25} 1,2104; D_{70}^{70} 1,1839; D_{100}^{100} 1,667; $\eta^{70} = 0,104$; $\eta^{100} = 0,0546$. Capillaritätskonstanten: $T = 20^\circ$; $a^2 = 0,07738$; $\gamma = 46,09$; $E_0 = 919,24$. $T = 45,2^\circ$; $a^2 = 0,07657$; $\gamma = 45,04$; $E_0 = 905,93$; $k = 0,53$; $\alpha = 8,0$. Dieses Salz ist für das Temperaturintervall $17-60^\circ$ hinsichtlich der Assoziation seiner Salz molekeln gleich den anorganischen Alkalinitraten bei ca. $300-450^\circ$. — *Dimethylammoniumnitrat*, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$; D_{90}^{90} 1,1589; $D_{98,2}^{98,2}$ 1,1537; $\eta^{100} = 0,0340$. Capillaritätskonstanten: $T = 97,6^\circ$; $a^2 = 0,08652$; $\gamma = 49,03$; $E_0 = 1010,4$; $\alpha = 5,8$ ($T = 70-98^\circ$); $\alpha = 6,3$ ($T = 70-118^\circ$). — *Diäthylammoniumnitrat*, $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HNO}_3$; $D_{103,5}^{103,5}$ 1,056; $D_{115,2}^{115,2}$ 1,045; $\eta^{100} = 0,040$. Capillaritätskonstanten: $T = 109^\circ$; $a^2 = 0,07466$; $\gamma = 33,56$; $E_0 = 987,2$; $\alpha = 6,0$ ($T = 109-110^\circ$), $\alpha = 4,4$ ($T = 100-115^\circ$). — *Tetraisoamylammoniumjodid*, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \cdot \text{J}$; D_{95}^{95} 1,0914; D_{130}^{130} 1,0748. Capillaritätskonstanten: $T = 99,5^\circ$; $a^2 = 0,04942$; $\gamma = 26,40$; $E_0 = 1410,4$; $\alpha = 2,1$ ($T = 99,5-119^\circ$). — *Triisoamylaminhydrochlorid*, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{HCl}$; D_{90}^{90} 0,8818; D_{110}^{110} 0,8704; D_{130}^{130} 0,8506. Capillaritätskonstanten: $T = 80^\circ$; $a^2 = 0,06735$; $\gamma = 29,34$; $E_0 = 1378,4$; $\alpha = 2,02$ ($T = 80-122^\circ$). — *Phenyltrimethylammoniumbromid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HBr}$; D_{90}^{90} 1,333; D_{113}^{113} 1,306; $\eta^{100} = 0,506$. Capillaritätskonstanten: $T = 97^\circ$; $a^2 = 0,07478$; $\gamma = 48,63$; $E_0 = 1388$; $\alpha = 1,26$. — *Methylammoniumnitrat*, $\text{NH}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{HNO}_3$; D_{107}^{107} 1,2607; $\eta_{\text{absol.}}^{100} = 0,0424$. — *Phenylmethylammoniumbromid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3) \cdot \text{HBr}$; $D_{104,7}^{104,7}$ $\eta_{\text{absol.}}^{100} = 0,427$.

Hinsichtlich der *inneren Reibung* fällt es auf, daß die Halogensalze sehr zähflüssig sind, z. B. das Monoäthylammoniumchlorid, $\text{NH}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$, dessen Messung daher mißlang; sowie, daß die Phenylgruppe, im Vergleich mit der Methyl- oder Äthylgruppe, die innere Reibung, sowie die Oberflächenspannung stark erhöht. Der *Assoziationsfaktor* der geschmolzenen Salz molekeln ist um so kleiner, je komplexer das eingeführte organische Radikal, und je größer die Anzahl der Radikale ist; die Assoziation ist sehr groß bei den monoalkylierten Ammoniumsalzen, und sie nähert sich stark den normalen Werten ($\alpha = 1-2$) bei tri- und tetraalkylierten Salzen.

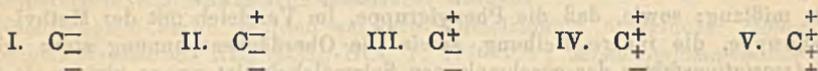
Die *Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten der geschmolzenen Salze* ergaben, daß der Verlauf der Kurven: Leitfähigkeit-Temp. ein linearer ist; innerhalb der untersuchten Temperaturintervalle und ungeachtet der verschiedenen chemischen Zus. der Salze, sowie der verschiedenen Assoziationsgrade der geschmolzenen Salz molekeln verhalten sich die verschiedenen Elektrolyte übereinstimmend. Die molekulare Leitfähigkeit bei 100° für die verschiedenen Salze betrug für: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ 9,02; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HNO}_3$ 9,74; $(\text{CH}_3)_3\text{NH} \cdot \text{HNO}_3$ 22,2; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 4,08; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HBr}$ 0,77. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit liegen zwischen 0,153 und 0,0108. Die Molekularleitfähigkeit ist um so größer, je kleiner die Viscosität der Salzschnmelze ist.

Das allgemeine Bild dieser organischen Salze bei niedrigen Temp. (um 100°) entspricht also den Erfahrungen an anorganischen, geschmolzenen Salzen bei weit höherer Temp. ($300-600^\circ$). Wenn die Salz molekeln in dem einen wie in dem anderen Fall assoziiert sind, und dieser (aproximative) Assoziationsgrad bis auf $\alpha = 6-9$ ansteigt, so kann von einer vollkommenen Dissoziation der geschmolzenen Salze in die einfachen Ionen keine Rede sein; eine elektrolytische Dissoziation ist augenscheinlich vorhanden, sie betrifft aber sicherlich das Vorhandensein von komplexen Ionen neben einfachen. Der Dissoziationsgrad betrifft also beide Arten von Ionen und wird je nach der Zus. und dem Typus des binären Salzes verschiedene Werte für die einzelnen Salze annehmen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1914. 405—22. 1/4. [4/3.] Riga. Polytechn. Inst. Chem. Lab.)

FISCHER.

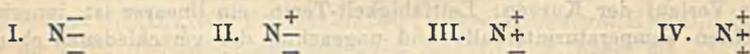
F. P. Worley, *Der Verfall der Hypothese von der Ionendissoziation*. Es werden die Schwierigkeiten hervorgehoben, welche gewisse Erscheinungen wie die *Neutralisatzwirkung* der elektrolytischen Dissoziationstheorie bieten. Nicht nur die Ionen sind reaktionsfähig, sondern, wie die Verss. von BREDIG u. SNETHLAGE u. a. beweisen, auch die nichtdissoziierten Moleküle. Ganz ähnlich ergibt sich aus Verss. von ACREE und STIEGLITZ über die Rohrzuckerhydrolyse durch SS., daß z. B. die hydrolytische Aktivität der undissoziierten Chlorwasserstoffsäure rund 12-mal stärker ist als die des H-Ions. Die Stärke einer S. ist demnach nicht proportional dem H-Ionengehalte der Lag. Es wird dann noch zu zeigen versucht, daß die von ARMSTRONG (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 604; C. 1913. I. 899) aufgestellte Theorie die hydrolytischen Erscheinungen viel besser zu erklären gestattet. (Philos. Magazine [6] 27. 459—67. März. Auckland, Neu Seeland.) MEYER.

Lauder William Jones, *Anwendung der Elektronentheorie auf die Valenz*. I. Teil. Reaktionen gewisser Klassen von Stickstoffverb. II. Teil. Die BECKMANNsche Umlagerung. Nach der Elektronentheorie sind die Prozesse der Oxydation und Reduktion als ein Austausch von Elektronen zwischen Atomen aufzufassen. Sind 2 Atome A u. B miteinander verbunden, so kann die Verb. durch I. $A^{-} + B \dots$ II. $A^{+} - B$ die beiden Elektronenformeln I. u. II. wiedergegeben werden. Wenn I. durch eine Wanderung von negativen Elektronen in II. übergeht, so ist A als oxydiert zu betrachten, während B reduziert wird. Von diesem Standpunkte aus muß es für das vierwertige C-Atom fünf Stufen der Oxydation und Reduktion geben, die durch die folgenden 5 Elektronensymbole wiederzugeben sind:

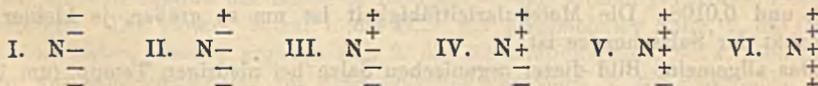


Diesen Symbolen würden die Oxydationsstufen des C-Atoms entsprechen bei den 5 Verb. Methan (I.), Methylalkohol (II.), Formaldehyd (III.), Ameisensäure (IV.) und Kohlenstoffdioxid (V.).

Verwickelter ist die Sachlage beim Stickstoff. Betrachtet man ihn als dreiwertig und läßt die beiden Hilfsvalenzen außer Betracht, so sind 4 Typen möglich:



Diesen Symbolen entsprechen die Oxydationsstufen des N-Atoms beim Ammoniak (I.), Hydroxylamin (II.), Dihydroxylamin (untersalpetrige S.) (III.), und bei der salpetrigen Säure (IV.). In entsprechender Weise wird fünfwertiger Stickstoff, abgesehen von stereoisomeren Konfigurationen, wiedergegeben durch die 6 Symbole:



Ein der Stufe I. entsprechende N-Verb. gibt es nicht. Ammoniak entspricht II., Hydroxylammoniumverb. und Aminoxyde, $R_3N:O$, entsprechen III., Isonitroparaffine der Stufe IV., Nitroverb. der Stufe V. und Derivate der Salpetersäure der Stufe VI. Zieht man in Betracht, daß in allen den Fällen, in denen N als dreiwertig auftritt, von den beiden Hilfsvalenzen die eine positiv, die andere negativ sein muß, so werden die vier den dreiwertigen N wiedergebenden Symbole identisch mit den Symbolen II., III., IV. u. V. des fünfwertigen N. Verb., deren Formeln an N gebundenen N, N—N, enthalten, können durch geeignete Vereinigung verschiedener Symbole wiedergegeben werden.

Vf. zeigt sodann, daß sich mit Hilfe der Elektronentheorie, die vier Klassen von Verbb., primäre Amine, $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$, Aldimide, $R \cdot CH : NH$, Nitrile, $R \cdot C : N$ u. Nitriloxyd, $R \cdot C : N : O$ in Beziehungen zueinander bringen lassen, die neues Licht auf ihre charakteristischen chemischen Umwandlungen werfen. Jedes der drei Oxydationsprodd. des primären Amins kann als ein Übergangsprod. betrachtet werden u. kann zwischen ein Paar isomerer Verbb. gestellt werden, das aus ihnen durch Addition von 1 Mol. H_2O entstanden gedacht werden kann. Schließt man auch die Amine und deren hypothetische Hydrolysierungsprodd. ein, so erhält man die folgenden Reihen:

A)	B)	C)
1. $R \cdot CH_3 + NH_2OH$	$R \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$R \cdot CH_2OH + NH_3$
2. $R \cdot CH_2 \cdot NHOH$	$R \cdot CH : NH$	$R \cdot CH(OH) \cdot NH_3$
3. $R \cdot CH : NOH$	$R \cdot C : N$	$R \cdot C(OH) : NH$
4. $R \cdot CH : NOH$	$R \cdot C : N : O$	$R \cdot C(OH) : NOH$

Dementsprechend liegt das Amin zwischen einem KW-stoff und Hydroxylamin einerseits und einem Alkohol und Ammoniak andererseits, das Aldimid zwischen einem β -substituierten Hydroxylamin und einem Aldehydammoniak, das Nitril zwischen einem Aldoxim und einem Amid, das Nitriloxyd zwischen einer Isonitrilverb. und einer Hydroximsäure. Die in der Kolumne A) wiedergegebenen Verbb. sind noch nie durch Hydrolyse der Übergangsverbb. in Kolumne B) erhalten worden. Es entstehen immer die entgegengesetzten Verbb. in der Kolumne C). Da die vier Übergangsprodd. und alle drei Paare der entsprechenden Isomeren hydrolysiert werden können, lassen sich aus den Hydrolysierungsprodd. Schlüsse auf den Oxydationszustand ziehen, der unmittelbar vor der Trennung des C-Atoms vom N-Atom vorhanden war.

Durch Interpretation des *Mechanismus der Hydrolyse mittels der Elektronentheorie* legt Vf. sodann im einzelnen die Beziehungen der Verbb. in den Reihen 1, 2, 3 u. 4 zueinander dar u. behandelt im zweiten Teil in entsprechender Weise die BECKMANNsche Umlagerung. Da sich diese Ausführungen im Auszug nicht wiedergeben lassen, muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Chem. Journ. 50. 414 bis 442. Dez. [11/11.] 1913. Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Hans Vogel, Über die Viscosität einiger Gase und ihre Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen. Über die innere Reibung der Gase bei tiefen Temp. liegen noch relativ wenige Verss. vor. Der Vf. arbeitet nach der Methode der schwingenden Scheibe, die in einen möglichst kleinen, auf tiefe Temp. abkühlbaren App. eingebaut war. Zunächst wurde der Absolutwert von η für Luft bei 0° bestimmt, dann die entsprechenden Werte für die Gase *Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Helium, Kohlenoxyd, Methan, Athan, Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefeldioxyd, Acetylen, Chloroform, Äthyläther, Methylbromid, Äthylchlorid, Stickoxydul, Stickoxyd, Äthylacetat, Wasserdampf, Methylchlorid*. Die Temp. wurde bei jedem Gase soweit als möglich erniedrigt, die tiefste angewendete Temp. betrug -252° . Aus den tabellierten Resultaten geht hervor, daß die von SUTHERLAND für die Temperaturabhängigkeit angegebene Formel $\eta \sim \frac{T^{1/2}}{1 + \frac{C}{T}}$ in einem großen Tem-

peraturbereich nicht genügt; die physikalische Ursache hierfür konnte jedoch noch nicht aufgeklärt werden. Die bei nicht zu tiefen Temp. gültigen C -Werte stehen in einfachem Zusammenhang mit dem Kp. des betreffenden Stoffes, und zwar gilt angenähert die Gleichung $C = 1,47 T$. Auf den Zusammenhang zwischen innerer

Reibung, Wärmeleitfähigkeit und spez. Wärme hat bereits EUCKEN aufmerksam gemacht. (Physikal. Ztschr. 14. 331; C. 1913. I. 1950). (Ann. der Physik [4] 43. 1235—72. 16/4. [6/2.] Bern. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Georges Claude, *Über die Absorption der Gase durch Kohle bei niederen Temperaturen.* Da der Wasserstoff schwerer zu verflüssigen ist als Neon, ist zu erwarten, daß er bei dem

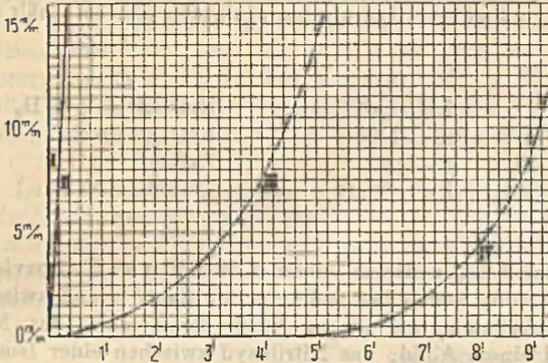


Fig. 42.

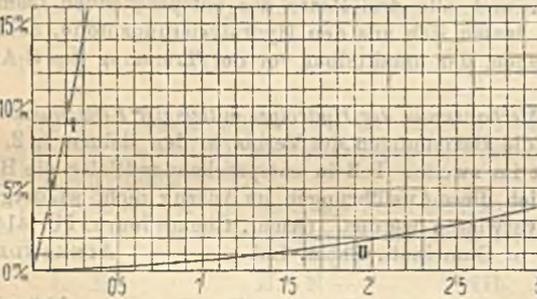


Fig. 43.

vom Vf. angegebenen Verf. zur Formierung von Neonröhren mittels gekühlter Kohle (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1122; C. 1911. I. 374) als störende Verunreinigung neben letzterem Gas zurückbleibt. Diese Annahme erwies sich aber als unzutreffend. Eine Unters. der Absorption von Wasserstoff, Neon, Helium u. Stickstoff durch gekühlte Kohle ergab für den Wasserstoff eine ganz anormale, die Absorption des Neons bedeutend übertreffende Absorption. Zur Kühlung wurde fl. Stickstoff (bei den Verss. mit N fl. Sauerstoff) angewendet; die Messungen erfolgten mit der DEWARschen Versuchsanordnung in der Weise, daß in das die Kohle enthaltende Gefäß nacheinander bekannte Mengen von trockenem Gas eingeführt

u. die Drucke der schließlich resultierenden Gleichgewichte bestimmt wurden. In Fig. 42 sind als Abszissen die durch 100 g Kohle absorbierten Volumina (in Litern) von He (I), Ne (II), H (III) für $-195,5^{\circ}$ u. von N (IV) für $-182,5^{\circ}$ eingetragen; Ordinaten sind die entsprechenden Drucke in mm Hg. Fig. 43 zeigt in einem deutlicheren Maßstab die Absorption von Ne und H bei $-195,5^{\circ}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 861—64. [23/3.*]) BUGGE.

Maurice de Broglie und F.-A. Lindemann, *Über ein neues Verfahren, das gestattet, sehr rasch die Spektren von Röntgenstrahlen zu erhalten.* (Vgl. S. 942.) Dem Verf. liegt die Formel $\lambda = 2d \sin \alpha$ zugrunde, worin λ die Wellenlänge einer X-Strahlung ist, die an einer Krystallfläche unter einem Winkel $(90 - \alpha)$ reflektiert wird. Ein aus einem Spalt austretendes X-Strahlenbündel fällt auf eine Glimmerfolie, die auf einem festen Zylinder aufgerollt ist; die Achse des letzteren ist parallel zum Spalt, so daß einer der äußersten Strahlen die Zylinderfläche tangential berührt. Die verschiedenen Strahlen des Bündels werden an der Zylinder-

fläche unter Winkeln reflektiert, die sich regelmäßig ändern. Sie bilden auf einer photographischen Platte, die senkrecht zum einfallenden Bündel angebracht ist, ein Spektrum; die Dispersion an den verschiedenen Punkten desselben läßt sich leicht aus geometrischen Überlegungen ableiten. Die Glimmerfolie kann auf einen Zylinder aufgerollt werden, dessen Grundfläche kein Kreis, sondern eine logarithmische Kurve einschließt, welche die Strahlenquelle als Pol hat; da alle Strahlen unter demselben Winkel reflektiert werden, erhält man so eine ausge dehnte Strahlenquelle (λ hängt nur von α , welches konstant bleibt, ab). (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 944. [30/3.*])
BUGGE.

Malcolm Percival Applebey und David Leonard Chapman, *Eine neue Formel für die latente Wärme der Dämpfe*. Die von BAKKER (Ztschr. f. physik. Ch. 18. 519) aus der Formel von CLAUSIUS und CLAPEYRON für die latente Verdampfungswärme L und der VAN DER WAALSschen Gleichung abgeleitete Formel für L entspricht den Tatsachen wohl deshalb nicht, weil b als konstant angenommen ist. Sieht man aber b als Funktion der Temp. an, so läßt sich die Gleichung: $L = R t \ln [(v_2 - b)/(v_1 - b)] + R t^2 [1/(v_1 - b) - 1/(v_2 - b)] \cdot db/dt$ ableiten, nach der b und db/dt für bestimmte Temp. berechnet werden können, wenn für dieselben v_1 , v_2 und L bekannt sind. Für mehrere Verbb. erweist sich hierbei db/dt innerhalb weiter Temperaturgrenzen als konstant. Um nun b für jede Temp. finden zu können, müßte man den Wert von b bei der kritischen Temp., b_c , u. den als konstant anzunehmenden Wert von db/dt kennen, die sich mit dem Gesetz des geradlinigen Durchmessers und der Gleichung von MILLS (Journ. of Physical Chem. 9. 402; C. 1905. II. 93) berechnen lassen. Man erhält:

$$b_c = v_c - \sqrt{v_c(v_c - v_o)/2} \text{ und } v_o = M/[t_c(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_c)/(t_c - t) + 2\rho_c],$$

wobei M das Mol.-Gew., ρ_1 und ρ_2 die D.D. von Fl. und Dampf bei t sind, und c für den kritischen Punkt, o für den absol. Nullpunkt gilt. Berechnet man mit den gefundenen Werten von b und db/dt die Verdampfungswärmen von 26 nicht-assoziierten Fll., so findet man eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten YOUNGS (Scient. Proc. Royal Dublin Soc. 12. 414), was für die stark assoziierten Fll. wie Methylalkohol, A., Propylalkohol u. Eg. nicht eintritt und auch nicht zu erwarten war, da für diese die MILLSSche Gleichung nicht gilt, db/dt eine Funktion der Temp. sein dürfte, und die Krümmung der Durchmesserkurve die Extrapolation von v auf den absol. Nullpunkt sehr unsicher macht.

Für die nichtassoziierten Fll.:

	$v_o = b_o$	b_c	db/dt	$1/v_o \cdot db/dt \cdot 10^5$
n-Pentan	80,27	120,30	0,089 2	111
β -Methylbutan	79,95	120,52	0,088 04	110
n-Hexan	93,58	143,14	0,097 60	104
β,γ -Dimethylbutan	92,69	139,83	0,092 41	100
n-Heptan	103,79	166,56	0,107 01	98
n-Octan	123,85	190,63	0,117 32	95
β,ϵ -Dimethylhexan	123,29	188,10	0,117 88	96
Cyclohexan	79,00	120,07	0,074 27	94
Benzol	65,19	99,81	0,061 66	95
Fluorbenzol	69,63	105,85	0,064 72	93
Chlorbenzol	79,69	120,46	0,064 49	81
Brombenzol	83,71	126,54	0,063 92	76
Jodbenzol	90,05	136,94	0,065 03	72
Kohlenstofftetrachlorid	70,43	107,54	0,066 74	95

	$v_0 =$	b_c	db/dt	$1/v_0 \cdot db/dt \cdot 10^5$
Zinnchlorid	87,28	136,03	0,082 39	94
Äthyläther	72,37	110,14	0,080 91	112
Ameisensäuremethylester	43,59	66,93	0,047 93	110
Ameisensäureäthylester	57,89	89,06	0,059 22	102
Essigsäuremethylester	57,82	88,63	0,060 80	105
Ameisensäurepropylester	71,22	110,38	0,072 81	102
Essigsäureäthylester	70,98	110,70	0,075 93	107
Propionsäuremethylester	70,36	109,22	0,073 26	104
Essigsäurepropylester	85,61	133,48	0,087 16	102
Propionsäureäthylester	84,41	132,77	0,088 59	105
Buttersäuremethylester	84,85	131,74	0,084 59	100
Isobuttersäuremethylester	84,59	131,31	0,086 43	102

ist $1/v_0 \cdot db/dt$ nahezu konstant; die Abweichungen bei den Halogenbenzolen sind ein weiterer Beweis dafür, daß diese Stoffe nicht ganz unassoziiert sind. (Journ. Chem. Soc. London 105. 734—44. März. Oxford. Jesus College. Sir LEOLINE JENKINS Lab.)

FRANZ.

Daniel Tyrer, *Spezifische Wärmen von Flüssigkeiten bei konstantem Volumen und die Unterschiede zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck.* (Vgl. S. 606.) In einer früheren Abhandlung (Journ. Chem. Soc. London 103. 1675; C. 1913. II. 1841) war eine neue Methode zur Best. der adiabatischen Kompressibilität von Flüssigkeiten angegeben worden. Da die ausgeführten Bestimmungen sich auf 1,5 Atm. Druck beziehen, und die Wirkung des Druckes auf die Kompressibilität sehr gering ist, so kann man diese Ergebnisse im Zusammenhang mit anderen bei Atmosphärendruck gemessenen physikalischen Eigenschaften verwenden. Aus den Ergebnissen der adiabatischen Kompressibilität wurden Werte für die isotherme Kompressibilität berechnet. Aus den Kompressibilitätsergebnissen können nun die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_v , ferner die Differenz der beiden spezifischen Wärmen u. schließlich ihr Verhältnis berechnet werden, u. zwar aus der isothermen Kompressibilität nach der Gleichung:

$$C_p - C_v = \frac{T \left(\frac{dv}{dt} \right)^2}{Jv\beta};$$

und aus der adiabatischen Kompressibilität nach der Gleichung:

$$C_p - C_v = \frac{1}{\frac{Jv\alpha}{T \left(\frac{dv}{dt} \right)^2} + \frac{1}{C_p}}.$$

Hier bedeutet β die isotherme und α die adiabatische Kompressibilität, v das spezifische Volumen, T die absolute Temp. und J das mechanische Wärmeäquivalent. Die Werte C_v und $C_p - C_v$ werden für Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chlorbenzol, Äthylalkohol und Wasser berechnet. Es ergibt sich, daß die spezifische Wärme im fl. Zustande größer als im Dampfzustande ist.

Es wird dann die Hypothese von DE HEEN erörtert, nach der die Ausdehnungsarbeit, die von einer Fl. gegen innere Kräfte geleistet wird, wenn man sie über einen konstanten Temperaturbereich bei einem konstanten äußeren Drucke erwärmt, konstant ist. Diese Hypothese trifft nicht zu, wenn das Anziehungsgesetz durch

die Funktion a/v^2 ausdrückbar ist, wie in der VAN DER WAALSSchen Gleichung. Unter der Annahme dieses Ausdruckes für den Anziehungsdruck wird die Gleichung:

$$\frac{(C_p - C_v)v^2}{\frac{dv}{dt}} = \text{konst.}$$

abgeleitet. Sie erweist sich für normale Fl. innerhalb der Versuchsfehler als richtig.

Ferner wurde gefunden, daß das Produkt aus dem Molekulargewicht und $(C_p - C_v)$ für normale Fl. bei derselben Temp. einen konstanten Wert besitzt. Es wird ferner die Gleichung:

$$\frac{l \frac{dv}{dt}}{v(C_p - C_v)} = 1$$

abgeleitet, wo l die latente innere Wärme ist, u. als angenähert richtig erwiesen.

Zum Schluß wird eine Tabelle der Werte des Verhältnisses C_p/C_v für die untersuchten 9 Fl. gegeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 169—81. 7/4. 1914. [September—4/11. 1913.] Universität Manchester.) MEYER.

Daniel Tyrer, *Einige Beziehungen zwischen der Kompressibilität und anderen physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten mit einer Notiz über die Werte von a und b in der van der Waalsschen Gleichung für den flüssigen Zustand.* (Vgl. das vorst. Ref.) Durch Kombination der Gleichung I. mit dem Ausdruck II. erhält

$$\begin{aligned} \text{I. } & \frac{(C_p - C_v)v^2}{\frac{dv}{dt}} = C & \text{II. } & C_p - C_v = \frac{T \left(\frac{dv}{dt}\right)^2}{Jv\beta} \\ \text{III. } & \beta = \frac{T \left(\frac{dv}{dt}\right)^2}{C_1} & \text{IV. } & L = \frac{T \left(\frac{dv}{dt}\right)}{J \cdot \beta} & \text{V. } & b = v - \frac{Rv\beta}{\frac{dv}{dt}} \end{aligned}$$

man nach Elimination von $C_p - C_v$ die Beziehung III., die identisch ist mit einer schon von AMAGAT abgeleiteten Gleichung, und deren Richtigkeit sich aus dem in der vorhergehenden Abhandlung enthaltenen Versuchsmaterial ergibt.

Nach RICHARDS u. MATHEWS ist $\beta \gamma^{1/2} = \text{kon.} = 0,00253$, wenn γ die Oberflächenspannung bei gewöhnlichem Druck ist. Mit der Temp. ist diese Konstante durch die empirisch gefundene Beziehung $\frac{\beta \cdot \gamma^{1/2}}{T^{3/2}} = K$ verbunden. Die Werte für K werden für Bzl., Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Chlf., Chlorbzl., Toluol, Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol und W. berechnet und sind nur für W. nicht genügend konstant.

Es wird ferner die Gleichung IV. abgeleitet, in der L die gesamte latente Wärme ist, und die schon von LEWIS empirisch entdeckt worden ist. Diese Beziehung kann an 5 Fl. bestätigt werden.

Nach Erörterung einiger anderer Gleichungen wird dann die empirisch gefundene Beziehung $\frac{\beta(T_c - T)}{v^3} = C$ mit Erfolg geprüft. Hier bedeutet T_c die kritische Temp. in absolutem Maße und C eine von der Natur der Fl. abhängende Konstante.

Unter der Annahme der Unabhängigkeit von a und b von der Temp. in der VAN DER WAALSSchen Gleichung wird für b die Gleichung V. abgeleitet und für

eine Anzahl von Stoffen berechnet. Es ergibt sich, daß b angenähert durch die Gleichung $b = V^{2/3} \cdot V_0^{1/3}$ gegeben ist, wo V_0 das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt ist. Durch Einsetzen dieses Wertes für b in die VAN DER WAALSsche Gleichung ergibt sich für a der Ausdruck $\frac{RTV^2}{V - V_0^{2/3} \cdot V^{1/3}} - pV^2$. Die mit Hilfe dieses Ausdrucks gerechneten Werte von a für verschiedene Stoffe ergeben, daß für Temp. unterhalb des kritischen Punktes a annähernd konstant ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 182—95. 7/4. 1914. [September—4/11. 1913.] Univ. Manchester.) MEYER.

Anorganische Chemie.

Albert F. O. Germann, *Revision der Dichte des Sauerstoffs. Beitrag zur Bestimmung der Dichte der Luft in Genf.* Ausführliche Wiedergabe der hier schon früher (S. 106) referierten Unters. (Journ. de Chim. physique 12. 66—108. 31/3. 1914. [1/7.* 1913].) MEYER.

Georges Lemoine, *Geschwindigkeit der Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd unter dem Einfluß der Wärme.* Ausführliche Wiedergabe der hier schon früher referierten Abhandlungen (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 9; C. 1912. II. 682; Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 5; C. 1913. I. 594). Die irreversible Zers. des Wasserstoffsperoxyds unter dem Einfluß der Wärme in wss. Lsg. hängt vor allem von der Menge W. ab, die in jedem Augenblick in der Fl. vorhanden ist. Das W. spielt die Rolle eines Katalysators. Damit im Einklang steht die Tatsache, daß sich H_2O_2 in reinen u. konz. Lsgg. nur sehr langsam zers. Es soll der Einfluß anderer Katalysatoren untersucht werden. (Journ. de Chim. physique 12. 1—57. 31/3. 1914. [22/9.* 1913].) MEYER.

Albert Perrier und H. Kamerlingh Onnes, *Über die Magnetisierung flüssiger Gemische von Sauerstoff und Stickstoff und über den Einfluß der gegenseitigen Abstände der Moleküle auf den Paramagnetismus.* (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 522; C. 1913. I. 506) Aus früheren Unters. geht hervor, daß der spezifische Magnetisierungskoeffizient des Sauerstoffs, der dem CURIE-LANGEVINSchen Gesetz für den gasförmigen Zustand streng gehorcht, in der fl. Phase und noch mehr im festen Zustand beträchtliche Abweichungen von diesem Gesetz aufweist. Ähnliche Abweichungen wurden später auch bei anderen paramagnetischen Substanzen beim Abkühlen desselben auf den Gefrierpunkt beobachtet. Zur Aufklärung dieser Anomalien wurde die Magnetisierung fl. Gemische von Sauerstoff mit Stickstoff in verschiedenen Mischungsverhältnissen gemessen und mit der von fl. Sauerstoff allein verglichen. Hierbei wurde die infolge der Temperaturniedrigung eintretende Kontraktion der Fl. durch Zugabe von reinem N unter Umrühren kompensiert, in der Weise, daß für ein und dasselbe Gemisch die Ergebnisse bei verschiedenen Temp. sich auf eine konstante Menge O pro ccm beziehen. Diese Verhältnisse entsprechen einer konstanten mittleren Distanz der magnetischen Moleküle und machen die Einführung der schlecht bekannten Kontraktion in die Rechnung unnötig. Den numerischen Ergebnissen der Unters. ist zu entnehmen, daß der spezifische Magnetisierungskoeffizient des Sauerstoffs beträchtlich zunimmt, wenn die Konzentration sinkt; d. h. das Additivitätsgesetz gilt für die Gemische von O und N nicht. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß mit steigender Verdünnung der Magnetisierungskoeffizient sich den Werten nähert, die genau der umgekehrten Proportionalität mit der absoluten Temp. Rechnung tragen. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Abweichungen vom CURIE-LANGEVINSchen

Gesetz, die bei niederen Temp. reiner O zeigt, kein direkter Temperatureffekt sind, sondern daß sie von der Zunahme der D., bezw. von der Annäherung der Moleküle herrühren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 941—44. [30/3.*]) BUGGE.

H. B. Baker und R. J. Strutt, *Über die aktive Modifikation des Stickstoffs. II.* (I.: S. 1483.) Mit Bezug auf TIEDE, DOMCKE (S. 332) stellen Vff. fest, daß auch der durch Erhitzen von Ba- oder Ca-Azid hergestellte N das Nachleuchten mit aller Deutlichkeit zeigt. Die weiteren Verss. von TIEDE, DOMCKE (vgl. S. 851) konnten Vff. nicht reproduzieren. Man leitete den Bombenstickstoff der Reihe nach über P_2O_5 , erhitztes Cu u. P_2O_5 , dann in die Entladungsröhre. Sämtliche Teile des App. waren durch Zusammenschmelzen miteinander vereinigt. Die Erscheinung des Nachleuchtens war während des ganzen Verss. äußerst glänzend, obwohl sie nach den genannten Autoren innerhalb des gesamten Temperaturbereichs von 370—470° hätte verschwinden, resp. abgeschwächt wieder auftreten sollen.

Die Angabe, daß man die für Tl, Na, S und J charakteristischen Spektren beobachten kann, wenn man reinen, zuvor durch eine Entladungsröhre geschickten Sauerstoff über die betreffenden Stoffe hinwegleitet, ist nicht neu. Daß diese Spektren sich sehr wohl von den mit aktivem N erhaltenen unterscheiden lassen, weisen Vff. nach unter Bezugnahme auf ältere Publikationen. Gewisse Ähnlichkeiten sind nicht überraschend, da bisweilen das beobachtete Spektrum lediglich von den zum Vers. benutzten Ausgangsmaterialien herrührt. Ausschlaggebend ist das Verhalten der KW-stoffe, z. B. des *Acetylens*, die mit aktivem N das Cyan-spektrum geben. — Sämtliche Betrachtungen über das Nachleuchten sind bedeutungslos gegenüber der Hauptfrage, ob eine aktive Modifikation des N überhaupt auftritt. Diese Frage muß bejaht werden, da in einer ganzen Reihe von Fällen stickstofffreie Körper mit aktivem N leicht zur Rk. gebracht werden können. Schon bei mäßiger Temp. geht aktiver N Verb. ein mit Na, Hg, Zn, Cd, As u. S; hierbei entstehen Nitride, die beim Dest. mit KOH NH_3 liefern. Acetylen, Bzl., Pentan, Methylbromid, Äthylchlorid, Äthyljodid, Chlf., Bromoform, Äthylendichlorid und Ä. bilden mit aktivem N *Blausäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1049—55. 25/4. [4/3.] London. The Imp. Coll. of Sc.) JOST.

V. Kohlschütter und A. Frumkin, *Über die Bildung von rotem Phosphor durch Oxydation von Phosphordampf.* (Vgl. S. 1154.) Wird ganz trockner Sauerstoff mit P-Dampf gemischt, so überzieht sich die Rohrwand nach kurzer Zeit mit einem gelben bis gelbbraunen, klar durchsichtigen Beschlag, genau wie es sonst unter der Wrkg. des Glimmstroms geschieht. Nachdem mehrere Portionen O aufgenommen sind, tritt plötzlich, als wenn ein Übersättigungszustand aufgehoben würde, eine Trübung auf, u. es setzt sich die Abscheidung in Gestalt einer orange-farbenen, trüben Kruste auf den Wänden fort. Vff. beschreiben den von ihnen benutzten (im Original durch eine Fig. erläuterten) App., der es ermöglichte, vollständig trocknen O kontinuierlich in sehr kleiner Konzentration in ein mit P-Dampf vom Sättigungsdruck gefülltes Gefäß eintreten zu lassen, ferner das insgesamt verbrauchte Vol. O zu messen u. schließlich die Menge des Beschlages durch Wägung zu bestimmen, ohne ihn aus dem App. zu entfernen.

Sämtliche Versuchsergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt, aus der hervorgeht, daß das Verhältnis von P zu O im Beschlag mit abnehmender Nachlieferungsgeschwindigkeit von O zunimmt, und ferner, daß die Zunahme innerhalb des Versuchsgebiets bei keinem einfachen Atomverhältnis Halt macht. Die Rk. geht auch in völliger Dunkelheit von statten. — Bezüglich der Einzelheiten der Verss. und der aus ihnen gezogenen Schlüsse sei auf das Original verwiesen. Vff. fassen die Ergebnisse folgendermaßen zusammen: Durch vorsichtige Oxydation von

P-Dampf bei gewöhnlicher Temp. gelangt man zu rotem P. Wenn gasförmiger O in sehr kleiner Konzentration langsam zum gesättigten Dampf tritt, kann ein bereits dunkelrotes, homogenes und durchsichtiges Prod. erhalten werden, das als eine Verb. angesehen werden muß, die den roten P vorgebildet enthält und durch Abspaltung eines O und P enthaltenden Teiles in ihn übergeht. Hierdurch bildet das primäre rote Prod. ein Analogon zu Zwischenprod., die bei der Umwandlung von weißem P durch Phosphorjodür und -tribromid auftreten, sich aber von jenem dadurch unterscheiden, daß bei der B. des roten P aus ihnen Bestandteile abgespalten werden, die aufs neue mit weißem P reagieren u. so zu einer Übertragungskatalyse führen, während dort ein wahrscheinlich niederes Oxyd abgetrennt wird, das in anderer Weise zerfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1088—1100. 25/4. [16/3.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) JOST.

Alexander Findlay, Idwal Morgan und Ivor Prys Morris, *Die Löslichkeit der Nitrats des Kaliums, Bariums und Strontiums und die Beständigkeit des Doppelnitrats von Kalium und Barium*. Zwecks Ermittlung des Existenzbereichs von $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (FOOTE, Amer. Chem. Journ. 32. 251; C. 1904. II. 1100) wurden die Isothermen des Systems $\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -W. für 9,1, 21,1 und 35,0° bestimmt. Das erhaltene Diagramm zeigt ein großes, bei höherer Temp. sich ausdehnendes Existenzgebiet des Doppelsalzes, das nur in Ggw. von überschüssigem KNO_3 kristallisiert werden kann. Falls ein Umwandlungspunkt vorhanden ist, muß er bei tieferer Temp. liegen. Die Existenz eines Kaliumstrontiumnitrats konnte nicht nachgewiesen werden. — Die gesättigte Lsg. enthält: bei 9,1° 6,25, 21,1° 8,46, 35,0° 11,39 g *Bariumnitrat* in 100 g Lsg.; bei 9,1° 16,76, 21,1° 24,77, 35,0° 35,01 g *Kaliumnitrat* in 100 g Lsg.; bei 20° 41,43 g *Strontiumnitrat* in 100 g Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 105. 779—82. März. Aberystwyth. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Labb.) FRANZ.

Rudolf Vogel, *Über die Legierungen des Cers mit Silicium und Wismut*. I. Cer-Siliciumlegierungen. Cer (F. 830°) vereinigt sich mit Si (F. 1415°) bei hoher Temp. unter heftiger Wärmeentw. u. gibt mindestens eine Verb. (gelb, nicht pyrophor, wird von SS. nicht angegriffen; Zus. wahrscheinlich CeSi mit 16% Si; F. wahrscheinlich oberhalb 1500°). Wegen der erforderlichen hohen Temp. u. der heftigen Rk. gelang die Reindarst. der Verb., sowie überhaupt von Legierungen mit mehr als 70% Ce nicht, da bei Verwendung von Kohlegefäßen sich Cercarbid bildet, u. Porzellan- u. Quarzgefäße zerstört wurden. Cerreiche Legierungen durch Eintragen von Si in geschmolzenes Ce herzustellen, mißlang ebenfalls, da das Si auf der Oberfläche der spezifisch schweren Schmelze schwimmt. Eutektikum der Verb. mit Si bei 1240° und 47% Si.

II. Cer-Wismutlegierungen. Die Herst. derselben bereitet ähnliche Schwierigkeiten wie bei den Ce-Si-Legierungen. Doch gelang hier die fast vollständige Aufnahme des Zustandsdiagrammes. Es bilden sich 4 Verbb. BiCe_3 , Bi_2Ce_4 , BiCe und Bi_2Ce , welche sich an der Luft oberflächlich oxydieren und mit W. zersetzen. Die Verb. Bi_2Ce_4 (52,8% Bi) schmilzt bei ziemlich hoher Temp. (F. 1630°) u. ohne Zers., während die übrigen Verbb. ein verdecktes Schmelzmaximum zeigen, also unter Zers. schmelzen: Verb. BiCe_3 (33,1% Bi) zerfällt bei 1400° in Bi_2Ce_4 und eine Schmelze, die ein wenig Ce-reicher als BiCe ist; Verb. BiCe (59,8% Bi) zerfällt bei 1525° in Bi_2Ce_4 und eine Schmelze mit etwa 65% Bi; Verb. Bi_2Ce (74,8% Bi) zerfällt bei 882° in BiCe u. Schmelze mit etwa 82% Bi. Eutektikum $[\text{Ce} + \text{BiCe}_3]$ bei 757° und etwa 3% Bi; $[\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{Ce}]$ fällt nahe mit dem F. von Bi (262°) zusammen. Legierungen mit 3—25% Bi zeigen zwischen 830—860° einen kleinen thermischen Effekt, der nach Vf. wahrscheinlich von der Ausscheidung von Verbb.

der dem Ce beigemengten Elemente Lanthan u. Didym herrührt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 323—39. 19/12. 1913. [18/6. 1913.] Göttingen. Physik. chem. Inst. d. Univ.)

GROSCHUFF.

J. E. Stead, *Einige ternäre Legierungen von Eisen, Kohlenstoff und Phosphor.* Nach einer Erörterung älterer Arbeiten über binäre u. ternäre Fe-C-P-Legierungen bespricht Vf. unter Bezugnahme auf seine früheren Untersuchungen (Journal of the Iron and Steel Institute 1900. II. 87) über diese ternären Legierungen neuere Untersuchungen über einige solche Legierungen, die häufig angetroffen werden. Den Ausführungen sind zahlreiche photographische Abbildungen des Gefüges der Legierungen beigegeben. Es hat sich unter anderem gezeigt, daß chemisch-analytische Verf. zur Feststellung der Konstitution solcher Legierungen infolge deren komplexen Charakters unbrauchbar sind, und daß man zu dem Zwecke genötigt ist, das Gefüge der Legierungen zu untersuchen u. systematische Experimente, die beschrieben werden, anzustellen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 173—84. 28/2. 1914. [12/11. 1913.*])

RÜHLE.

S. H. Long, *Einige Eigenschaften von auf elektrischem Wege hergestelltem Silberkolloid.* Das kolloidale Silber wurde nach einer neuen Methode mittels Lichtbogen von hoher Frequenz hergestellt (Proc. DURHAM Phil. Soc. April 1913). Die elektrischen Versuchsbedingungen waren 15 Amp. bei einem Lichtbogen von 4080 Volt. Die Frequenz betrug 223700 pro Sek., die Länge des Bogens war etwa 2 mm und wurde während des Versuches möglichst konstant gehalten. Für eine bestimmte elektrische Arbeitsbedingung ergibt sich jeweils ein bestimmtes Kolloid.

In W. als Dispersionsmittel erhält man auf diese Weise zwei Reihen von Silberkolloiden, von denen das eine im elektrischen Felde zur Anode, das andere zur Kathode wandert. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das zur Anode wandernde Kolloid negativ geladen u. mit H-Ionen vergesellschaftet, während das zur Kathode wandernde positiv geladen u. mit OH-Ionen im Zusammenhange zu stehen scheint. Wenn die kolloiden Teilchen sich in sehr feinem Zustande befinden, ist die Lsg. sehr empfindlich gegen die Einw. des Lichtes. Die Farbe der Silberkolloide hängt ab von der Größe der suspendierten Teilchen. Diese Teilchen sind am kleinsten in den gelb-, am größten in den blaugefärbten Lsgg. Beim Anwachsen der Teilchengröße durchläuft die Lsg. die Farbenstufen Gelb—Rot—Grün—Blau. Diese Beobachtung steht mit der von GARNETT im Einklang, die er für feine Silberteilechen gemacht hat. Wenn die Lsgg. sich dem Koagulationspunkte nähern, so findet eine stetige Zunahme der Leitfähigkeit statt, deren Maximum beim Koagulationspunkte liegt. (Kolloid-Zeitschrift 14. 136—39. März. [29/1.] Göttingen.)

MEYER.

Friedrich Meyer und Hans Kerstein, *Reaktionen in umgekehrten Flammen. II. Reduktionen der flüssigen, wasserfreien Chloride der Gruppen 3—5 des periodischen Systemes in der umgekehrten Chlorknallgasflamme.* Bei der weiteren Ausarbeitung der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2548; C. 1912. II. 1422) beschriebenen Methode hat sich ergeben, daß sich in der Flamme entsprechend der Temperatur u. der HCl-, bzw. H-Konzentration Gleichgewichte zwischen den einzelnen Reduktionsstufen ausbilden. Bisweilen erhält man das einheitliche Rk.-Prod. quantitativ (SnCl_4 ; AsCl_3). Bei anderen ergeben sich, trotzdem die Reduktion nicht quantitativ verläuft, einheitliche Prodd., wenn das Ausgangsmaterial leicht flüchtig ist (Titanchlorid); bei den meisten anderen kann man durch Nachbehandlung eventuell die Prodd. trennen. — An Hand einer Fig. beschreiben Vff. den von ihnen benutzten App. und dessen Wirkungsweise.

Bisweilen wurde der verwendete Gasstrom bis auf 800 l pro Std. gesteigert. Das Rk.-Prod. sammelt sich in einem besonderen, abnehmbaren Gefäß, in welchem

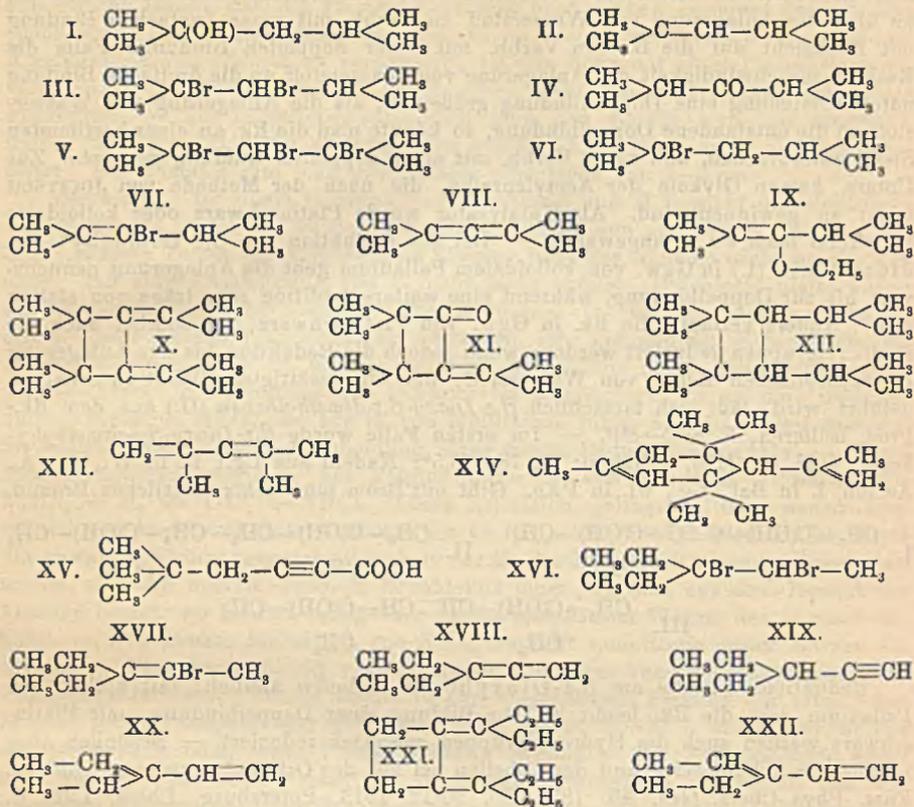
man es durch einen erhitzten Gastrom von noch anhaftendem Ausgangsmaterial, HCl oder auch vom adsorbierten H befreien kann. Den wichtigsten Teil des App. bildet der aus Quarzglas gefertigte Brenner, der sowohl die Zuführungen für den bei der Rk. notwendigen H, als auch für das Chlor-Chloridgemisch enthält u. gleichzeitig zum Vorratsgefäß für das Chlorid ausgebildet ist. Dies hat sich dadurch ermöglichen lassen, daß die Flamme senkrecht nach unten gerichtet brennt. Das Chlor strömt, mit Chloriddämpfen gemischt, in das innere Brennerrohr. Um eine Kondensation von Chlorid zu verhindern, ist das Rohr mit einer Platinheizspirale versehen. Die Zündung erfolgt durch einen elektrisch zum Glühen gebrachten Platindraht. — Zur Inbetriebsetzung füllt man den ganzen App. mit sauerstofffreiem, trockenem H, leitet alsdann einen mäßigen Chlorstrom zu u. entzündet das Chlor. Der Flamme gibt man zweckmäßig eine Höhe von 1—2 cm.

Borchlorid. In einem Gemisch von Borchlorid und H bewirkt der elektrische Flammenbogen Reduktion zu Bor mit einer Ausbeute von etwa 40%. Bei der fast 2000° tieferen Temp. der umgekehrten Flamme liegt das Gleichgewicht bereits derartig, daß eine Abscheidung von B nicht mehr erfolgt; Borchlorid bleibt unverändert. — *Kohlenstofftetrachlorid.* Die Reduktion in der umgekehrten Flamme erfolgt unter Abscheidung eines fein verteilten, sehr voluminösen Kohlenstoffs, der etwas Cl- und H-haltig ist, u. auch bei 600° im Vakuum nicht völlig rein erhalten werden kann. Die Bindung der C-Atome ist ringförmig, wie es die Oxydation durch rauchende HNO₃, die zur B. von Mellitsäure führt, beweist. — Bei *Siliciumtetrachlorid* erfolgt keine Abscheidung eines festen Reduktionsprodukts. — H und *Titantetrachlorid* reagieren bei Rotglut unter B. von violetterm *Titantrichlorid*, $2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$. Diese Reduktion gelingt in dem neuen App. schnell und leicht mit einer Ausbeute bis zu 70%. Begünstigt wird die Rk. durch die gewaltige Strömungsgeschwindigkeit des H, die bis zu 100 m pro Sek. gesteigert wurde, und die das Rk.-Prod. in Bruchteilen einer $\frac{1}{100}$ Sek. aus dem Bereich der Flamme bringt, wo es sich infolge der hohen spezifischen Wärme des H rasch abkühlt. — Die direkte Reduktion von SnCl₄ verläuft quantitativ unter B. von Dichlorid. — Phosphortrichlorid verwandelt sich in Ggw. von überschüssigem Cl in *Phosphorpentachlorid*. Dieses liefert in der umgekehrten Flamme ein rotes, dem SCHENK'schen Phosphor sehr ähnliches Prod., das zu 92—94% aus P besteht und wie jener auch noch etwas Phosphorchlorid enthält. — Bei *Arsenrichlorid* erhält man nahezu quantitativ reines As. — *Antimonpentachlorid* lieferte in der umgekehrten Flamme ein grauschwarzes lockeres Pulver, das zu 93% aus schwarzem Sb, zu 7% aus Antimontrichlorid besteht. — *Vanadintetrachlorid* ergibt ein violettes, außerordentlich voluminöses Pulver von der Farbe des Vanadintrichlorids; nach der Analyse liegt ein Gemisch aus 80% Di- u. 20% Trichlorid vor. Wahrscheinlich geht die Rk. primär bis zum Dichlorid, doch bildet sich in einer kälteren Zone der Flamme Tri-, bezw. Tetrachlorid zurück, welches letzteres mit Dichlorid unter B. von Trichlorid reagiert. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil des Originals verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1036—49. 25/4. [14/3.]*) Berlin. Chem. Inst. d. Univ. JOST.

W. Schlett, *Über die Änderung der Dichte und spezifischen Wärme bei Metallen.* Die Arbeit von CHAPPELL und LEWIN (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 271; C. 1913. II. 461) veranlaßten den Vf., seine Zahlen über die *spezifische Wärme* u. die *Dichte von Platin und Nickel* (Ann. der Physik [4] 26. 201; C. 1908. II. 150) von neuem mitzuteilen. Sie geben einwandfrei die Bestätigung der Regel: wenn bei Modifikationen desselben Elementes die D. zunimmt, nimmt die spezifische Wärme ab und umgekehrt. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 151. 6/2.)

GROSCHUFF.

dürfte nach den Resultaten des Vfs. nicht die genannte Verb. gewesen sein. — Seinen Eigenschaften nach ist das reine Tetramethylallen eine Verb. mit völlig analogen Eigenschaften der mono-, di- und trisubstituierten Allene, wie sie von LEBEDEW (vgl. S. 1402) genauer untersucht wurden. Seine leicht vor sich gehende Polymerisation kann nur durch das von LEBEDEW gegebene Schema erklärt werden.



Dimethylisobutylcarbinol (I.), aus Isobutylbromid, Mg u. Aceton nach GRIGNARD (Ausbeute 30–35%) oder aus Jodmethyl, Mg und Isovaleriansäureäthylester (Ausbeute 77–80%); Kp.₇₅₁ 133°. — *Dimethylisopropyläthylen* (II.), aus Dimethylisobutylcarbinol und wasserfreier Oxalsäure bei 120–125°; Kp.₇₆₀ 82–83°; D.₄ 0,7139; D.₂₂ 0,6958; n_D²² = 1,40165; Ausbeute 80–83%. Als Nebenprod. wurde der saure Oxalsäureester erhalten, der wohl als Zwischenprod. zu betrachten ist. — *Dibrom-2,3-dimethyl-2,4-pentan* (III), C₇H₁₄Br₂, aus Dimethylisopropyläthylen (II.) mit Brom in Äth. Lsg. unter starker Kühlung; Kp.₁₇ 88°; Kp.₂₃ 97°; Kp.₃₃ 105°; farblose Fl.; D.₄ 1,5675; D._{22,5} 1,5431; n_D^{22,5} = 1,50920; gibt beim Erhitzen mit PbO und W. auf 145–150° 6 Stdn. lang nach ELTEKOW *Isobutyron* (IV.); Kp.₇₅₀ 112–126°; *Semicarbazon*, C₈H₁₇N₃O; F. 136–137°; Krystalle aus Bzl.-Lg. — Das *Dibrom-2,3-dimethyl-2,4-pentan* kann auch durch Bromierung des obigen Dimethylisobutylcarbinols in der Kälte erhalten werden, jedoch mit schlechterer Ausbeute. — Als Nebenprod. bei der ersten Bromierung entsteht *Tribromheptan*, C₇H₁₃Br₃ (V.); bei der zweiten Bromierung entsteht als Nebenprod. *Monobromheptan*, C₇H₁₅Br (VI.), Kp.₁₅₀ 85°; D.₄ 1,1677; D.₂₅ 1,1415; n_D²⁵ = 1,44831; gibt beim Stehen mit W. *Dimethylisobutylcarbinol*.

Brom-3-dimethyl-2,4-penten-2, $C_7H_{14}Br$ (VII.), aus Dibrom-2,3-dimethyl-2,4-pentan mit KOH in Methylalkohol bei 120° Badtemp.; Kp_{100} 90—91°; D_4 1,1915; $D_{21.8}$ 1,1681; $n_D^{21.8} = 1,46823$; Ausbeute 60—64%; bei der Anwendung von wss. KOH bei 145° 1 Stde. lang entsteht dagegen *Diisopropylketon*, $Kp.$ 122—124°. — *Tetramethylallen*, C_7H_{12} (VIII.), aus obigem Brom-3-dimethyl-2,4-penten-2 mit alkoh. KOH in Ggw. von festem KOH bei 130° im Autoklaven 35—40 Min. lang; Kp_{789} 85,5 bis $87,5^\circ$; D_4 0,7343; D_{23} 0,7149; $n_D^{23} = 1,42473$; Ausbeute 30—35%; als Nebenprod. entsteht in größerer oder geringerer Menge stets ein *Äthyläther*, $C_6H_{12}O$ (IV.), Kp_{100} 86°; D_4 0,8214; $D_{17.4}$ 0,8060; $n_D^{17.4} = 1,42412$. — *Symm. Tetramethylpropan*, C_7H_{16} , aus Tetramethylallen und Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz; Kp_{789} 83,5—84,5°; D_4 0,6978; D_{20} 0,6811; $n_D^{20} = 1,38271$.

Die nach LEBEDEV ausgeführte Unters. der Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation des Tetramethylallens führte zur Bestätigung des schon von LEBEDEV aufgestellten Satzes, daß bei homologen Reihen mit der Massevergrößerung der Substituenten die Polymerisationsgeschwindigkeit wächst, wenn die Rkk. bei entsprechenden Temp. ausgeführt werden. — Die Polymerisation wurde bei 150° u. 175° durchgeführt, wobei im ersten Falle 41,4% in 143 Stdn. polymerisiert sind, im zweiten Falle 13% in 20 Stdn. Aus dem Rohprod. wurde zuerst das unveränderte Monomere abdestilliert u. darauf das Dimere, während das polymere Prod. als vasinartige M. hinterblieb. Das Dimere ist *Tetramethyl-1,1,2,2-diisopropenyl-3,4-cyclobutan*, $C_{14}H_{24}$ (X.), Kp_{20} 86—88°; D_4 0,8563; $D_{15.6}$ 0,8457; $n_D^{15.6} = 1,49535$; gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *Aceton*, u. bei weiterer Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 *Tetramethylbernsteinsäure* und ein Keton *Tetramethyl-1,1,2,2-isopropenyl-3-cyclobutanon* (XI.), Kp_{20} 104—105°; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{21}N_3O$, F. 229—230° unter Zers. — *Tetramethyl-1,1,2,2-diisopropyl-3,4-cyclobutan*, $C_{14}H_{28}$ (XII.), aus Tetramethyl-1,1,2,2-diisopropenyl-3,4-cyclobutan mit Wasserstoff unter Druck nach IPATJEW in alkoh. Lsg. in Ggw. von $PdCl_2$; Kp_{27} 106—107°; D_4 0,8181; D_{17} 0,8035; $n_D^{17} = 1,44580$. — Bei der Wärmepolymerisation des Tetramethylallens findet zugleich eine Isomerisation statt, da der zurückgewonnene, nichtpolymerisierte Anteil verändert ist; durch einmal wiederholte Erwärmung desselben auf 150° 5 Tage lang konnte ein Prod. vom Kp_{789} 91—93° isoliert werden, D_4 0,7471, $D_{16.5}$ 0,7359, $n_D^{16.5} = 1,43804$, das Vf. für *Dimethyl-1,1-isopren* (XIII.) hält; derselbe KW-stoff wurde auch synthetisch nach FELLEBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3578; C. 1904. II. 1376) erhalten, wobei jedoch die Abspaltung von W. aus dem tertiären Alkohol einfach durch Dest. mit einem Dephlegmator durchgeführt wurde; Kp_{789} 93°; D_4 0,7515; D_{23} 0,7343; $n_D^{23} = 1,43904$. — Das Dimethyl-1,1-isopren gibt bei der Polymerisation ein Dimeres: *Tetramethyl-3,3,5,5-dipenten* (XIV.), Kp_{20} 122 bis 123° , D_4 0,8799, D_{17} 0,8696, $n_D^{17} = 1,48767$, und ein gelatinöses *Polymere*, aus einer l. und einer nichtlöslichen Form bestehend. Ein Vers., Tetramethylallen durch Erhitzen mit Na oder K zu polymerisieren, verlief nicht in gewünschtem Sinne; durch Erhitzen auf 125° 10 Stdn. lang war ein Teil verändert, der Rest war zu *Dimethylisopren* isomerisiert; im übrigen wurden harzige Prodd., eine zähe M. (Natriumkautschuk?) und ein Kaliumderivat einer Acetylenverb. erhalten. Aus letzterer konnte nach Behandlung mit CO_2 eine Acetylen-carbonsäure erhalten werden: *Verbindung* $Ca \cdot C_8H_{10}O_2$ (XV.).

Als Vergleichsobjekt wurde vom Vf. außerdem das Diäthylallen untersucht. *Triäthylcarbinol*, $Kp.$ 140—143°; Ausbeute 80,3%. — *Dibrom-3,4-äthyl-3-pentan* (XVI.), aus Triäthylcarbinol mit Brom bei 80—85°; Kp_{31} 98—99°; D_4 1,5489; $D_{23.7}$ 1,5211; $n_D^{23.7} = 1,50957$. — *Verbindung* $C_7H_{12}Br$ (XVII.), aus dem Bromid XVI. mit KOH in Methylalkohol bei 120° ; Kp_{100} 94°; D_4 1,1912; $D_{22.5}$ 1,1661; $n_D^{22.5} = 1,46980$; Ausbeute 65%. — *Diäthylallen* (XVIII.), aus dem Bromid XVII. mit KOH in A. bei 130° im Autoklaven; Kp_{97} 754°; D_4 0,7560; $D_{23.6}$ 0,7355;

$n_D^{23,0} = 1,43683$. In Ggw. von metallischem Natrium isomerisiert sich Diäthylallen äußerst leicht in die *Acetylenverbindung* (XIX.) u. beim Erwärmen in *Methyl-1-äthyl-2-butadien* (XX.).

Aus dem Wärmepolymerisationsprod. konnte hauptsächlich das Dimere isoliert werden: *Verbindung* (XXI.), Kp_{10} 102–104°; $D_{16,5}^{16,5}$ 0,8569; $n_D^{16,5} = 1,48643$; gibt bei der Oxydation mit verd. $KMnO_4$ -Lsg. *Diäthylketon* und *Bernsteinsäure*; neben dem Dimeren sind in den höheren Fraktionen wohl *Trimere* enthalten, u. das unveränderte Monomere war teilweise isomerisiert in *Methyläthylbutadien* (XXII.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1940–74. 30/12. 1913. Petersburg. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

A. Arbusow, *Bezüglich der Mitteilung von W. Tschelinzew: Über das Dibromid des Äthers und das Perbromid von Schützenberger*. In der Polemik mit TSCHELINZEW (vgl. S. 622 und 1823) bleibt Vf. bei seinen früheren Behauptungen (C. 1913. II. 1376). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1674–75. 16/10. 1913.) FRÖHLICH.

W. Tschelinzew, *Über die Produkte der Einwirkung von Brom auf Äther — die Verbindung von Schützenberger, Macintosh und Tschelinzew*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt die Einwände von ARBUSOW zurecht und bleibt bei seinen früheren Anschauungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1845–60. 20/11. 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Charles H. Hecker, *Über einige neue Alkylhydroxylamine*. Bisher sind nur ein α -Monoalkylhydroxylamin u. je zwei α, β -Dialkylhydroxylamine mit zwei gleichen und zwei ungleichen Alkylgruppen bekannt. Vf. beschreibt zwei neue α -Monoalkylhydroxylamine, sechs neue Dialkylhydroxylamine und die zum Teil gleichfalls noch unbekanntes Zwischenprodd. Vier dieser Dialkylhydroxylamine sind untereinander und mit dem von BEWARD (Journ. f. prakt. Ch. [2] 63. 94. 193) dargestellten β, β -Äthylpropylhydroxylamin isomer. Es soll versucht werden, auch noch das sechste Isomere (das β -Äthyl- β -isopropylhydroxylamin) darzustellen, um deren elektrische Leitfähigkeit in wss. Lsg. zu bestimmen.

Bei der Darst. der α, β -Dialkylhydroxylamine wurde einem Vorschlage von L. W. JONES (Amer. Chem. Journ. 38. 253; C. 1907. II. 1601) entsprechend der folgenden Weise verfahren: Eine alkoh. Lsg. von Hydroxyurethan, vermischt mit der berechneten Menge Alkylhaloid wird mit der berechneten Menge alkoh. KOH behandelt. Dabei entsteht ein Gemisch aus den Mono- u. Dialkylestern der Carbäthoxyhydroxamsäure. Die B. des gleichfalls zu erwartenden O-Esters $C_2H_5O \cdot C(OR) : NOR$ wurde in keinem Falle beobachtet. Das Estergemisch wird durch Schütteln der äth. Lsg. mit verd. Alkali getrennt. Dabei geht das Monoalkylderivat als Salz in Lsg., während das nicht saure Dialkylderivat im Ä. gelöst bleibt. Aus dem Alkalisalz wird der freie Monoalkylester leicht durch verd. S. erhalten. Er wird nach der Extraktion mit Ä. durch fraktionierte Dest. gereinigt. Um ein gemischtes α, β -Dialkylhydroxylamin darzustellen, behandelt man ein Gemisch äquimolekularer Mengen Monoalkylcarbäthoxyhydroxamsäureester und Alkylhaloid mit der berechneten Menge $NaOC_2H_5$ in Ä. Der mit Ä. extrahierte Dialkylester wird zur Entfernung von unverändertem Monoalkylester mit verd. Alkali geschüttelt, dann getrocknet u. fraktioniert. Die Ester wurden durch 15–60 Stdn. langes Erhitzen mit viel überschüssiger KOH im Rohr auf Temp. zwischen 100 u. 200° verseift. Aus dem Verseifungsprod. wurde das Hydroxylaminderivat in verd. HCl dest., das Hydrochlorid durch Krystallisation gereinigt und durch KOH wieder in die freie Base übergeführt.

Experimentelles. *Carbäthoxyhydroxamsäure* (JONES, Amer. Chem. Journ. 20. 41) wurde in der oben angegebenen Weise mit C_2H_5J und KOH in Mono- und

Diester übergeführt. Bei der fraktionierten Dest. des neutralen Estergemisches erhält man eine Fraktion Kp_{70} 107—112° und eine zweite Fraktion Kp_{70} 129—133°. Die höher sd. Fraktion ist α -Monoäthylcarbäthoxyhydroxamsäureester, $C_6H_{11}O_3N$, Kp_{760} 195—196° (JONES, l. c.). Die niedriger sd. Fraktion ist identisch mit dem Ester, der durch Einw. von C_2H_5J und $NaOC_2H_5$ auf dem Monoäthylester entsteht, und stellt demnach den α -Diäthylcarbäthoxyhydroxamsäureester, $C_7H_{15}O_3N = OC(OC_2H_5)[N(C_2H_5)(OC_2H_5)]$ dar. Farbloses Öl von unangenehmem, an Isonitril erinnerndem Geruch, Kp_{13} 72—74°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Farbrk. und reduziert ammoniakal. Silberlsg. nicht. Geht bei 30-stdg. Erhitzen mit wss. KOH im Rohr auf 100° in die von LOSSEN (LIEBIGS Ann. 252. 234) beschriebene Verb. über, deren Konstitution zweifelhaft ist.

α -Äthyl- β -propylcarbäthoxyhydroxamsäureester, $C_8H_{17}O_3N = OC(OC_2H_5)[N(C_2H_5)(OC_2H_5)]$. B. durch Einw. von n. Propyljodid u. $NaOC_2H_5$ auf α -Carbäthoxyhydroxamsäureester. Ausbeute 71% der Theorie. Farbloses Öl von nicotinartigem Geruch, Kp_{740} 189°, l. in W., A., Ä. Gibt mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion, reduziert ammoniakal. Silberlsg. nicht. Geht bei 24-stdg. Erhitzen mit wss. KOH im Rohr auf ca. 120° in α -Äthyl- β -propylhydroxylamin, $HN(C_2H_5)(OC_2H_5)$, über. Klare, farblose Fl. von scharf ammoniakal. Geruch und bitterlich-süßem Geschmack, $Kp.$ 83,8 bis 84°, wl. in W., in jedem Verhältnis mischbar mit A. D_{25}^{25} 0,8033, Brechungsindex bei 25° 1,39426. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen, FEHLINGSche Lsg. langsam in der Wärme. Gibt mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion. Hydrochlorid, große Platten, F. 72,5—73°, ll. in A., Chlf., Toluol, swl. in CS_2 , unl. in Ä. Pt-Salz, $C_{10}H_{18}O_3N_2Cl_6Pt$, glänzende, dunkelgelbe Krystalle, F. 150,2°. — α -Äthyl- β -isopropylcarbäthoxyhydroxamsäureester, $C_8H_{11}O_3N$. B. analog der n. Propylverb. Farbloses Öl, Kp_{14-15} 84—87°, Kp_{748} 182°, riecht stark pastinakartig. Die wss. Lsg. reduziert ammoniakal. Silberlsg. nicht u. gibt mit $FeCl_3$ keine Farbreaktion. — α -Äthyl- β -isopropylhydroxylamin, $HN(C_2H_5)(OC_2H_5)$, farblose Fl., die wie Äthylamin riecht, $Kp.$ 78°, D_{25}^{25} 0,8132, l. in viel W. Die wss. Lsg. reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte nicht, schnell in der Wärme, FEHLINGSche Lsg. weder in der Kälte, noch in der Wärme. Pt-Salz, $C_{10}H_{18}O_3N_2Cl_6Pt$, citronengelbe Kryställchen, die sich ohne zu schm. zers. — α -Propylcarbäthoxyhydroxamsäureester, $C_6H_{13}O_3N = OC(OC_2H_5)[N(OC_2H_5)]$, entsteht bei Einw. von n. Propyljodid auf das K-Salz des Hydroxyurethans. Ausbeute 36,3% der Theorie. Farbloses Öl, von schwachem, angenehmem Geruch, Kp_{15} 109—111°, Kp_{760} 200 bis 210° unter geringer Zers., in jedem Verhältnis l. in A., Ä., unl. in W. Geht bei 12-stdg. Erhitzen mit wss. KOH im Rohr auf 100° in α -Propylhydroxylamin, $HNH(OC_2H_5)$, über. Farblose Fl. von süßlich ammoniakal. Geruch, $Kp.$ 86,6—87°, D_{25}^{25} 0,8687. Die wss. Lsg. reduziert in der Kälte schnell ammoniakal. Silberlsg., sowie FEHLINGSche Lsg. Hydrochlorid, lange, dünne Platten, F. 140—141°, sl. in W., A., unl. in Ä.; ist nicht zerfließend. Pt-Salz, $C_6H_{30}O_3N_2Cl_6Pt$, hellgelbe Krystalle. — Neben dem Monoester erhält man den *Dipropylcarbäthoxyhydroxamsäureester*, $C_8H_{17}O_3N$, in einer Ausbeute von 8,5% der Theorie. Farbloses, wie geröstete Kastanien riechendes Öl, Kp_{30} 107,5—108°, unl. in W. — Durch Einw. von C_2H_5J auf den α -Propylcarbäthoxyhydroxamsäureester erhält man den α -Propyl- β -äthylcarbäthoxyhydroxamsäureester, $C_8H_{17}O_3N = OC(OC_2H_5)[N(C_2H_5)(OC_2H_5)]$, farbloses Öl, das wie der α,β -Diäthylester riecht. Kp_{750} 191° ohne Zers., Kp_{30} 92,5°, ll. in A., Ä., unl. in W. Geht bei 24-stdg. Erhitzen mit KOH im Rohr auf 130° in α -Propyl- β -äthylhydroxylamin, $HN(C_2H_5)(OC_2H_5)$, über. Farblose Fl., mäßig l. in W., reduziert ammoniakal. Silberlsg. langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen, FEHLINGSche Lsg. weder in der Kälte, noch in der Wärme. Ist leicht flüchtig. Hydrochlorid, große, glänzende, wie Benzoesäure aussehende Krystalle (aus Chlf.), $Kp.$ 96,2° ohne Zers., ll. in h., wl. in k. Chlf. Zerfließt sehr leicht.

Pt-Salz, kleine, hellgelbe Krystalle, die sich beim Schmelzen zers. — Aus dem Di-propylester erhält man bei 40-stdg. Erhitzen mit KOH im Rohr α -Dipropylhydroxylamin, Ausbeute 77% der Theorie. Farblose Fl., Kp. 85—86°, D.²⁵₂₅ 0,8141. Ist etwas l. in W., reduziert ammoniakal. Silberlag. sofort in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. auch beim Kochen nicht. Hydrochlorid (aus absol. A. durch Ä. gefällt), F. 146,6°, all. in W., aber nicht zerfließend. Pt-Salz, C₁₄H₃₂O₂N₂Cl₂Pt, dunkelgelbe Krystalle. — α -Isopropylcarbäthoxyhydroxamsäureester, C₆H₁₃O₂N = OC(OC₂H₅)₂[NH(OC₂H₅)], B. entsprechend dem n-Propylester. Farbloses Öl, Kp.₁₃ 102—103°, wl. in W., reduziert ammoniakal. Silberlag. nicht. Ist im Gegensatz zu den anderen Alkylestern praktisch geruchlos. Geht bei 24-stdg. Erhitzen mit KOH in α -Isopropylhydroxylamin, HNH(OC₂H₅), über. Unangenehm stechend riechende Fl., Kp. 72,2° (unkorr.), D.²⁵₂₅ 0,8459. Die wss. Lsg. reduziert ammoniakal. Silberlag. u. FEHLINGSche Lsg. Hydrochlorid, weiße Platten, F. 84,8°, sehr leicht zerfließend, l. in W., A., unl. in Ä. Die wss. Lsg. reduziert in der Kälte leicht ammoniakal. Silberlag., sowie FEHLINGSche Lsg. — α , β -Diisopropylcarbäthoxyhydroxamsäureester, C₉H₁₉O₃N, Ausbeute 8,5% der Theorie. Angenehm, ähnlich wie Phenyllessigester riechendes Öl, Kp.₁₃ 101—101,5°, wl. in W. Die wss. Lsg. reagiert weder mit FeCl₃, noch mit ammoniakal. Silberlag. oder FEHLINGScher Lsg. — α -Isopropyl- β -äthylcarbäthoxyhydroxamsäureester, C₈H₁₇O₃N = OC(OC₂H₅)[N(C₂H₅)(OC₂H₅)]. B. durch Einw. von C₂H₅J auf α -Isopropylcarbäthoxyhydroxamsäureester, Ausbeute 62,5% der Theorie. Öl von beißendem, an Phosgen erinnerndem Geruch, Kp.₇₄₈ 181—182°, l. in W., A., Ä., reagiert weder mit FeCl₃, noch mit ammoniakal. Silberlag. oder FEHLINGScher Lsg. Geht beim Erhitzen mit KOH im Rohr in α -Isopropyl- β -äthylhydroxylamin, über. Farblose, ammoniakal. riechende Fl., Kp. 82°, D.²⁵₂₅ 0,8730, wl. in W., reduziert ammoniakal. Silberlag. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen. Pt-Salz, C₁₀H₂₀O₂N₂Cl₂Pt, hellgelbes Krystallpulver. — Aus dem Diisopropylester entsteht bei 36-stdg. Erhitzen mit KOH im Rohr auf 120° α -Diisopropylhydroxylamin, HN(C₂H₅)(OC₂H₅). Farblose, ammoniakalisch, etwas isonitrilartig riechende Fl., Kp. 76,6—77°, D.²⁵₂₅ 0,8525, ll. in W., reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, ammoniakal. Silberlag. leicht in der Kälte. Hydrochlorid (aus A.), F. 74,8°.

Die D.D. der Dialkylderivate des Hydroxylamins sind niedriger als die D.D. der Monoalkylderivate. Alle Derivate sind spezifisch leichter als W., alle sieden zwischen 70—90°. Die Monoalkylhydroxylamine und die zwei gleiche Gruppen enthaltenden Dialkyhydroxylamine sind in W. l., die gemischten Dialkyhydroxylamine erfordern zur Lsg. eine große Menge W. Die wss. Lsgg. der α -Monoalkylhydroxylamine sind starke Reduktionsmittel. Die zweite Alkylgruppe verringert die reduzierende Kraft. (Amer. Chem. Journ. 50. 444—66. Dez. [1/6.] 1913. Univ. of Cincinnati.)

ALEXANDER.

Cecil Reginald Crymble, *Die Absorptionsspektren einiger Quecksilberverbindungen.* (Vgl. auch LEY, FISCHER, Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 329; C. 1913. II. 1369.) Die Absorption von Quecksilberverb. ändert sich mit der Natur der mit dem Hg verbundenen Gruppe, u. zwar wächst sie in der Reihe: (CN)₂, Hg⁺, Cl₂, (C₂H₃O₂)₂, (C₃H₅O₂)₂, Hg₂⁺⁺, Br₂, (NO₂)₂, J₂, wobei es jedoch nicht auf diese Gruppen allein ankommt, sondern auch auf ein Zusammenwirken derselben mit dem Hg; so kann die starke Absorption des HgJ₂ nicht durch die Annäherung der beiden J erklärt werden, da MgBr₂ u. BaJ₂ nicht anders absorbieren als äquivalente Mengen NaBr oder KJ, man kann vielmehr die Metalldihalogenide in zwei Gruppen einteilen, deren erste die Salze enthält, deren Zentralatom wie Ba und Mg keinen Einfluß auf die Absorption der Halogene hat, während in der zweiten die Absorption größer ist als die additive Wrkg. der Bestandteile. Fügt man zu $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. HgCl₂, HCl, so wächst die Absorption, bis bei äquimolekularen Mengen ein Maxi-

ll. in organischen Fl., $[\alpha]_D^{20} = -33,38^\circ$ ($c = 1,049$ in Methylalkohol), liegt ebenfalls in Verb. mit AgJ vor, aus der es durch sd. W. gewonnen wird. — *Benzalmanose*, $C_{13}H_{16}O_6$ (IV.), aus Benzaldehydglucosaminhydrochlorid in wenig k. W. und 2,5 Mol. $NaNO_2$ in 2 Std., weißer, amorpher, fester Stoff, F. 144–145°, unl. in k. W., wl. in Aceton, ll. in A., läßt sich nicht umkrystallisieren, $[\alpha]_D^{20} = -22,43^\circ$ ($c = 1,3150$ in Aceton); wird bei 60° durch 0,5%ig., wss.-alkoh. HCl zu *d*-Mannose hydrolysiert, die als Anilid und Methylmannosid identifiziert wurde. (Journ. Chem. Soc. London 105. 698–710. März. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

A. Fernbach und M. Schoen, *Über einige Zersetzungsprodukte der Glucose in alkalischer Flüssigkeit* (vgl. S. 484). Wird eine 5%ig. Glucoselsg., welche 2% Soda enthält, unter gewöhnlichem Druck, im Vakuum oder im H-Strom auf 50° erhitzt, so tritt Zers. der Glucose unter B. von *Essigsäure* und *Methylglyoxal* (Brenztraubensäurealdehyd) ein. Bei 100° in Ggw. von 5% Soda gehen etwa 6% der Glucose in Essigsäure über. Die B. der Essigsäure erklären Vf. durch die Annahme, daß sich das Methylglyoxal zu Brenztraubensäure oxydiert, welche darauf in Acetaldehyd und CO_2 zerfällt, worauf sich der Acetaldehyd in Essigsäure umwandelt. Eine Isolierung von Acetaldehyd gelang freilich nicht. — Milchsäure bildet sich unter den obigen Versuchsbedingungen nicht. Andererseits entsteht unter den genannten Bedingungen aus Milchsäure keine Essigsäure, wohl aber aus Brenztraubensäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 976–78. [30/3.*]) DÜSTERBEIN.

A. Thiel und R. Strohecker, *Die Dynamik der Zeitreaktion zwischen wässriger Kohlensäure und Basen*. Um der Beobachtung, daß die langsame Neutralisation wss. CO_2 mit starken Basen wesentlich rascher erfolgt als mit schwachen bei gleicher Konzentration, Rechnung zu tragen, machen Vf. die Annahme einer irreversiblen, bimolekularen Rk. zwischen Kohlensäureanhydrid und Base im Sinne des Schemas: $CO_2 + OH' \rightarrow HCO_3'$. Es war zu ermitteln, in welcher Weise die in jedem Augenblick verbrauchte Menge CO_2 und Base mit der Konzentration dieser Reagenzien zusammenhängt; hierbei genügt es, die zeitliche Veränderung der OH' -Konzentration messend zu verfolgen. Wegen des raschen Verlaufes der Rk. benutzte man das Verf. der coloroskopischen Best. der Säurestufe. Dieses beruht auf der Vergleichung des Farbtones einer mit Hilfe eines geeigneten Indicators angefärbten Versuchslsg. mit einer Farbskala, die man durch Anfärbung von Standardlsgg. bekannter, in zweckmäßiger Weise abgestufter H-Konzentration erhält.

Vermischt man CO_2 - und Basenlsg., so reagiert die Mischung anfangs am stärksten alkal., nimmt dann an Alkalität ab, wird neutral und schließlich eventuell sogar zunehmend sauer. Sie durchläuft also eine größere Anzahl von Säurestufen, von tieferen beginnend und zu höheren fortschreitend. Es werden mithin, wenn man mehrere identisch zusammengesetzte Mischungen ansetzt und jede mit einem anderen Indicator färbt, zuerst die Indicatoren mit tiefem Umschlagsniveau umschlagen und weiter immer zunächst diejenigen, deren Umschlagsniveau die nächsthöhere Lage hat. — Zur Ausführung der Messung goß man zu einer bestimmten Menge titrierter Lauge rasch die ebenfalls titrierte Kohlensäurelsg. und bestimmte die Zeit, die bis zur Erreichung einer geeigneten Säurestufe verging. Als Indicator wurde das vortrefflich brauchbare α -Naphtholphthalein verwendet. Wegen der Schwierigkeit, die völlige Identität zweier Lsgg. festzustellen, bestimmte man mit Hilfe zweier Stoppuhren die Zeit, zu der die Versuchslsg. die Farbe der Vergleichslsg. eben noch nicht erreicht und eben ein wenig überschritten hatte. Das

Mittel aus den stets nur wenig differierenden Zeiten war die gesuchte. Als Vergleichslsgg. wurden $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Mischungen bekannter Stufe benutzt.

Bei der zuerst angewandten Temp. von 14° verläuft die Rk. so schnell, daß die Meßfehler nicht unbedeutend sind. Die Mehrzahl der Verss. wurde daher bei 4° angestellt; bei dieser Temp. ist die Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner. Sämtliche Ergebnisse der Verss., die mit NaOH , KOH , bezw. *Tetraäthylammoniumhydroxyd* ausgeführt wurden, sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt. Aus dieser geht zunächst hervor, daß durch die Art des Reaktionsverlaufes das (für CO_2) unimolekulare Reaktionsschema ausgeschlossen wird; dieses müßte erfüllt sein, wenn die Rk. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ das Tempo angäbe. Vf. kleiden das Ergebnis ihrer Verss. in die Gleichung:
$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot (a-x) \cdot (b-x)}{(c+x)}$$
, worin x die Konzentration des umgesetzten CO_2 , a die Anfangskonzentration von CO_2 , b diejenige des OH' und c die des HCO_3' bedeutet. D. h.: die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einw. von Basen auf CO_2 in wss. Lsg. ist proportional den Konzentrationen von CO_2 und Hydroxylion, umgekehrt proportional der Konzentration des vorhandenen Dicarbonations. Der Proportionalitätsfaktor beträgt bei 4° rund 0,38. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1061—68. 25/4. [14/3.] Marburg. Abt. f. physik. Chemie beim Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Francis G. Benedict, *Notiz über die Umwandlung von Kreatin in Kreatinin*. Die vom Vf. und MYERS (Amer. Journ. Physiol. 18. 397; C. 1908. I. 1335) gemeinsam veröffentlichte Autoklavmethode stammt von MYERS. (Journ. of Biol. Chem. 17. 363. April.) HENLE.

John David Mc Beath Ross, *Die Geschwindigkeit der Umwandlung des Ammoniumcyanats in absolutem Alkohol*. Die Ausdehnung der Verss. von WALKER und KAY (Journ. Chem. Soc. London 71. 489; C. 97. II. 9) auf Lsgg. in 90—100%ig. A. ergibt, daß $k p^2$ in diesen Lsgg. in verstärktem Maße mit der Konzentration des A. wächst, so daß die Interpretation von E. E. WALKER (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 87. 539; C. 1913. I. 896) nicht richtig sein kann. Die Umwandlung des *Ammoniumcyanats* wird durch A. beschleunigt, gleichgültig, ob man das ionisierte oder undissoziierte Salz als aktiven Stoff ansieht; im letzteren Falle ist die Wrkg. erheblich geringer. (Journ. Chem. Soc. London 105. 690—97. März. Edinburgh. Univ.) FRANZ.

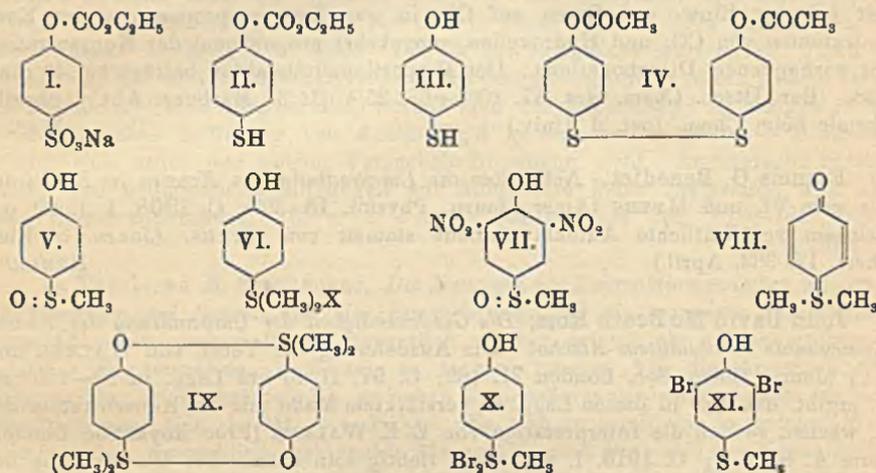
Alfred Holt und Norman Murray Bell, *Das System m-Xylol-Äthylalkohol-Wasser*. Durch Ermittlung derjenigen Menge W., die zu Gemischen von A. und m-Xylol bei verschiedenen Tempp. noch hinzugesetzt werden kann, ohne daß das Gemisch in zwei Schichten zerfällt, wurden Isothermen erhalten, welche bis zu 70 Mol.-% A. durch die Gleichung: $\% \text{ A.} / \sqrt[1,8]{\% \text{ W.}} = K_t$, wenn $K_t = 14,28 - 0,085 t$, und bei größerem Gehalt an A. durch:

$$\% \text{ A.} \cdot \sqrt[1,4]{\% \text{ m-Xylol}} = K'_t$$

wenn $K'_t = 314 + 4,40 t$, wiedergegeben werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 633—39. März. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab. f. Phys. u. Elektrochem.) FRANZ.

Th. Zincke und C. Ebel, *Über 1-Phenol-4-mercaptan*. Zur Darst. dieses Mercaptans (III.) führt man das 1-carbäthoxyphenol-4-sulfosaure Natrium (I.) in das Sulfochlorid über, reduziert dieses zum Carbäthoxymercaptan (II.) und verseift

letzteres mit Alkali. Die Abspaltung der Carbäthoxygruppe durch HCl gelang nicht. Das wie üblich aus dem Mercaptan darzustellende Phenolmethylsulfid kann bei niedriger Temp., ohne daß Substitution eintritt, in ein Perbromid (X.) übergeführt werden, welches aber wenig beständig ist. Bei gewöhnlicher Temp. und ausreichend Brom entsteht ein Dibromderivat (XI.). Dieses, sowie das aus dem Methylsulfid mit Salpetersäure sich bildende *2,6-Dinitrophenol-4-methylsulfoxyd* (VII.), ist mit der betreffenden von ZINCKE u. GLAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3043. 3049; C. 1907. II. 808) dargestellten Verb. identisch. Eine Anhydroverb. wie das Dibromderivat (ZINCKE, GLAHN) bildet die Phenolmethylsulfoniumverb. (vgl. VI.) nicht. Wird das Sulfoniumjodid (vgl. VI.) mit HNO_3 erhitzt, so geht es in die von ZINCKE und GLAHN beschriebene, als *2,6-Dinitro-1,4-dimethylthioniumchinon* (VIII.) ausgedrückte Verb. über. Neuere Verss. mit dem entsprechenden o-Derivat sprechen dafür, daß die Verb. bimolekular ist, wonach ihr wohl Formel IX. zukommen dürfte.



Experimenteller Teil. *1-Carbäthoxyphenol-4-sulfoaures Natrium*, $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{S}$ (I.); aus p-phenolsulfoaurem Na, gel. in $\frac{2}{1}$ -n. NaOH, u. Chlorkohlensäureäthylester; silberglänzende Blättchen (aus A.); sargähnliche Krystalle (aus Eg.); ll. in W.; geht mit PCl_5 über in *1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{ClS}$; Nadeln (aus Bzn.); Prismen von rhombischem Habitus (aus Eg.); F. 75° ; ll. in Ä. und Chlf.; wl. in A.; wird von verd. Sodalsg. erst in der Wärme zers. — *1-Carbäthoxyphenol-4-sulfanilid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS}$; rhombische Tafeln (aus A.); F. 102° ; zll. in Ä. und Eg.; geht beim Erhitzen mit $\frac{2}{1}$ -n. NaOH über in *1-Phenol-4-sulfanilid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}$; Nadeln (aus Bzl.); F. 141° ; ll. in A., wl. in Bzn.; das Diacetylderivat desselben bildet Nadeln (aus A.) vom F. $152\text{--}153^\circ$. — *1-Carbäthoxyphenol-4-mercaptan* (II.); entsteht beim Eintragen von 1-Carbäthoxyphenol-4-sulfochlorid und konz. HCl in A. u. Zinkstaub; fast farbloses Öl; mit Wasserdampf flüchtig; zers. sich beim Dest. unter vermindertem Druck; verursacht auf der Haut Entzündungen. — Benzoylverb., $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$; fast farblose, spießige Krystalle (aus Bzl.); F. $167\text{--}168^\circ$; ll. in A. und in Eg. — Aus dem Carbäthoxymercaptan wird beim Kochen mit $\frac{2}{1}$ -n. NaOH das *1,4-Phenolmercaptan (Monothiohydrochinon)*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{OS}$ (III.), erhalten; strahlig-krySTALLINISCHE M. von unangenehmem Geruch; F. $29\text{--}30^\circ$; Kp.₂₀ $144\text{--}146^\circ$; wirkt auf die Haut ätzend; konz. H_2SO_4 l. mit gelber Farbe, welche über Braun in Blaugrün übergeht; die alkoh. Lsg. wird durch Bleilsgg. rotbraun, durch Silbernitrat gelb, durch Quecksilberchlorid weiß gefällt. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}$;

Nadeln (aus Bzn.); F. 66—67°; ll. in A. und Eg. — *Diacetylverb. des Disulfids*, $C_{16}H_{14}O_2S_2$ (IV.); entsteht aus 1,4-Phenolmercaptan, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure; Nadelchen (aus Bzn.); F. 88—89°; ll. in A. und Eg. — *1-Phenol-4-methylsulfid*, C_7H_8OS ; aus dem Phenolmercaptan mit Dimethylsulfat; ll., silberglänzende Blättchen (aus Bzn.) von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch; F. 84—85°; greift die Haut an. — *Acetylverbindung*, $C_9H_{10}O_2S$; Nadeln (aus Bzn.); F. 43—44°; ll. in A. u. Eg. — *Methyläther (Anisylmethylsulfid)*, $C_8H_{10}OS$; aus dem Phenolmethylsulfid mit CH_3J und Na-Äthylat; schwach gelbliche, ll. Blättchen (aus verd. Methylalkohol); F. 25—26°. — *1-Phenol-4-methylsulfoxyd*, $C_7H_8O_2S$ (V.); aus der Acetylverb. mit $\frac{2}{1}$ -n. NaOH; Blättchen oder Nadeln (aus Toluol oder Bzl.); F. 90—91°; ll. in A., Ä. u. Eg. — *Acetylverb.*, $C_9H_{10}O_2S$; aus Acetyl-1-phenol-4-methylsulfid in Eg. mit Perhydrol unter Eiskühlung; perlmutterglänzende Blättchen (aus Bzn.); F. 97—98°; ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl. — *1-Phenol-4-methylsulfon*, $C_7H_8O_2S$; aus Acetyl-1-phenol-4-methylsulfid in Eg. mit Perhydrol auf dem Wasserbad; Nadeln oder Tafelchen (aus Bzl.); F. 93—94°; ll. in A. und Eg.; wl. in Bzn. — *1-Phenol-4-dimethylsulfoniumsalze* (VI.); das Jodid, $C_8H_{11}O_2S$, entsteht aus 1-Phenol-4-methylsulfid und CH_3J bei 100° nach 2 Stdn.; harte, spießige Krystalle (aus W. oder Eg.); schm. bei 123—124° unter Abspaltung von Jodmethyl; ll. in A. — *Chlorid*, $C_8H_{11}OClS$; anscheinend rhombische Krystalle (aus absol. A.); F. 159° unter Zers.; sl. in W. — *Platindoppelsalz*; orangegelbe Krystalle; F. 199°. — *Hydroxyd*, $C_6H_{12}O_2S$; Blättchen (aus A. + Ä.); F. 107°; sl. in W. — *1-Phenol-4-methylsulfid dibromid*, $C_7H_8OBr_2S$ (X.); aus 1-Phenol-4-methylsulfid, gel. in Chlf., mit Br in Chlf. bei -15 bis -20°; orangegelbe Krystalle; zerfließt an feuchter Luft unter HBr-Entw. u. teilweiser B. des Sulfoxyds (V.). — *1-Phenol-2,6-dibrom-4-methylsulfid* (XI.); aus 1-Phenol-4-methylsulfid in 10 Tln. Chlf. mit $2\frac{1}{2}$ Tln. Brom, gel. in 10 Tln. Chlf.; weiße Nadeln (aus PAe.); F. 47°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1100—8. 25/4. [21/3.] Chem. Inst. Marburg.) BLOCH.

W. Tschelinzew, *Untersuchungen über die höheren Valenzbetätigungen organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen. III. Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs in Alkoholen der aromatischen Reihe.* (Vgl. S. 622.) Anschließend an die früheren Unterss. wird Tatsachenmaterial mitgeteilt. Es kamen Verbb. verschiedener homologer Reihen in Anwendung, um den Einfluß bestimmter Gruppen auf die Bildungswärme, wie früher, festzustellen.

Mg	C_6H_5J	$C_6H_5CH_2OH$	W	$t_n - t_0$ ($+ \Delta_1 t - \Delta_1 t$)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
0,5773	7,0	2,60	746,5	0,290	-0,5	216,9	9,02
0,5772	6,4	2,60	746,7	0,287	-1,8	216,5	9,00
						im Mittel 9,01	
ROMgJ · $C_6H_5CH_2OH$ + $C_6H_5CH_2OH$.							
0,5773	7,0	2,60	749,6	0,240	-1,0	181,3	7,53
0,5772	6,4	2,60	749,8	0,239	-1,9	181,6	7,55
						im Mittel 7,54	
ROMgJ · $2C_6H_5CH_2OH$ + $C_6H_5CH_2OH$.							
0,5773	7,0	2,60	752,6	0,218	-1,5	165,9	6,90
0,5772	6,4	2,60	752,5	0,216	-2,3	164,6	6,84
						im Mittel 6,87	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Benzylalkohols* ist eine feste, klebrige M., die Komplexverbh. sind voluminös.

Mg	C ₃ H ₇ J	(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	W	$t_n - t_o$ (+ $\Delta_1 t - \Delta_2 t$)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
0,4049	5,5	3,12	746,7	0,169	+2,2	123,9	7,24
0,3973	5,0	3,05	743,6	0,173	+1,8	126,7	7,49
						im Mittel 7,37	
ROMgJ + (C ₆ H ₅) ₂ CHOH.							
ROMgJ · (C ₆ H ₅) ₂ CHOH + (C ₆ H ₅) ₂ CHOH.							
0,4049	5,5	3,12	754,6	0,179	+2,0	133,3	7,90
0,3973	5,0	3,05	747,0	0,175	+2,2	128,8	7,78
						im Mittel 7,84	
ROMgJ · 2(C ₆ H ₅) ₂ CHOH + (C ₆ H ₅) ₂ CHOH.							
0,4049	5,5	3,12	761,5	0,062	+2,4	44,8	2,63
0,3973	5,0	3,05	750,4	0,065	+2,0	46,9	2,83
						im Mittel 2,73	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Diphenylcarbinols* ist ein weißes Pulver; die Komplexe sind gelbe, kristallinische Massen.

Mg	C ₃ H ₇ J	(C ₆ H ₅) ₂ COH	W	$t_n - t_o$ (+ $\Delta_1 t - \Delta_2 t$)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
0,5990	6,0	6,49	743,5	—	—	0	0
0,5025	7,2	5,53	743,4	—	—	0	0
						im Mittel 0	
[ROMgJ + (C ₆ H ₅) ₂ COH] + (C ₆ H ₅) ₂ COH.							
0,5990	6,0	6,49	746,4	—	—	0	0
0,5025	7,2	5,53	746,2	—	—	0	0
						im Mittel 0	
[ROMgJ + 2(C ₆ H ₅) ₂ COH] + (C ₆ H ₅) ₂ COH.							
0,5990	6,0	6,49	749,2	—	—	0	0
0,5025	7,2	5,53	749,0	—	—	0	0
						im Mittel 0	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Triphenylcarbinols* ist eine voluminöse, gelbgrüne Masse.

Mg	C ₃ H ₇ J	(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)CHOH	W	$t_n - t_o$ (+ $\Delta_1 t - \Delta_2 t$)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
0,4022	5,4	2,05	744,1	0,169	+0,1	125,7	7,50
0,4053	6,0	2,06	744,2	0,170	+2,0	124,6	7,38
						im Mittel 7,44	
ROMgJ + (CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)CHOH.							
ROMgJ · (CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)CHOH + (CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)CHOH.							
0,4022	5,4	2,05	746,8	0,138	0	102,7	6,13
0,4053	6,0	2,06	746,9	0,143	+1,8	104,7	6,20
						im Mittel 6,16	

Mg	C_6H_7J	$(CH_3)(C_6H_5)CHOH$	W	$t_n - t_o$ ($+A_1t - A_2t$)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
		ROMgJ · 2(C ₆ H ₅)(C ₆ H ₅)CHOH + (C ₆ H ₅)(C ₆ H ₅)CHOH.					
0,4022	5,4	2,05	749,5	0,113	+0,6	83,8	5,00
0,4053	6,0	2,06	749,6	0,120	+3,1	87,2	5,16
						im Mittel 5,08	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Methylphenylcarbinols* ist ein krystallinisches Pulver; die Komplexe sind ll. in Bzl. mit gelber Farbe.

Mg	C_6H_7J	$C_6H_5(CH_2)_2CHOH$	W	$t_n - t_o$ ($+A_1t - A_2t$)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
		ROMgJ + C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ CHOH.					
0,5959	6,8	3,38	746,9	0,363	-1,2	272,7	10,99
0,4960	6,0	2,81	742,3	0,296	+0,7	218,8	10,59
						im Mittel 10,79	
		ROMgJ · C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ CHOH + C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ CHOH.					
0,5959	6,8	3,38	750,4	0,293	-0,8	220,9	8,90
0,4960	6,0	2,81	745,4	0,246	+0,1	183,1	8,86
						im Mittel 8,88	
		ROMgJ · 2C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ CHOH + C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ CHOH.					
0,5959	6,8	3,38	753,8	0,244	0	184,2	7,42
0,4960	6,0	2,81	748,5	0,204	+0,6	152,3	7,37
						im Mittel 7,40	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Phenylpropylalkohols* ist eine weiße, krystallinische M.; die Monoverb. ist l. in Bzl., die beiden anderen Komplexe sind feste, klebrige Massen.

Mg	C_6H_7J	Zimtalkohol	W	$t_n - t_o$ ($+A_1t - A_2t$)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
		ROMgJ + C ₆ H ₅ CH : CH · CH ₂ OH.					
0,5892	6,8	3,29	742,5	0,370	+2,0	272,5	11,10
0,6088	6,6	3,42	743,9	0,385	-1,0	287,7	11,34
						im Mittel 11,22	
		ROMgJ · C ₆ H ₅ CH : CH · CH ₂ OH + C ₆ H ₅ CH : CH · CH ₂ OH.					
0,5892	6,8	3,29	745,9	0,302	+3,4	221,8	9,04
0,6088	6,6	3,42	747,3	0,315	-2,6	239,0	9,46
						im Mittel 9,25	
		ROMgJ · 2C ₆ H ₅ CH : CH · CH ₂ OH + C ₆ H ₅ CH : CH · CH ₂ OH.					
0,5892	6,8	3,29	749,3	0,248	+0,1	183,6	7,48
0,6088	6,6	3,42	750,7	0,239	-4,5	184,1	7,26
						im Mittel 7,37	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Zimtalkohols* ist ein krystallinisches Pulver; die Monoverb. ist krystallinisch, die Diverb. ist eine voluminöse M., die Triverb. ist zäh.

Beim Vergleich der Tabellen ist zu ersehen, daß durch Einführung aromatischer Radikale die thermischen Effekte geringer werden und beim Triphenylcarbinol gleich 0 sind. Auch die Entfernung des aromatischen Radikals spielt eine

Rolle, der Grad der Sättigung spielt dagegen keine Rolle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1904—11. 30/12. 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

W. Tschelinzew, *Untersuchungen über die höheren Valenzbetätigungen organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen. IV. Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs in Alkoholen der Terpenreihe.* Anschließend an die vorstehenden Unterss. (vgl. vorsteh. Ref.) werden analoge Komplexe mit Alkoholen der Terpenreihe in bezug auf die Bildungswärme untersucht. Entgegen früheren Beobachtungen kommt es hier jedoch nur zur B. von Mono- und Diverbb.; die Ursache für das Ausbleiben der Triverbb. ist nicht aufgeklärt.

Mg	C ₉ H ₇ J	Menthol	W	t _n -t ₀ (+Δ ₁ t - Δ ₂ t)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
0,6000	6,1	3,93	754,6	0,248	0	187,1	7,48
0,6010	6,2	3,94	748,0	0,248	0	185,3	7,40
						im Mittel 7,44	
ROMgJ·C ₁₀ H ₁₉ OH + C ₁₀ H ₁₉ OH.							
—	—	—	758,5	0,072	-2,4	57,0	2,28
—	—	—	752,0	0,077	0	58,3	2,33
						im Mittel 2,30	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Menthols* ist ein farbloses, krystallinisches Pulver; die beiden Komplexe sind l. in Benzol.

Mg	C ₉ H ₇ J	Terpineol	W	t _n -t ₀ (+Δ ₁ t - Δ ₂ t)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
0,5980	6,8	3,87	748,3	0,196	+0,8	145,9	5,85
0,6030	6,3	3,90	756,8	0,188	0	142,3	5,66
						im Mittel 5,76	
ROMgJ·C ₁₀ H ₁₇ OH + C ₁₀ H ₁₇ OH.							
—	—	—	752,2	0,069	-0,8	52,7	2,11
—	—	—	760,6	0,071	0	54,3	2,16
						im Mittel 2,14	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Terpeneols* ist eine farblose, krystallinische M.; die Komplexe sind l. in Bzl. mit roter Farbe.

Mg	C ₉ H ₇ J	d-Borneol	W	t _n -t ₀ (+Δ ₁ t - Δ ₂ t)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
0,6000	6,7	3,85	748,0	0,258	+6,4	186,6	7,70
0,6100	6,2	3,91	757,0	0,267	+2,2	199,8	7,86
						im Mittel 7,78	
ROMgJ·C ₁₀ H ₁₇ OH + C ₁₀ H ₁₇ OH.							
—	—	—	751,8	0,147	+3,0	107,5	4,30
—	—	—	761,0	0,145	+1,2	108,8	4,28
						im Mittel 4,29	

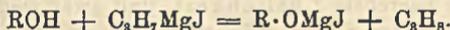
Das *Magnesiumjodalkoholat des d-Borneols* ist ein weißes, krystallinisches Pulver; die Komplexe sind kolloidale, voluminöse Massen.

Mg	C ₈ H ₇ J	Isoborneol	W	$t_n - t_o$ (+Δ ₁ t - Δ ₂ t)	q	Q	
						Versuch cal.	g-Mol. Cal.
ROMgJ + C ₁₀ H ₁₇ OH.							
0,3940	5,8	2,56	747,8	0,164	-0,8	121,8	7,42
0,3970	5,0	2,57	756,8	0,164	0	124,1	7,50
						im Mittel 7,46	
ROMgJ · C ₁₀ H ₁₇ OH + C ₁₀ H ₁₇ OH.							
—	—	—	751,6	0,093	+0,8	69,1	4,21
—	—	—	760,6	0,090	0	68,3	4,13
						im Mittel 4,17	

Das *Magnesiumjodalkoholat des Isoborneols* ist ein weißes, krystallinisches Pulver; beide Komplexe sind l. in Bzl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1912 bis 1917. 30/12. 1913. Moskau. Organ.-Lab. d. Univ.)

FRÖHLICH.

W. Tschelinzew, *Untersuchungen über die höheren Valenzbetätigungen organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen. V. Über die Beziehungen zwischen Haupt- und Nebenvalenzen in Alkoholen.* (Vgl. vorst. Referat.) Anschließend an die früheren Unterss., wo es zur B. von Komplexen kam unter Beteiligung von Nebenvalenzen des Sauerstoffs, hat Vf. eine neue Serie von Unterss. angestellt, indem die durch Einw. von verschiedenen *Alkoholen und Phenolen auf das Magnesiumjodpropyl entwickelte Wärme* gemessen wurde. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



Die gefundenen Zahlen geben ein Bild von der Betätigungsgröße einer Hauptvalenz, d. h. der Affinität zwischen Sauerstoff u. Wasserstoff in den verschiedenen Hydroxylgruppen. Die Unterss. wurden analog den früheren ausgeführt: Aus $\frac{1}{40}$ Mol. Mg u. Isopropyl (in geringem Überschuß) wurde das Magnesiumjodpropyl hergestellt und auf diesen Komplex in Benzollösung mit $\frac{1}{40}$ Mol. des zu untersuchenden Alkohols in Bzl. eingewirkt; worauf noch die entsprechenden Korrekturen für Lösungswärme, für die äußere Arbeit, entsprechend der Gasentwicklung, und für Verdunstung des Lösungsmittels angebracht wurden. Die Resultate sind in der obigen Tabellen zusammengestellt:

Alkohole	Cal.	Aromat. Alkohole	Cal.
Methylalkohol	32,42	Benzylalkohol	46,23
Äthylalkohol	41,70	Diphenylcarbinol	41,42
n-Propylalkohol	43,45	Triphenylcarbinol	37,96
Isopropylalkohol	41,27	Methylphenylcarbinol	41,19
n-Butylalkohol	44,20	Phenylpropylalkohol	41,70
Isobutylalkohol	41,69	Zimialkohol	43,71
sek.-Butylalkohol	41,81		
tert.-Butylalkohol	17,85	Alkohole der Terpenreihe	Cal.
Isoamylalkohol	43,78	Menthol	40,44
tert.-Amylalkohol	38,74	Terpineol	38,82
n-Heptylalkohol	44,53	d-Borneol	40,71
n-Octylalkohol	44,64	Isoborneol	40,25

Phenole	Cal.	Phenole	Cal.
Phenol	39,78	m-Chlorphenol	42,70
o-Kresol	44,08	p-Chlorphenol	37,15
m-Kresol	38,26	p-Bromphenol	38,05
p-Kresol	37,71	sym-Trichlorphenol	45,05
Thymol	39,07	sym-Tribromphenol	43,65
Carvacrol	39,72	α -Naphthol	35,86
o-Chlorphenol	43,05	β -Naphthol	37,41

Beim Vergleich der erhaltenen Wärmetönungen mit den früheren Bildungswärmen der Komplexe lassen sich wohl bestimmte Beziehungen sehen, doch ist vorläufig kein bestimmtes Gesetz zu finden. Im allgemeinen sind die Veränderungen dieser Größen in bestimmten Reihen diametral entgegengesetzt; je stärker ein Alkohol unter B. des Komplexes reagiert, umso schwächere Valenzbetätigung bei B. von Komplexen zeigt er. Doch auch hier zeigen sich Ausnahmen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1917—25. 30/12. 1913. Moskau. Organ. Lab. der Univ.)
FRÖHLICH.

E. Navassart, *Kolloidchemische Studien am Tannin*. Es wurden verschiedene Tanninpräparate in physikalisch-chemischer u. in kolloidchemischer Hinsicht untersucht (vgl. auch Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 97; C. 1913. I. 1343; dort muß es in der Überschrift statt E. NASSAVART E. Navassart heißen). Die Reinigung geschah nach dem Verf. von E. FISCHER u. FREUDENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 921; C. 1912. I. 1709), die quantitative Best. nach LOEWENTHAL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 3. 150). Der Wassergehalt betrug bei Tannin von SCHERING 9,38%, von MERCK 9,18%, von KAHLBAUM 5,18%, von GRÜBLER 7,87%. — Die wichtigsten Resultate der in ihren Einzelheiten nicht wiederzugebenden Verss. werden folgendermaßen zusammengefaßt:

Tannin hat keine begrenzte Löslichkeit, und zwar weder in W., noch in A. Es besteht also von beiden Seiten kein erreichbares Lösungsgleichgewicht, sein Verhalten ähnelt mehr den Lösungserscheinungen emulsoider Kolloide, wie der Eiweißkörper.

Die Dichte des wss. Tannins ist eine lineare Funktion der Konzentration. Die D.D. verschiedener Tanninpräparate zeigen untereinander minimale Differenzen. Alle Präparate zeigen in H₂O die lineare Konzentrationsfunktion von der Form: $d_{Tn} = d + K \cdot C$. Die D. des Tannins in organischen Lösungsmitteln nimmt bei Konzentrationen bis zu 20% ebenfalls linear mit der Konzentration zu. Die Temperaturkurve der D. zeigt eine allmähliche Krümmung zur Temperaturachse. Das wss. Tannin ähnelt in bezug auf die D. mehr einem suspensoiden Kolloid.

Der Wert der spezifischen Drehung steigt erheblich mit der Verdünnung bei wss. Tanninlsg. sowohl bei gereinigtem, wie bei unbehandeltem Tannin. Die verschiedenen Tanninpräparate zeigen qualitativ dasselbe Verhalten, wenn auch quantitativ Verschiedenheiten bestehen. Die kleinste Konzentrationsvariabilität tritt auf beim Präparat MERCK, während das Tannin SCHERING in der Mitte steht. Die spezifische Drehung des Tannins in organischen Lösungsmitteln (A., Aceton u. Eg.) ist praktisch nur wenig variabel mit der Konzentration; der Wert der spezifischen Drehung in diesen Lösungsmitteln ist wesentlich kleiner als in W. Die Reihenfolge der $[\alpha]$ -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln ist anscheinend dieselbe wie die Folge der Mol.-Geww. Das spezifische Drehungsvermögen ist um so größer, je höher das Mol.-Gew. ist. — Die optische Aktivität nimmt zu mit abnehmendem Dispersitätsgrade, falls Tanninsysteme mit verschiedenen Dispersionsmitteln verglichen werden.

Die Viscosität von wss. Tanninlsg. bis zu einem Gehalt von 10—12% ist

nur um ca. 0,1—0,2 höher als die innere Reibung des reinen W. Von ca. 18% an findet ein größerer Anstieg der Viscosität statt. Bei 30% ist die Viscosität 9—10-mal so groß wie die des W., und bei 60% entstehen Gallerten. Bei gleicher Tanninkonzentration zeigen die organischen Lsgg. absolut höhere Viscositätswerte als die wss. Sämtliche Viscositätskurven in organischen Lösungsmitteln beginnen schon bei den allerniedrigsten Konzentrationen über der Wasserkurve, u. zwar ergibt sich die Reihe: W., Aceton, A., Eg., wobei Eg. die stärkste Viscosität zeigt. Je größer das Mol.-Gew. des Tannins ist, um so kleiner erscheint die Viscosität, es besteht also eine gewisse Parallelität resp. Reziprozität zwischen Mol.-Gew., optischer Aktivität u. Viscosität. Die Viscositätszunahme mit abnehmender Temp. ist bei der konz. Tanninlsg. unvergleichlich größer als bei der verdünnten. Die Viscosität einer 20%ig. Tanninlsg. ist bei Temp. unter 3° überhaupt nicht mehr mit dem Capillarviscosimeter meßbar. Dagegen erstarrt eine 20%ig. alkoh. Tanninlsg. noch nicht bei 3°, trotzdem bei höheren Temp. die Viscosität der alkoh. Lsg. größer ist als die der wss. Lsg.

Es entsteht infolge der hydrolytischen Spaltung Gallussäure, zum Teil durch Organismen bei der Dialyse, zum Teil durch die Wrkg. der Membran auch unter aseptischen Bedingungen. Bei der Dialyse geht ein beträchtlicher Anteil des wss. Tannins durch die Membranen hindurch. Die Geschwindigkeit, mit der die Tanninlsg. durch Membranen getrieben werden kann, hängt ab von der Natur der Dialysenmembran, von dem Lösungsmittel und dem Dispersitätsgrade des Tannins. Durch Fischblase gehen unvergleichlich größere Mengen Tannin hindurch (20-mal soviel) als durch Pergamenthülsen. — Die Durchlässigkeit der Membranen für organische Tanninlsgg. ist in den ersten Tagen 3-mal so groß wie in W., später beginnt die Geschwindigkeit bei den wss. Lsgg. ganz minimal zu werden, während die der organischen Lsgg. immer größer wird. — Die dialysierenden Tanninlsgg. (äußere Fl.) gehen bei gleicher Konzentration etwa 3-mal schneller durch Membranen als die nichtdialysierenden. — Tannin ist imstande, praktisch vollständig durch Dialysiermembranen langsam zu diffundieren. — Die D. des dialysierenden Tannins ist etwas kleiner wie normal. — Das dialysierende Tannin dreht wesentlich schwächer als unbehandeltes Tannin. Seine spezifische optische Drehung ist ebenfalls praktisch unabhängig von der Konzentration und erweist sich als außerordentlich ähnlich dem Verhalten von Tannin in organischen Lösungsmitteln. — Die Dialysiermembran hat großen Einfluß auf die optische Drehung des hindurchtretenden Tannins. Am wenigsten wird $[\alpha]_D^{25}$ verändert bei Fischblase, die am durchlässigsten ist. Es folgen in bezug auf die Erniedrigung der $[\alpha]_D^{25}$ -Werte: dünnes Pergamentpapier, dickes Pergamentpapier und schließlich Pergamenthülsen. Es gelingt, dem dialysierenden Tannin durch Eindampfen auf dem Wasserbade praktisch die frühere spezifische Drehung wieder zu erteilen. Das bei kleineren Neutralsalzzusätzen ausfallende Tannin hat einen größeren $[\alpha]_D^{25}$ -Wert als das durch höhere Salzkonzentrationen, resp. gar nicht ausgefällte Tannin. Beide Fraktionen haben aber eine kleinere spezifische Drehung als das unbehandelte Tannin.

Alle untersuchten Tanninpräparate, sowohl in W., als in organischen Lösungsmitteln, dialysierende und nichtdialysierende usw., erweisen sich ultramikroskopisch als heterogen. — Die allgemeine Lichtschwächung in molekulardisperser Lsg. ist stärker als in kolloiden Tanninlsgg.

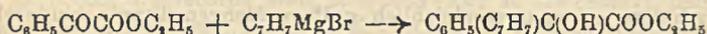
Deutliche Alterserscheinungen wurden, soweit optische Drehung u. Viscosität in Frage kommen, in n. Tanninlsgg. nicht gefunden, desgleichen nicht in organischen Lösungsmitteln. Andeutungen von Alterserscheinungen wurden dagegen beobachtet bei hochdisperser dialysierenden Tannin (Viscosität).

Das höher disperse wss. Tannin gebraucht bei derselben Konzentration eine merklich größere Salzmenge zur Fällung, als das n. größer disperse Tannin.

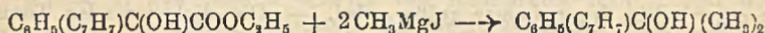
Allgemein zeigt das wss. Tannin in seinen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen molekular dispersem und kolloidem, sowie zwischen suspensoidem und emulsoidem System. (Kolloidchem. Beih. 5. 299—374. 3/4. Lab. f. angew. Chem. Univ. Leipzig.) BLOCH.

Paran Singh, *Nickeltannate*. Durch Fällen der Lsgg. reinen *Nickelhydroxyds* in NH_4Cl oder NH_4 -Acetat mit *Gerbsäure* (KAHLBAUM) in Lsg. wurden zwei verschiedene Salze erhalten, je nachdem beim Fällen ein Überschuß an Ni oder an Gerbsäure vorhanden war. Im ersten Falle entsprach der Nd. etwa der Formel: $\text{Ni}_3(\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_9)_2$ mit 27,53% Ni, im zweiten etwa der Formel: $\text{NiC}_{14}\text{H}_9\text{O}_9$ mit 10,69% Ni. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 172—73. 28/2. [2/2.*] Dehra Dun [Indien]. Forest Research Inst.) RÜHLE.

S. F. Acree, *Über die Pinakon-Pinakolinumlagerung. Die Darstellung von Benzoylameisensäure und einiger von deren Derivaten*. 4. Mitteilung. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 29. 588; 33. 185; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2753; C. 1903. II. 195; 1904. II. 706; 1905. I. 878.) Für die Darst. verschiedener symm. u. unsymm. Pinakone ist die Auswahl leicht zugänglicher Ausgangsmaterialien begrenzt. Vi. arbeitete deshalb eine Methode zur leichten Darst. von *Benzoylameisensäureestern* u. deren Homologen aus, um diese mittels GRIGNARDS Reagens zuerst in die symm. u. unsymm. Dialkylglykolsäureester überzuführen. Es zeigte sich, daß die Rk.:



sehr leicht eintritt. Daß Mono- u. Dialkylglykolsäureester leicht mit GRIGNARDS Reagens reagieren u. leicht unsymm. Pinakone entsprechend der Gleichung:



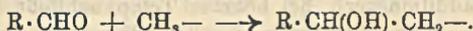
geben, hat Vf. schon früher (l. c.) gezeigt.

Benzoylameisensäure konnte sehr leicht in guten Ausbeuten aus Mandelsäure durch Einw. von KMnO_4 in k. verd. Lsg. erhalten werden. Die S. kann leicht in den Ester u. in Benzoylformylchlorid übergeführt werden.

Experimentelles. *Benzoylameisensäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}_2\text{H}$, wurde in der besten Ausbeute (75 g) in der folgenden Weise erhalten: 100 g Mandelsäure wurden in 1 l W. mit NaOH neutralisiert, mit Eis gekühlt u. innerhalb 2—3 Stdn. ca. 70 g KMnO_4 , in möglichst wenig W. gel., einwirken gelassen. Zur Reduktion des Permanganats wurde A. zugesetzt, MnO_2 abfiltriert, die Lsg. angesäuert u. die ausgeschiedene Benzoesäure abfiltriert. Das mit Alkali neutralisierte Filtrat wurde bei 70 mm Druck auf ein kleines Volumen eingedampft u. nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mit A. extrahiert. Der halb feste Ätherextrakt wurde zur Beseitigung der Benzoesäure mit CS_2 gemischt u. nach gutem Kühlen filtriert. Die zurückbleibende Benzoylameisensäure wurde aus CS_2 umkrystallisiert. F. 63—64°. Je langsamer die Oxydation verläuft, um so mehr Benzoesäure wird gebildet, u. um so schlechter ist die Ausbeute an Benzoylameisensäure. Durch absol. alkoh. HCl wurde die S. in *Benzoylameisensäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, übergeführt, der mit Hilfe der Bisulfitverb. gereinigt wurde. Kp._{766} 265°, Kp._9 125°. Gibt mit konz. H_2SO_4 u. thiophenhaltigem Bzl. die charakteristische Farbrk. Die Natriumbisulfitverb. entsteht beim Schütteln mit 40%ig. Natriumbisulfitlg. *Benzoylformylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOCl}$, entsteht, wenn man die S. mit wenig überschüssigem SOCl_2 auf 40° erwärmt. Beim Erhitzen auf 100° erhält man nur Benzoylchlorid. Kp._9 125°, riecht wie Benzoylchlorid. Gibt beim Erwärmen mit absol. A. reinen Ester. Läßt man den Ester auf eine Lsg. von 3 Mol. Phenylmagnesiumbromid einwirken, so entsteht *Benzpinakon*. Wird umgekehrt eine äth. Lsg. der äquimol. Menge Phenylmagnesium-

bromid langsam einer äth. Lsg. des Esters zugefügt, so erhält man in sehr guter Ausbeute *Benzilsäureäthylester*, $C_{16}H_{16}O_3$ (Kp. 16, 194—195°). Gibt mit konz. H_2SO_4 tiefrote Färbung. (Amer. Chem. Journ. 50. 389—95. Dez. 1913. JOHNS HOPKINS Univ.)
ALEXANDER.

Arthur Michael, *Über die Perkinsche Reaktion*. H. MEYER u. BEER (Monatshefte f. Chemie 34. 649; C. 1913. I. 2121) fanden, daß aus einem Gemisch aus o-Chlorbenzaldehyd, Essigsäure u. Natriumacetat beim Erhitzen auf 200° o-Chlorzimtsäure erhalten wird, während aus Benzaldehyd, Essigsäure und Natriumacetat unter den gleichen Bedingungen keine Zimtsäure entsteht. Vf. wendet sich gegen die aus diesem Verhalten von MEYER u. BEER gezogene Schlußfolgerung, daß die *Perkinsche Rk.* nicht zwischen Aldehyd und Anhydrid verläuft. Ein beständiges chemisches System kann dadurch unbeständig werden, daß sich eine seiner Komponenten so verändert, daß deren freie chemische Energie (vgl. MICHAEL, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 990; C. 1910. II. 966) sich steigert, indem entweder der zu überwindende chemische Widerstand sich verringert, oder, bei einer in Ggw. eines Katalysators verlaufenden Rk., wenn ein wirksamerer Katalysator angewendet wird. Die erste Phase der PERKINSchen Rk. besteht in einer Aldolbildung:

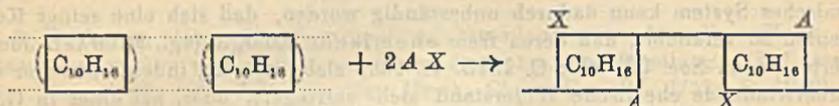


Wenn in einem gegebenen System diese erste Rk. ausbleibt, so kann sie dadurch herbeigeführt werden, daß ein Aldehyd angewendet wird, dessen CO-Gruppe mehr freie chemische Energie enthält, oder auch dadurch, daß der chemische Charakter des an die Methylgruppe gebundenen Radikals so verändert wird, daß sich die zur Abtrennung der H-Atome vom Methylkohlenstoff erforderliche Energie verringert. Benzaldehyd reagiert bei 200° mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht. Wird aber ein negatives Atom oder eine negative Gruppe in o-Stellung zur Formylgruppe eingeführt, so wird die freie chemische Energie der CO-Gruppe erheblich gesteigert, so daß nun der der Abtrennung von H von der Methylgruppe entgegenstehende Widerstand überwunden werden kann. Während aus Benzaldehyd Natriumacetat u. Essigsäure bei 200° keine Zimtsäure entsteht, beobachteten MEYER u. BEER deren B., wenn statt des Natriumacetats Kaliumacetat angewendet wurde. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß Kaliumsalze einen weit stärkeren Einfluß auf die Aldolbildung auszuüben vermögen, als Natriumsalze (vgl. MICHAEL, KOPP, Amer. Chem. Journ. 5. 182). Auch die von MEYER u. BEER ermittelte Tatsache, daß bei 240° aus Chlorbenzaldehyd und Kalium auch bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid oder S. Chlorzimtsäure entsteht, widerspricht nicht der Annahme, daß die erste Stufe der Rk. in einer Aldolbildung besteht. (Amer. Chem. Journ. 50. 411—14. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)
ALEXANDER.

F. Kirchof, *Zur Kenntnis der Additionsreaktionen des Kautschuks. Ein Beitrag zu dessen Konstitutionsaufklärung, sowie Versuch einer Theorie der Vulkanisation*. Nach früheren Unterss. des Vfs. (Kolloid-Zeitschrift 13. 49; C. 1913. II. 1146) unterscheiden sich Rohkautschuk u. Kautschukvulkanisat bei der Oxydation an der Luft oder im Sauerstoff dadurch, daß, abgesehen von einer verschiedenen Oxydationsgeschwindigkeit, das Vulkanisat sich so verhält, als ob pro Mol. $C_{10}H_{16}$ nur eine Doppelbindung vorhanden wäre. In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. Verss., aus denen hervorgeht, daß auch nichtvulkanisierter *Kautschuk* gewissen gasförmigen Stoffen, wie Brom oder Chlorschwefel, gegenüber sich ähnlich verhält wie vulkanisierter, d. h. nach Absättigung von scheinbar einer Doppelbindung erfolgt keine weitere Anlagerung von Halogen, bezw. Chlorschwefel. Bei den Verss. wurde in ähnlicher Weise wie bei den Oxydationsverss. von PEACHEY

(Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 1103; C. 1913. I. 1603) der zu addierende gasförmige Stoff auf ein auf der Innenseite eines Kolbens erzeugtes Kautschukhäutchen einwirken gelassen und die Gewichtszunahme ermittelt. Es wurden untersucht: Die Chlorschwefeladdition, die Bromaddition bei 18 und bei 80°, die Oxydation mittels Sauerstoff bei 70–75°. Durch weitere Verss. wurden die Viscositätsänderungen bei den Additionsrkk. mit S_2Cl_2 und O_2 in Lösungsmitteln geprüft.

Da bei der Addition der kolloide Zustand des Kautschuks weitgehend verschwindet, so sieht Vf. in den Partialvalenzen die Ursache für das eigenartige Verhalten des Kautschuks bei der Addition. Der Additionsvorgang besteht wahrscheinlich darin, daß die zwischen den einzelnen Oktadienringen wirkenden Partialvalenzen in vollwertige Bindungen übergehen unter gleichzeitiger Addition von Halogen und ähnlichen Stoffen entsprechend dem Schema:



AX bedeutet ein zweiatomiges System, wobei $X = A$ sein kann. Aus dem Verhalten der Bromadditionsverb. bei höherer Temp. schließt Vf., daß die bei der Addition auftretende feste Verkettung der Oktadienringe zwischen den $C-CH_3$ -Gruppen erfolgt.

Die auffallende Tatsache, daß der Kautschuk, der in Lösungsmitteln Verbb. gibt, welche unzweifelhaft auf die Anwesenheit zweier Doppelbindungen im Mol. schließen lassen, sich im festen Zustande mehr oder weniger passiv verhält, ist darauf zurückzuführen, daß der feste, hoch polymerisierte Kautschuk anfangs eine vollständig gesättigte Verb. darstellt, welcher Zustand im Laufe der Einw. mehr oder weniger rasch verschwindet. Das Hinzufügen eines reaktionsfähigen Stoffes wirkt, ebenso wie das Erhitzen einer Kautschuklsg., depolymerisierend auf den Kautschuk ein. Erst nach erfolgter Depolymerisation ist der Kautschuk zu Additionsrkk. befähigt, und in Lsgg. verhält er sich dann wie ein Mol. mit zwei Doppelbindungen, da hier die Depolymerisation quantitativ verläuft. Bei den Rkk. im festen Zustande kommt es zur B. eines Gleichgewichtes, welches durch die Tendenz der Verkettung der einzelnen Oktadienringe herbeigeführt, bezw. nach der Seite der Depolymerisation verschoben wird. Da hierbei mehrere Faktoren, wie z. B. der ursprüngliche Grad der Polymerisation, die Stärke des depolymerisierenden Agens, Temp. usw. in Frage kommen, so kann es hier zur B. von Verbb. kommen, welche keine einfachen stöchiometrischen Verhältnisse mehr aufweisen, Rkk., welche aus diesem Grunde als „Adsorptionsvorgänge“ bezeichnet worden sind. Sauerstoff wirkt weit langsamer depolymerisierend, als Brom oder Chlorschwefel. Für die Addition des Sauerstoffs kommt deshalb in erster Linie die Wärme, bezw. Lichtdepolymerisation des Kautschuks in Betracht.

Aus dem viel aktiveren Verhalten, das vulkanisierter Kautschuk im Vergleich mit Rohkautschuk bei der Einw. von Sauerstoff zeigt, wäre bei ersterem auf einen gewissen Depolymerisationsgrad zu schließen. Dem widerspricht aber außer dem physikalischen Verhalten auch der Verlauf der Oxydationskurve. Diese zeigt nach Erreichung der Monoxydstufe $C_{10}H_{14}O$ praktisch horizontalen Verlauf. Die Entstehung der höheren Oxydationsstufe $C_{10}H_{14}O_2$ ist auf eine tiefergreifende Depolymerisation zurückzuführen. Es ist deshalb anzunehmen, daß bei der Vulkanisation ein Übergang des durch weniger feste Bindungen bedingten Zustandes der Polymerisation in stabile kondensierte Systeme stattfindet entsprechend dem umstehenden Schema.

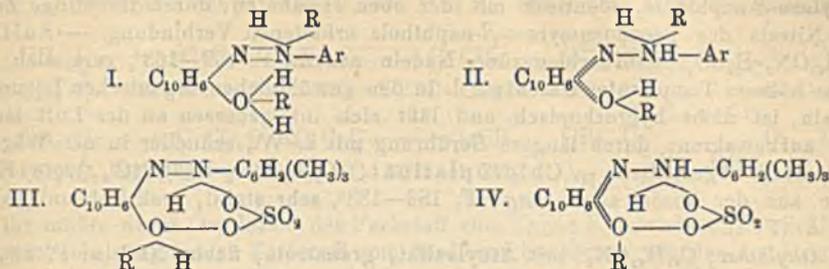
n_D^{25} einer 3,721%ig. Toluollsg. = 1,49937, Mol.-Refr. 80,85, ber. 75,46, $M_\beta - M_\alpha = 3,01$, ber. 1,83. — *Phenyl- Δ_1 -cyclopenten*, F. 23°, Kp.₁₄ 109°, Kp. 230°. — *Phenylcyclopentan*, D.₂₅ 0,94319, $n_D^{25} = 1,52867$, Mol.-Refr. 47,72, ber. 47,20, $M_\beta - M_\alpha = 1,11$, ber. 1,01. — Das Phenyl- Δ_1 -cyclopenten läßt sich auch durch Kondensation von C_6H_5MgBr mit Cyclopentanon und Dehydratation des Reaktionsprod. (Phenyl-1-cyclopentanol-1) mit konz. Ameisensäure erhalten.

Diphenyl-1,6-methyl-3-hexandion-1,6 (*Dibenzoyl-1,4-methyl-3-butan*), $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus β -Methyladipinsäurechlorid u. Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$, farblose Nadeln, F. 54–55°, l. in Ä., A., Bzl., unl. in PAe., fast völlig opt.-inakt., neben einem öligen Gemisch von δ -Benzoyl- β - u. γ -methylvaleriansäure. — β -Methyladipinsäurechlorid, $C_7H_{10}O_2Cl_2$, aus opt.-akt. β -Methyladipinsäure u. Thionylchlorid bei 60°, farblose, sehr bewegliche, stechend riechende Fl., Kp.₁₀ 126° ohne Zers., beginnt sich bereits unter 11 mm Druck zu zers. — Dioxim des Diketons, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, farblose Nadeln aus A., F. 186°, l. in Essigester, wl. in A., swl. in Bzl., unl. in Ä., $\alpha = +0^\circ 16'$ (0,9575 g gel. in 50 cem Essigester). — Bei der Einw. von Na-Amid auf das Dibenzoylmethylbutan entsteht u. a. ein dem Benzoyl-1-phenyl-2,1-cyclopenten analoges *Prod.*, $C_{16}H_{18}O$, große, gelbe Prismen, F. 55°, ll. in Ä., A., Bzl., wl. in PAe., entfärbt Brom nicht, reduziert wss. $KMnO_4$ -Lsg. langsam in der Kälte, rasch in der Hitze. $\alpha_D^{16} = -0^\circ 10'$ (1,3632 g gel. in 20 cem absol. A.). Konstitution: $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : C \cdot CO \cdot C_6H_5$. (Ann. Chim. [9] 1. 342 bis 376. April.)

DÜSTERBEEN.

G. Charrier und G. Ferreri, *Über die Salze des s. Pseudocumylazo- β -naphthols und seiner Methyl- und Äthyläther*. Die Salze der Arylazo- β -naphthole sind im allgemeinen sehr unbeständig (vgl. dazu Gazz. chim. ital. 43. II. 148; C. 1913. II. 1297). Eine Ausnahme machen diejenigen des s. Pseudocumylazo- β -naphthols, die relativ ziemlich stabil sind. Die Salze wurden erhalten durch Behandeln der absol.-äth. Lsg. der organischen Verb. mit einer ebenfalls absol.-äth. Lsg. von HCl, bezw. Lsgg. oder Aufschwemmungen von HNO_3 oder H_2SO_4 in demselben Lösungsmittel oder in Chlf. Nach derselben Methode konnten auch die Nitrate anderer Oxyazoverbb., die bisher ihrer leichten Zersetzlichkeit sich nicht hatten darstellen lassen, als überraschend stabile Verb. gewonnen werden. Diese Salze der freien Oxyazoverbb. erleiden durch Einw. von Wärme eine Diazospaltung, analog derjenigen der Äther. Was die Struktur dieser Salze anbetrifft, so sind für die Salze mit zwei Äquivalenten Säure, in denen die Azoverb. also als 2-säurige Base fungiert, nur die Formeln vom Oxonium-ammoniumtypus möglich, welche in zwei tautomeren Formen (Azo- und Chinouformel) I. und II. vorkommen können, in denen R einen Säurerest oder ein Halogenatom bedeutet. Diese Struktur ist auch den Nitraten der Oxyazoverbb., z. B. dem weiter unten beschriebenen Nitrat des s. Pseudocumylazo- β -naphthols zuzuteilen. Für die Salze mit einem Äquivalent Säure sind sowohl die Oxonium- wie auch Ammoniumformeln möglich. Eine Entscheidung ist in Anbetracht des geringen experimentellen Materials zurzeit einwandfrei noch nicht möglich, doch neigen Vf. dazu, sie als Ammoniumsalze anzusprechen, und zwar aus folgendem Grunde: Während die Salze der freien Oxyazoverbb. nur ein Äquivalent Säure enthalten, enthalten diejenigen der Äther deren zwei. Durch Ersatz des Wasserstoffatoms in der OH-Gruppe durch ein Alkoholradikal hat also eine Verdopplung der Basizität der Azoverb. stattgefunden. Nun liegt es nahe, die Eintrittsstelle für das zweite Säureäquivalent auch an dem dergestalt veränderten O-Atom zu suchen, womit für das erste Säureäquivalent nur noch die Stellung am N-Atom übrig bleiben würde. Für die Sulfate der Äther

wird in Anbetracht ihrer großen Stabilität eine cyclische Formel nach III. oder IV. angenommen.



Experimenteller Teil. *s. Pseudocumylazo- β -naphthol*, $C_{10}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6 \cdot (\cdot OH) - N = N^+ C_6H_2^{1,3,4}(\cdot CH_3)_3$, aus *s. Pseudocumyldiazoniumchlorid* und β -Naphthol in alk. Lsg.; kirschrote, goldglänzende Nadeln aus A., F. 160–161° (MELDOLA und BURLS, Journ. Chem. Soc. London 63. 934 geben F. 163–164° an), wl. in w., swl. in k. A., leichter l. in Ä., Bzl., sl. in Chlf., l. unter Rotfärbung in konz. H_2SO_4 . — Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}ON_2 \cdot HCl$, rotbraune, metallglänzende Nadeln aus der äth. Lsg.; ist ziemlich stabil, so daß es im Vakuum über H_2SO_4 in Ggw. von HCl getrocknet werden kann; beim Erwärmen entweicht HCl bei 100° wird es rot und schmilzt bei 160–161° nach vorherigem Erweichen bei ca. 158°. — Nitrat, $C_{10}H_{18}ON_2 \cdot 2HNO_3$, durch Zufügen einer äth. Lsg. von HNO_3 zu einer wasserfreien Chlf.-Lsg. der Base; braunrote Nadeln wird bei ca. 54–55° rot, beginnt dann zu erweichen und schm. bei ca. 80° unter Zers. und Gasentw. Das Nitrat ist an der Luft relativ ziemlich beständig; nach längerem Aufbewahren, besonders unter vermindertem Druck, zers. es sich freiwillig unter B. von *s. Pseudocumyldiazoniumnitrat*, 1-Nitro-2-naphthol und geringen Mengen eines Körpers vom F. 196–197° — rote Nadeln, unl. in A., l. in Bzl. u. Toluol — wahrscheinlich eines *Nitropseudocumylazo- β -naphthols*. Dieselbe Zers. findet auch beim Erwärmen auf ca. 55–60° statt. — Sulfat, $C_{10}H_{18}ON_2 \cdot H_2SO_4$, analog wie das Nitrat gewonnen, rote, gold- oder metallgrün glänzende Nadeln, braunrotes Pulver wird von allen Lösungsmitteln, besonders von W., rasch zers., zers. sich auch an freier Luft, da es ziemlich hygroskopisch ist. Wahrscheinlich fungiert bei diesem Salze die Oxyazokomponente nur als einsäurige Base. — Chloroplatinat, $(C_{10}H_{18}ON_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$, durch Zufügen von Platinchlorwasserstoffsäure in absol. A. zu einer Chlf.-Lsg. der Oxyazoverb. und Verdünnen des Gemisches mit absol. Ä. rote, Nadeln, F. 167–168°, erweicht einige Grade vorher; stabil an der Luft, wl. in einem Gemisch gleicher Volumina A. und Ä.

Methyläther des s. Pseudocumylazo- β -naphthols, $C_{20}H_{20}ON_2 = C_{10}H_6(\cdot O \cdot CH_3) - N = N - C_6H_2(\cdot CH_3)_3$, durch Veräthern mit Methylsulfat in stark alkal. Lsg.; rote abgeplattete Nadeln oder Blättchen aus A., F. 89–90°, ll. in Ä., Bzl. und Chlf., mäßig l. selbst in sd. A., wl. in Lg. — Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot 2HCl$, Warzen ziegelroter Nadelchen, und das *Bromhydrat*, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot 2HBr$, granatrote Nadeln, zers. sich beim Erwärmen auf 100° unter B. von *s. Pseudocumylazo- β -naphthol* und Methylchlorid + HCl, bezw. Methylbromid + HBr. — *Nitrat*, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot 2HNO_3$, dunkelgrünes, krystallinisches Pulver, schm. unter Zers. und Gasentw. bei ca. 83°; wl. in A., swl. in Ä., Bzl. und Lg., mäßig l. in w. Chlf., krystallisiert daraus beim Erkalten in kantharidengrünen Blättchen; wird von W. in den Methyläther des *s. Pseudocumylazo- β -naphthols* und HNO_3 gespalten; beim vorsichtigen Erwärmen (ca. 80–82°) entstehen *s. Pseudocumyldiazoniumnitrat* und 1-Nitro-2-naphtholmethyläther; bei 2 Monate langem Aufbewahren in geschlossenem

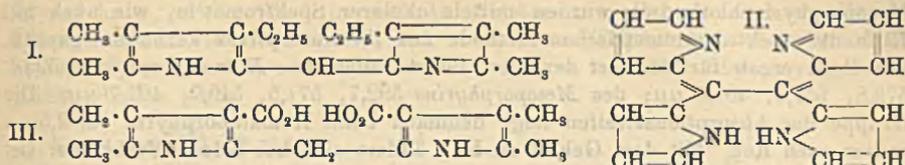
Gefäß zers. es sich freiwillig unter B. der beim Erwärmen erhaltenen Spaltstücke, sowie außerdem einer Verb. vom F. 196—197° wahrscheinlich eines Nitropseudocumylazo- β -naphthols, identisch mit der oben erwähnten, durch freiwillige Zers. des Nitrats des Pseudocumylazo- β -naphthols erhaltenen Verbindung. — Sulfat, $C_{20}H_{20}ON_2 \cdot H_2SO_4$, kantharidengrüne Nadeln aus Ä., F. 162—163°, zers. sich bei etwas höherer Temp. unter Gasentw.; l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ist nicht hygroskopisch und läßt sich infolgedessen an der Luft lange Zeit aufbewahren; durch längere Berührung mit k. W., schneller in der Wärme, wird die S. abgespalten. — Chloroplatinat, $(C_{20}H_{20}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, rote Krystalle aus der absol. alkoh. Lsg., F. 182—183°, sehr stabil, praktisch unl. in A. und Ä. (1 : 1).

Äthyläther, $C_{31}H_{22}ON_2$, mit Äthylsulfat, granatrote, flache Nadeln, F. 91°, ll. in dem größten Teil der organischen Lösungsmittel, weniger l. in A., mit roter Farbe l. in verd. v. Mineralsäuren, ll. in konz. SS. in der Kälte ebenfalls unter Rotfärbung; wird beim Kochen mit verd. SS. leicht verseift. — Chlorhydrat, $C_{31}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl$, rotes, krystallinisches Pulver, wird bei 100° in Äthylchlorid, HCl und Pseudocumylazo- β -naphthol gespalten. — Bromhydrat, $C_{31}H_{22}ON_2 \cdot 2HBr$, granatrote Nadeln. — Nitrat, $C_{31}H_{22}ON_2 \cdot 2HNO_3$, metallgrüne Krystalle, F. ca. 76—77° unter lebhafter Gasentw.; im allgemeinen wl. in den organischen Lösungsmitteln; wird von W. hydrolysiert, beim Erwärmen auf den F. wird unter Diazospaltung 1-Nitro-2-naphtholäthyläther und s. Pseudocumyldiazoniumnitrat gebildet, welch letzteres mit β -Naphthylamin s. *Pseudocumylazo- β -naphthylamin*, $C_{19}H_{16}N_2 = C_{10}H_6 \cdot (NH_2) - N = N^+ \cdot C_6H_2^{1,2,4} \cdot (CH_3)_3$, orangefarbene Nadeln aus A., F. 161°, liefert, welches zum Vergleich auch aus diazotiertem s. Pseudocumidin und β -Naphthylamin dargestellt wurde. — Sulfat, $C_{31}H_{22}ON_2 \cdot H_2SO_4$, metallgrüne, rosettenförmige Nadeln, dunkelgrünes, opakes Pulver, bräunt sich bei 150°, schm. bei 154—155° und zers. sich gegen 159—160°; swl. in Ä. und Chlf., leichter l. in A., wahrscheinlich unter Zers., fast unl. in Lg. und Bzl., ll. in verd. H_2SO_4 , stabil an der Luft, wird von W. nur nach längerer Berührung oder beim Kochen damit zers. unter Abspaltung von H_2SO_4 ; es ist nicht hygroskopisch u. sehr stabil; beim Erwärmen auf ca. 160° zers. es sich. Über die dabei eintretende interessante Spaltung soll später berichtet werden. — Chloroplatinat, $(C_{31}H_{22}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, dunkelgrüne Nadeln, F. 185—186°; wie das entsprechende Salz des Methyläthers sehr stabil und unl. in absol. A. + Ä. (1 : 1). (Gazz. chim. ital. 44. I. 120—31. 18/2. Turin. Chem. Inst. d. Univ.)

CEZENSNY.

O. Piloty, J. Stock und E. Dormann, *Zur Konstitution des Blutfarbstoffes; Dipyrrolylmethenderivate mit Farbstoffcharakter. II.* (Fortsetzung von S. 888.) Die Vf. haben früher aus Chlf. und Hämopyrrol b, bzw. Phonopyrrolcarbonsäure a Farbstoffe vom Typus I. erhalten und jetzt durch Verwendung von Perchloräthan an Stelle von Chlf. Farbstoffe vom Typus II. darzustellen versucht. Hämopyrrol b gibt indes mit Perchloräthan das *Biäthylidimethylpyrrolylmethen* (I.). Neben diesem Körper bilden sich aber Farbstoffe, die sich durch die Farbe ihrer Lsgg. u. durch ihr charakteristisches Spektrum, namentlich durch Auftreten einer Absorptionsbande im Rot und einer solchen im Orange von den Farbstoffen des Typus I. unterscheiden. Das Spektrum dieser zweiten Klasse von Farbstoffen zeigt eine starke Annäherung an das Spektrum gewisser Chlorophyllderivate, besonders an dasjenige des Phytyochlorins e, während die Farbstoffe des Typus I. ein dem Bilirubin ähnliches Spektrum zeigen (vgl. Tafel im Original). Die mittels Perchloräthan dargestellten Farbstoffe des neuen Typus sind bisher nicht krystallisiert erhalten worden, so daß bis jetzt ihre Konstitution unsicher ist; sehr wahrscheinlich gehören sie dem Typus II. an. Die Vf. haben versucht, auf indirektem Wege durch Oxydation

der Formaldehydkondensationsprodd. der Pyrrole zu ähnlichen Farbstoffen zu gelangen, wie durch Kondensation mit Chlf. Die α, β -Dimethylpyrrol- β' -carbonsäure gibt in A. mit Formaldehyd in Ggw. von HCl die Säure III., bezw. ihr Anhydrid.



Aus ihr müßte durch Oxydation der Farbstoff vom Typus I. entstehen. Tatsächlich wird auch ein purpurroter Farbstoff vom ähnlichen Spektrum, wie das der Pyrrolmethene erhalten. Da die Farbstoffbildung sich aber hier unter Nebenreaktionen an demselben Molekül vollzieht, kann dem Farbstoff keine bestimmte Konstitutionsformel erteilt werden.

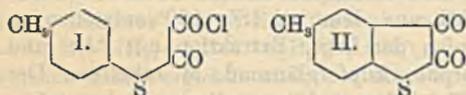
Biäthylidimethylpyrrylmethen (I.). Beim Erhitzen von Hämopyrrol b mit Perchloräthan u. alkoh. KOH im Rohr auf 185–200°. Der Verlauf der Rk. zwischen Perchloräthan und Hämopyrrol ist von sehr engen Temperaturgrenzen abhängig. Unter 185° und oberhalb 200° entsteht das Pyrrylmethen überhaupt nicht; die Natur des amorphen Farbstoffes, der zwischen 185° und 190° entsteht, ist nach der spektralanalytischen Unters. eine andere als die des zwischen 190° und 200° gebildeten Farbstoffes. Der *Farbstoff a* wird aus dem bei 185–190° entstehenden Harze durch Ausziehen mit Ä., Eindampfen der Lsg., Extraktion mit Pae. und Verdampfen des Lösungsmittels als amorphe, kupferglänzende M. erhalten. Der *Farbstoff b* wird analog aus dem bei 200° erhaltenen Harz isoliert und ist gleichfalls amorph. — *Bipropionylidimethylpyrrylmethen* (S. 888). Hochrote, flache Prismen, F. 240°, unl. in A., Ä., Chlf. etc. — *Bi- α, β -dimethylpyrrylmethan- β, β' -dicarbonsäureanhydrid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$. Aus α, β -Dimethylpyrrol- β' -carbonsäure in A. mittels 40%ig. Formaldehydsg. und etwas konz. HCl. Farblose, prismatische Stäbchen aus A., F. 247° (Zers.), l. in A. ca. 1 : 300; fast unl. in W. und Ä., l. in NaOH. Durch Kochen des Anhydrids mit alkoh. FeCl_3 und Einengen der mit konz. HCl versetzten Lsg. erhält man das *Chlorhydrat* des entsprechenden *Farbstoffes*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}$, als dunkelviolettes Krystallpulver mit schwachem grünlichen Metallglanz; fast unl. in W., zl. in h. A. mit blutroter Farbe, unl. in NaOH. — Der α, β' -Dimethylpyrrol- β -carbonsäureester liefert mit Formaldehyd ein ähnliches Kondensationsprod. vom F. 224,5°. Dieses gibt mit FeCl_3 oder alkal. Ferricyankalium einen in ziegelroten Nadeln krystallisierenden Farbstoff vom F. 212°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1124–30. 25/4. [23/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) SCHMIDT.

Ch. Dhéré und A. Burdel, *Über die Krystallisation eines Oxyhämocyanins der Arthropoden*. (Vgl. S. 888.) Wird defibriniertes, filtriertes Langustenblut längere Zeit dialysiert, bis es eine spez. Leitfähigkeit von 44–58·10⁻⁶ zeigt, und dann in ein elektrisches Feld gebracht, so scheidet sich das Oxyhämocyanin an der Anode ab. Man sammelt den Teil der Fl., welcher den Nd. enthält, u. versetzt ihn mit so viel Kochsalzsg., daß der NaCl-Gehalt der Fl. ca. 1% beträgt. Das Oxyhämocyanin geht fast augenblicklich in Lsg., um gleich darauf in Form von Rhombendodekaedern wieder auszukrystallisieren. Manchmal bilden sich auch vorübergehend Tetraeder, die in einer gewissen Zeit in Dodekaeder übergehen. Sehr selten treten hexagonale Protoprismen, verbunden mit umgekehrten Rhomboedern, auf. Dieser Dimorphismus dürfte auf physikalische Ursachen (Krystallwassergehalt, Adsorption von NaCl etc.) zurückzuführen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 978–81. [30/3.*].)

DÜSTERBEHN.

O. Schumm, *Untersuchungen über die Absorptionserscheinungen des Hämatoporphyrins und Mesoporphyrins im Gitterspektrum.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 1; C. 1913. I. 1117.) Krystallisiertes Hämatoporphyrinchlorhydrat u. krystallisiertes Mesoporphyrinchlorhydrat wurden mittels okularer Spektrometrie, wie auch mit Hilfe der spektrogrammetrischen Methode auf ihr absorptives Verhalten geprüft. Die Best. ergab für den Ort der vier Hauptstreifen des *Hämatoporphyrins* 595,4, 573,8, 551,8, 407,5 μ ; des *Mesoporphyrins* 592,7, 571,5, 549,7, 404,7 μ . Die Gruppe der Absorptionsstreifen liegt demnach beim Hämatoporphyrin ca. 2,5 μ weiter nach Rot. Mit dem Gehalt an HCl ändert sich bei beiden Verbb. der Ort der Streifen. Die Absorptionsverhältnisse in alkoh. und in alkal. Lsg. wurden gleichfalls untersucht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 1—31. 4/4. Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. Allg. Krankenhauses.) HENLE.

B. Stollé, *Über Methylthionaphthenchinon.* Das Verf. zur Darst. N-substituierter Isatine — Einw. von Oxalylchlorid auf monosubstituierte Aniline (vgl. S. 390) — läßt sich entsprechend auch zur Gewinnung von Thionaphthenchinonen verwenden. Zu einer äth. Lsg. von 1 Mol. *p*-Thiokresol läßt man eine äth. Lsg. von 1½ Mol. Oxalylchlorid zutropfen und befreit das rückständige, dickfl. Chlorid im luftverd. Raum über Kalium von überschüssigem Oxalylchlorid. Erwärmen des *p*-Thiokresyloxalsäurechlorids (I.) in CS₂-Lsg. mit AlCl₃ ergab *Methylthionaphthenchinon*, C₉H₈O₂S (II.); rote Blättchen (aus Ä.); F. 144°; ll. in h.A., unl. in W., l. in NaOH. — Wird bei der Darst. von *p*-Thiokresyloxalsäurechlorid (I.) kein Überschuß von Oxalylchlorid



angewendet, so entsteht leicht der neutrale *Thiokresyloxalester*, gelbe, rechteckige Tafelchen (aus A.); F. 178°. — Aus dem Chlorid mit W. bildet sich *Thiokresyloxalsäure*, C₉H₈O₆S; Blättchen oder Nadelchen (aus PAe.); F. 100° unter Zers.; sl. in Ä. und A., l. in W. mit saurer Rk., wobei bald Spaltung in Thiokresol u. Oxalsäure eintritt. — Anilid der Thiokresyloxalsäure, C₁₆H₁₃O₃NS; Nadelchen (aus A.); F. 137°; wl. in Ä., unl. in W. — Die Einw. von Oxalylchlorid auf Phenol in äth. Lsg. ergab ein bei 56—57° schmelzendes Chlorid (Phenyloxalsäurechlorid?), das ein bei 136° schmelzendes Anilid liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1130 bis 1132. 25/4. [27/3.] Chem. Inst. Univ. Heidelberg.) BLOCH.

B. Stollé und **Fr. Helwerth**, *Über Umsetzungen des Benzalbenzhydrazidchlorids und des Dibenzhydrazidchlorids.* Das *Benzalbenzhydrazidchlorid*, C₆H₅·CCl:N·N:CH·C₆H₅ (STOLLÉ, Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 386; C. 1912. I. 1708) wird erhalten, wenn man 40 g Benzalazin in 500 ccm CCl₄ in der Kälte mit der aus 11,5 g KMnO₄ und 70 ccm HCl (D. 1,17) entstehenden Chlormenge behandelt. Das Chlorid ist recht beständig und verwandelt sich erst nach monatelangem Stehen an der Luft in Benzalbenzhydrazid. Beim Einleiten von NH₃ in die sd. alkoh. Lsg. des Chlorids entsteht neben Diphenyltetrazin u. Diphenylpyrroldiazol das *Benzalbenzhydrazidin*, C₆H₅·C(NH₂):N·N:CH·C₆H₅. Gelbe Nadeln aus A., F. 134°; ll. in A., Ä., l. in W. in Ggw. von verd. Mineralsäuren. — *Benzalbenzenylhydrazonäthylamid* (α -Äthylamino- α -benzalhydrazon- α -phenylmethan). Aus dem Chlorid und Äthylamin im Rohr anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemp. neben *N*-Äthylidiphenylpyrroldiazol. — *HCl-Salz*, C₁₆H₁₇N, HCl. Nadeln aus verd. HCl, F. 106°; ll. in A., zwl. in W. mit saurer Rk., unl. in Ä. Gibt in W. mit Soda ein nicht erstarrendes Öl. — Das *N*-Äthylidiphenylpyrroldiazol, C₁₆H₁₅N (I., X = C₂H₅), entsteht auch aus Dibenzhydrazidchlorid und Äthylamin in Bzl. bei 100° neben Diphenyltetrazin. Nadeln aus Ä., F. 159°; ll. in A., kaum l. in Ä., unl. in W., ll. in verd. Mineral-

Physiologische Chemie.

Theodor Curtius und Hartwig Franzen, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen.* (Zweite Mitteilung.) *Über die flüchtigen Bestandteile der Hainbuchenblätter.* (Erste Mitteilung: LIEBIGS Ann. 390. 89; C. 1912. II. 720.) Der wesentlichste Inhalt dieser Abhandlung ist nach den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften Abteilung A 1912. 1. 7. 8. u. 9. Abhandlung u. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1715 im C. 1912. II. 39. 523 u. 722 referiert. Nachzutragen ist: Die Menge des α, β -Hexylenaldehyds in den Hainbuchenblättern ist schätzungsweise 15—20 mal so groß als die Summe aller anderen Aldehyde. Der höchste flüchtige Aldehyd ist mindestens ein Nonylenaldehyd. — Die Alkohole der Hainbuchenblätter (vgl. auch C. 1912. II. 722) bestehen aus einem Gemisch von Butenol, Pentenol, Hexenol, einem Alkohol $C_8H_{14}O$ und einem oder mehreren höheren Alkoholen. Im Hexenol liegt wahrscheinlich ein α -Hexen-2-ol-1, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$, vor. (LIEBIGS Ann. 404. 93—130. 9/4. [25/2.] Chem. Inst. Univ. Heidelberg u. Technische Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

M. Wheldale und H. Ll. Bassett, *Die chemische Erklärung einiger Mendelianscher Faktoren bei den Pflanzenfarben.* (Vgl. Biochem. Journ. 7. 441; C. 1913. II. 1311.) Vf. isolierten aus den Oberlippen der gelben Varietät von *Antirrhinum* neben dem schon früher aus der elfenbeinfarbenen Varietät isolierten *Apigenin*, ein über 300° schm. *Flavon*, das sie auf Grund seiner Löslichkeitsverhältnisse und seines in Eisessig entstehenden Hydrobromids als *Luteolin* ansprechen. Aus der weißen Varietät von *Antirrhinum* ließ sich ein Flavon nicht isolieren. — Im weiteren Verlauf der Arbeit diskutieren Vf. die von KEEBLE, ARMSTRONG u. JONES (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 86. 308; C. 1913. II. 1595) aufgestellte Theorie über die Anthocyanbildung und bringen dagegensprechende Versuchsergebnisse. Eine auszugsweise Wiedergabe ist nicht möglich, es muß daher auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 87. 300—11. Februar 1914. [21/11. 1913.] Merton u. Cambridge.) FRANCK.

Joseph T. Wood, *Weitere Mitteilungen über Enzyme.* Kurze zusammenfassende Besprechung neuer Arbeiten auf diesem Gebiete. (Collegium 1914. 123—26. 7/3. 1914. [16/11. 1913.]) Nottingham.) RÜBLE.

J. Pieraerts, *Zusammensetzung der Samen von Euchlaena mexicana oder Reana luxurians.* Die Pflanze (Téosinte) gehört zu den Gramineen, sie ist dem Mais nahe verwandt. Die Samenkörner, von denen 100 Stück im Mittel 8,8 g wiegen, enthalten in % des ganzen Kornes: W. 14,10, Trockensubstanz 85,90, Asche 3,60, Fett 3,36, Rohfaser 16,80 (nach WEENDER), Pentosane 16,07, Proteinstoffe 10,95, N-freie Extraktstoffe als Stärke 36,94. Der Nährwert ist also geringer als bei unseren einheimischen Cerealien und bei denen tropischer Länder, wie Mais, Reis oder Hirse. Dagegen enthalten die von den Hülsen befreiten Samen gleichviel Proteinstoffe und mehr Fett als die meisten Cerealien. Das Mehl enthielt (%): W. 13,46, Trockensubstanz 86,54, Asche 1,36, Fett 4,16, Rohfaser 1,43 (nach WEENDER), Pentosane 1,01, Proteinstoffe 21,25, N-freie Extraktstoffe als Stärke 53,10, P_2O_5 0,73; es erweist sich danach als ein sehr gutes Nahrungsmittel, dessen Nährwert den des Mehles unserer Cerealien um vieles übertrifft u. darin etwa den Leguminosenmehlen und verschiedenen künstlichen Nährmitteln gleichkommt (vgl. Vf. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 30. 628; C. 1913. II. 176.) (Bull.

de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 655—60. März. Lab. de recherches chimiques au Musée du Congo belge.) RÜHLE.

Ernst Steinitz, *Untersuchungen über die Harnsäure des Blutes*. Mit Hilfe der in einigen Punkten abgeänderten colorimetrischen Methode von FOLIN und DENIS wurde ermittelt, daß das Blut auch bei purinfreier Kost normalerweise ca. 0,03%₀₀ Harnsäure enthält. Bei Gichtleidenden war der Harnsäuregehalt des Blutes erhöht und betrug ca. 0,05%₀₀. Atophan bewirkte eine wesentliche Verminderung des Harnsäuregehaltes des Blutes. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 108—23. 4/4. Berlin. Physiol. Inst. u. Poliklin. Inst. f. inn. Med.) HENLE.

Carl ten Broeck, *Die Unfähigkeit von racemisiertem Eialbumin zur Erzeugung von Antigenen*. In ähnlicher Weise, wie es für Casein beschrieben wurde (DAKIN, DUDLEY, Journ. of Biol. Chem. 15. 263; C. 1913. II. 1411), wurde aus MERCK'schem l. Eialbumin racemisiertes Eialbumin dargestellt. An Meerschweinchen angestellte Verss. ergaben, daß dies racemisierte Protein die Tiere weder gegen natives Eialbumin, noch gegen racemisiertes Eialbumin sensibilisiert; natives Eialbumin sensibilisierte auch nicht gegen das racemisierte Eialbumin, sondern nur gegen natives Eialbumin selbst. An Kaninchen ausgeführte Unterss. ergaben weiter, daß racemisiertes Eialbumin weder gegen natives, noch gegen racemisiertes Eialbumin Antikörper zu erzeugen imstande ist. Da die racemisierten Proteine beständig gegen proteolytische Enzyme sind und im Organismus nicht abgebaut werden, so kann man schließen, daß der Abbau des injizierten Eiweißkörpers in den Geweben eine Vorbedingung für die B. von Antikörpern ist. (Journ. of Biol. Chem. 17. 369—75. April. HARVARD Medical School.) HENLE.

D. Wright Wilson, *Die vergleichende Chemie des Muskels; die Verteilung des wasserlöslichen Nichtproteinstickstoffs*. Es wurden wss. proteinfreie Extrakte aus den Muskeln des Neunauges (*Petromyzon marinus*), von *Limulus polyphemus*, *Sycotypus caniculatus* (Strandmondschnecke), *Venus mercenaria* (Venusmuschel), *Pecten irradians* (Kammuschel) und *Loligo pealii* bereitet, und es wurde der Gehalt dieser Extrakte an Gesamt-N und an Amino-N, und ebenso der Gehalt des Phosphorwolframsäurefiltrats von den Extrakten an Gesamt-N und an Amino-N bestimmt. Bezüglich der Resultate dieser Best., welche tabellarisch wiedergegeben sind, u. bezüglich der an dieselben sich anschließenden Betrachtungen, welche sich im Auszug nicht wiedergeben lassen, muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. 17. 385—400. April. New Haven, Connecticut. YALE Univ.) HENLE.

E. Vahlen, *Über die Einwirkung bisher unbekannter Bestandteile des Pankreas auf den Zuckerabbau*. II. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 194; C. 1909. I. 1492.) Im Pankreas sind, wie schon mitgeteilt, zwei Katalysatoren enthalten, die sich ineinander überführen lassen, und von denen der eine die alkoh. Gärung beschleunigt, während der andere sie verlangsamt; ersterer soll „Metabolin“, der andere „Antibolin“ genannt werden. Zur Darst. des Metabolins zerhackt man frisches Rinderpankreas, kocht 1 Stde. lang mit 2% ig. H₂SO₄, filtriert, befreit den Rückstand durch Extraktion mit Ä. von Fett, trocknet, erhitzt mit alkoh. ZnCl₂-Lsg. ca. 1 Stde. lang auf 135—140°, erwärmt die resultierende schwarzbraune M. mit W., versetzt bis zur stark alkal. Rk. mit NaOH und sodann bis zu saurer Rk. mit Essigsäure, erhitzt zum Kochen, filtriert, erhitzt den Rückstand mit Milchsäurelsg. zum Sd., filtriert, versetzt das Filtrat mit NaOH und Cu-Acetat, filtriert die resultierende Metabolin-Cu-Verb. ab, zers. sie mit H₂SO₄, filtriert das unl. Metabolin ab, wäscht und trocknet. Die Substanz, ein amorphes, braunes Pulver, ist in W.

und anderen Lösungsmitteln unl., löst sich aber in Alkalien; durch SS. wird sie aus dieser Lsg. wieder gefällt. Sie enthält etwa 60% C, 7% H u. 10% N; das Cu-Salz enthält ca. 9% Cu.

Bringt man Metabolin in konz. Milchsäurelsg. u. erwärmt, so geht es in Lsg.; die Lsg. enthält jetzt Antibolin. Zwecks Gewinnung des letzteren schüttelt man die milchsäure Lsg. mit Ä. aus, engt bei 30–40° ein, schüttelt nochmals mit Ä. aus u. bringt zur Trockne. Das resultierende Pulver ist ll. in W.; durch Trocknen bei höherer Temp. wird es aber wieder in unl. Metabolin verwandelt. Auch durch HCl, H₂SO₄ und gewisse Salze wird Antibolin wieder in Metabolin umgewandelt, ebenso durch Mekonsäure u. andere Pyronderivate. — Auf Hefe wirkt Metabolin agglutinierend ein, während Antibolin keine Agglutination hervorruft. — Aus menschlichem Harn ließen sich ebenfalls geringe Mengen Metabolin gewinnen. — Durch Behandlung von Metabolin mit Essigsäureanhydrid erhält man ein im Gegensatz zu Metabolin selbst in Alkalien unl. Acetylderivat, welches, ebenso wie Metabolin selbst, die alkoh. Gärung beschleunigt. — Auf Grund der Verss. wird angenommen, daß der Zucker im tierischen Organismus im allgemeinen nur dann verbrannt werden kann, wenn er zuvor gespalten wurde. Die intermediäre Zers. wird je nach Erfordernis beschleunigt oder verzögert durch die vom Pankreas sezernierten u. in Umlauf gesetzten Stoffe Metabolin u. Antibolin. Wird ersteres nicht genügend gebildet, so sinkt die intermediäre Zers. des Zuckers, u. ein Teil desselben wird unverändert ausgeschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 158–97. 4/4.)

HENLE.

L. Mohr und E. Vahlen, *Versuche mit Metabolin an diabetischen Hunden*. Die intravenöse oder subcutane Verabfolgung von Metabolin (vorst. Ref.) an Hunde, die durch partielle Pankreasextirpation diabetisch gemacht waren, hatte eine nicht unbedeutende Herabsetzung der Zuckerausscheidung zur Folge. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 198–207. 4/4.)

HENLE.

B. B. Crohn und A. A. Epstein, *Die die Amylase des Pankreas unterstützende Wirkung des Serums*. Es wurde die Einw. von Pankreasextrakt und von menschlichem Pankreassekret auf Stärkelsgg. in Ggw. u. in Abwesenheit von Serum (vom Menschen und vom Hunde) untersucht. Es zeigte sich, daß schon geringe Mengen Serum die anylytische Wrkg. von Pankreasextrakt u. von Pankreassekret erheblich steigern. Erhitzen des Serums zum Kochen oder mehrstündige Inkubation desselben beeinträchtigte die Wrkg. nicht. Zum Teil beruht dieselbe auf den im Serum enthaltenen Salzen; NaCl allein zeigte aber die Wrkg. nicht. (Journ. of Biol. Chem. 17. 317–24. April. New York. Mt. Sinai Hospital.)

HENLE.

E. K. Marshall jun., *Über die Urease der Sojabohne; der Einfluß der Verdünnung von Säuren, Alkalien und Äthylalkohol*. Es wurde die Einw. der genannten Faktoren auf die Hydrolyse des Harnstoffs durch Urease untersucht (vgl. Journ. of Biol. Chem. 14. 283; 15. 487. 495; C. 1913. I. 2069; II. 1827). Die Geschwindigkeit der Hydrolyse erwies sich als proportional der Enzymkonzentration; sie nahm mit zunehmender Verdünnung bis zu einem Maximum zu, um dann wieder langsam abzunehmen; sie war nahezu unabhängig von der H- oder OH-Ionenkonzentration. HCl und NaOH zerstören das Enzym, wenn sie in ausreichender Menge zugegen sind; Äthylalkohol beeinflusst die Wrkg. des Enzyms nur wenig. (Journ. of Biol. Chem. 17. 351–61. April. JOHNS HOPKINS University.)

HENLE.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel, Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Aminosäuren in Ernährung und Wachstum*. (Vgl. S. 1098.) Wie frühere Verss. ergeben haben, ist es nicht möglich, weiße Ratten bei Verfütterung

von Zein als einzigem N-haltigen Körper am Leben zu erhalten; bei Verfütterung von Gliadin an Stelle von Zein gelang es, die Tiere zu erhalten, aber ein Wachstum war auch in diesem Falle nicht zu erzielen. Die jetzt ausgeführten Unterss. lehren nun, daß junge Ratten, deren Wachstum durch Verfütterung von Gliadin als einzigem N-haltigem Körper zum Stillstand gebracht worden ist, das Wachstum wieder aufnehmen, wenn der Nahrung *Lysin* zugesetzt wird. Tiere, denen lediglich Zein verabreicht worden war, u. die deshalb an Gewicht abgenommen hatten, nahmen nicht weiter ab, wenn der Nahrung Tryptophan zugesetzt wurde, und sie nahmen wieder zu, wenn man ihnen außer Tryptophan auch noch Lysin verabfolgte. Die Verss. zeigen, daß *Tryptophan* zur Erhaltung erforderlich, und Lysin für das Wachstum unentbehrlich ist. (Journ. of Biol. Chem. 17. 325—49. April. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel, Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Der Einfluß von Lebertran und einigen anderen Fetten auf das Wachstum*. Die gleiche Wrkg. wie Butterfett (S. 1098) zeigten Lebertran u. das Fett von Hühnereigelb; dagegen war Mandelöl nicht imstande, Butterfett, das Fett des Eigelbs oder Lebertran zu ersetzen. (Journ. of Biol. Chem. 17. 401—8. April. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

P. Erdélyi, *Zur Kenntnis toxischer Phlorrhizinwirkungen nach Experimenten an der partiell ausgeschalteten Leber (Ecksche Fistel). Zugleich ein Beitrag zur Frage der Bildungsstätte des Harnstoffs*. Es wurden die Lebern phlorrhizinisierter hungernder Hunde makro- und mikroskopisch untersucht, und es wurde der Gehalt des Blutes an Zucker bei wohlgenährten und bei hungernden und phlorrhizinisierten Eckhunden bestimmt. Bei letzteren war der Blutzuckergehalt sehr gering u. zuweilen gleich Null. Die Leber übt demnach zweifellos normaler Weise einen regulatorischen Einfluß auf den Blutzuckergehalt aus. Gegen Ende der Phlorrhizinwirkung war bei den Hunden mit ECKScher Fistel auch stets eine Verminderung der Harnstoffbildung nachzuweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 32—59. 4/4. Heidelberg. Med. Klinik.) HENLE.

Fritz Burghold, *Über toxische Zustände bei Phlorrhizinanwendung und ihre Beziehung zur völligen Kohlenhydratverarmung des Organismus und zur Leber*. Es wurde der Glykogengehalt der Leber, der Muskeln und des Herzens hungernder, phlorrhizinisierter Eckhunde bestimmt. Er erwies sich als außerordentlich niedrig. Die Verss. lehren im Verein mit denen von ERDÉLYI (vorsteh. Ref.), daß unter Hunger und Phlorrhizin eine abnorme Beanspruchung der Leber erfolgt, und diese hierdurch in ihrer Funktion geschädigt wird; die Schädigung äußert sich in einer starken Kohlenhydratverarmung des Organismus. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 60 bis 74. 4/4. Heidelberg. Med. Klinik.) HENLE.

Georges Dreyer und E. W. Ainley Walker, *Die Bestimmung der letalen Minimaldosis verschiedener Giftsubstanzen und ihre Beziehung zum Körpergewicht bei Warmblütern, zusammen mit Betrachtungen über die Dosierung von Drogen*. Bei Warmblütern der gleichen Spezies, aber von verschiedenem Gewicht muß die Dosierung von Giftpräparaten im Verhältnis zur Körperoberfläche berechnet werden, denn die Konzentration der verabreichten Substanz ist abhängig von dem Volumen des zirkulierenden Blutes, welches letzteres proportional der Körperoberfläche bei einer gegebenen Spezies ist. Vff. geben folgende Formel: $D = \frac{d}{W 0,72}$, worin D die „Oberflächendosis“ des angewandten Präparats, d die wirklich verabfolgte

Menge und W das Tiergewicht in Grammen ist. Bei der genauen Messung und Standardisierung von Giftsubstanzen und Antitoxinen kann man also jetzt Tiere von verschiedenem Gewicht innerhalb der gleichen Spezies benutzen und nicht mehr wie bisher Tiere von einem willkürlich gewählten Gewicht. Die Ergebnisse einer Dosierungsberechnung für eine Gattung von Tieren können aber nicht ohne weiteres für Tiere anderer Gattung nur unter Berücksichtigung der Oberfläche verwandt werden, da auch Toleranz u. Intoleranz für die Dosis mitsprechen. Für den Menschen geben Vff. folgende Tabelle der Beziehung zwischen Dosis und Oberfläche:

Alter		Alter	
21 Jahre	volle Dosis	3—4 Jahre	$\frac{1}{3}$ Dosis
15 „	$\frac{3}{4}$ „	1 „	$\frac{1}{4}$ „
9—10 „	$\frac{1}{2}$ „	die ersten Monate	$\frac{1}{10}$ „

(Proc. Royal Soc. London, Serie B. 87. 319—30. Febr. 1914. [22/11. 1913.] Oxford.)
FRANCK.

Georges Dreyer und E. W. Ainley Walker, *Kritische Erörterung der Frage der tödlichen Minimaldosis und ihre Beziehung zum Zeitfaktor*. Vff. setzen ihre Unterss. über die Dosierung von Giftstoffen fort (vgl. vorstehendes Referat). Ein wahrer Vergleich der relativen Giftigkeit verschiedener Substanzen oder verschiedener Proben einer und derselben Substanz war bisher nicht möglich, da einmal das Tiergewicht und andererseits die Zeitdauer bis zum Eintritt des Todes willkürlich festgesetzt wurden. Vff. schlagen nun zur Messung und Eichung von Drogen, Toxinen und Antitoxinen folgende Formel vor:

$$\frac{1}{D_0 - \alpha} - \frac{1}{D_1 - \alpha} = k(T_0 - T_1).$$

Darin bedeuten D_0 und D_1 die Konzentrationen der Präparate oder „Oberflächendosen“, entsprechend den Zeiten T_0 u. T_1 , in denen die tödliche oder irgend eine andere spezifische Wrkg. auf das Tier erreicht wird; α ist eine die „unwirksame“ Dosis der verwendeten Substanz darstellende Zahl, k ist schließlich eine Konstante, die jedesmal für die betreffende Substanz und Tiergattung bestimmt werden muß. Die Formel besagt in Worten, daß jedem gleich großen Zeitzuwachs eine bestimmte Abnahme in der wirksamen Dosis ($D - \alpha$) entspricht. Vff. zeigen an eigenen und fremden Verss., daß diese Formel für verschiedene Versuchsergebnisse ein prägnantes Ausdrucksmittel ist. (Biochem. Ztschr. 60. 112—30. 27/2. 1914. [27/12. 1913.]; 61. 506. 27/4. 1914. Oxford.)
FRANCK.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. I. Waterman, *Analogie zwischen dem Nahrungswert verschiedener Körper für Penicillium glaucum und ihrer narkotischen Wirkung*. Wie nach OVERTON u. HANS MEYER die narkotische Wrkg. wss. Lsgg. neutral reagierender Körper (auf Kaulquappen) nur durch das Verhältnis der Löslichkeiten der gel. Substanz in Lipoid und in W . bedingt wird, so wird auch die hemmende Wrkg. verschiedener Körper in wss. Lsg. auf Penicillium glaucum nur bedingt durch das Verhältnis der Löslichkeiten der betreffenden Verbb. in Öl, resp. Lipoid u. in W ., d. h. durch die Verteilung der gel. Substanz zwischen Lipoid u. W . Geprüft wurden in dieser Hinsicht: o- u. p-Toluylsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phenol, Terephthalsäure, Guajacolcarbonsäure, m- und p-Oxybenzoesäure, 2,4-, 2,5- u. 3,4-Dioxybenzoesäure, Resorcin, 3,4,5-Trioxybenzoesäure und o-Phthalsäure. Die Analogie ist noch größer.

Die hemmende Wrkg. auf Penicillium und die narkotische auf Kaulquappen treten bei Konz. derselben Größenordnung auf (z. B. bei Methylalkohol, A. und Phenol). Es dürfte daher die Annahme berechtigt sein, daß die hemmende Wrkg. auf Penicillium der narkotischen Wrkg. der betreffenden Substanz zuzuschreiben ist. Vielleicht gelingt es, auf direktem Wege Narkose bei Penicillium glaucum zu beobachten. — Bemerkenswert ist es, daß wss. Lsgg. vieler Narkotica bei niedrigen Konz. ausgezeichnete Kohlenstoffquellen für Penicillium glaucum sind, z. B. Phenol, m- und p-Oxybenzoesäure und Protocatechusäure. (Folia Microbiologica 2. Heft 3. 7 SS. März. Sep. vom Vf.) BLOCH.

E. A. B. F. Baudet, *Indolreaktionen bei Proteusbacillen*. Es wurden verschiedene Verff. der bekannten Indolrk. nachgeprüft, hauptsächlich an 5 Proteusstämmen, wovon 4 anindologen waren. Der Nachweis wurde in den Pepton-Kochsalzlgg., im Destillat der Kulturen, in der Nährlsg. von ZIPFEL u. im Nährboden von BERTHELOT versucht. Die Resultate werden dahin zusammengefaßt, daß, um bei der praktischen qualitativen Indolbest. zuverlässige Resultate zu erhalten, folgende Punkte zu beachten sind: 1. Das p-Dimethylaminobenzaldehyd-reagens nach EHRlich ist wegen seiner Empfindlichkeit zu empfehlen. 2. Als Nährlsg. wird immer die ZIPFELSche Lsg. zu verwenden. 3. In Ermangelung der ZIPFELSchen Lsg. werden nur mittels Dest. der Kulturen richtige Resultate erhalten. (Folia Microbiologica 2. Heft 3. 10 SS. März. Lab. f. vergleich. Pathol. Leiden u. Inst. f. Parasitäre u. Infektionskrankh. Utrecht.) BLOCH.

Tadeusz Koźniewski, *Chemie der Bakterien*. Die von TAMURA (S. 1101. 1102) gefundenen Tatsachen sind teilweise schon von NISHIMURA und von KOŹNIEWSKI angegeben worden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 208—9. 4/4. Krakau.) HENLE.

Sakae Tamura, *Erwiderung*. Antwort auf die Bemerkung von KOŹNIEWSKI (vorsteh. Ref.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 210. 4/4.) HENLE.

William Hulme, *Der Mechanismus der Denitrifizierung*. Aus dem mit Kalk getrockneten Abwasserschlamm der Davyhulme Sewage Works ließ sich ein anaerobes, denitrifizierendes Bakterium isolieren, das in einer Nährlsg. mit Pepton u. Fleischextrakt oder Traubenzucker Wasserstoff und CO₂ entwickelt. In Ggw. von Nitraten entsteht an Stelle des H Stickstoff und daneben etwas CO₂, während in der Lsg. Nitrit gebildet wird. Sobald das Nitrit verschwunden ist, entsteht wieder H u. mehr CO₂. Hieraus folgt, daß die Denitrifizierung in der B. von nascierenden H aus den organischen Nährstoffen oder dem W. besteht, der Nitrat reduziert; die während der N-Entw. so geringe B. von CO₂ erklärt sich aus der B. von Dicarbonat. Während der Denitrifizierung entsteht in der Nährlsg. ein beim Kochen beständiges Enzym, das nach sterilisierender Filtration 1%ig. KNO₃ zu reduzieren vermag; das in Ggw. von Traubenzucker entstehende Enzym ist schwächer als das in dessen Abwesenheit gebildete. Nach der Zers. des vorhandenen Nitrats oder Nitrits verschwindet das Enzym. (Journ. Chem. Soc. London 105. 623—32. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Chr. Ulrich, *Biorisatorverfahren nach Dr. Lobeck zur Herstellung einer einwandfreien Trinkmilch*. Es wird die Ausführung des Verf., das im Erhitzen der in höchst fein zerteiltem Zustande befindlichen Milch auf etwa 75° und sofortiger XVIII. 1. 126

Tiefkühlung besteht, und dessen vom Vf. ausgeführte Überprüfung besprochen. Es ergibt sich, daß durch das Verf. eine vollständige Abtötung der schädlichen Keime erfolgt, ohne daß die übrigen Milchbestandteile eine Veränderung erfahren. Die danach erhaltene Milch weist alle Eigenschaften der Rohmilch auf und ist außerdem doppelt so haltbar wie diese. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 124—30. 15/4. [27/2.] Detmold.) RÜHLE.

Hugo Kühn, *Über die Ursachen der Biertrübung*. Aus Anlaß eines besonderen Falles ausgeführte Unterss. ließen erneut als wichtigstes Ergebnis die Bedeutung der Symbiose von Bakterien untereinander und von Bakterien mit Kahlhefen für das Umschlagen (Trübung) des Bieres erkennen. Der Einfluß anderer Ursachen darauf war unberücksichtigt geblieben. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 130—34. 15/4. [26/2.] Kiel.) RÜHLE.

H. Serger, *Herstellung, Untersuchung und Begutachtung der Bouillonwürfel*. Es wird zunächst auf die wichtige Arbeit von MICKO (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 26. 321; C. 1913. II. 1766) eingegangen, die aber nicht näher die Herst. der Würfel behandelt. Dann bespricht Vf. die Art der Herst. dieser Würfel, sowie ihrer verschiedenen Bestandteile (Fleischextrakt, Suppenwürze, Hefeextrakt, Selleriesalz als Hauptaromastoff), die Untersuchung und die Beurteilung. Die Unters. hat sich zu erstrecken auf die Best. von W., Trockensubstanz, Fett, N, Zucker, Gesamtkreatinin, Asche, Kochsalz, Phosphorsäure; daraus sind zu berechnen die N-Substanz, Fleischextrakt und die Phosphorstickstoffzahl; qualitativ ist auf Hefeextrakt zu prüfen. Die Best. der Albumosen ist wenig lohnend, weil der Gehalt des Fleischextraktes daran zu sehr schwankt. Der Xanthinkörperstickstoff beträgt bei Fleischextrakten 6—8% des Gesamt-N; bei Hefeextrakten kann er höher, bei Suppenwürzen niedriger sein, durch Mischung beider kann dieser Wert für die Beurteilung eines Fleischextraktgehaltes der Würfel somit wertlos werden. Übermäßiger Gehalt an Fett kann auf Fälschung oder schlechte Qualität hinweisen, solcher an Zucker oder NaCl weist auf Fälschung. Zucker wird entweder gewichtsanalytisch oder nach SUTHERST (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 256; C. 1911. I. 1887) bestimmt, Gesamtkreatinin nach FOLIN (vgl. GERET, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 570; C. 1913. I. 48). Die Verf. werden genau angegeben. Werden als mittlerer Gehalt des Fleischextraktes an Gesamtkreatinin 6% angenommen, so entspricht je 0,1% Gesamtkreatinin im Bouillonwürfel 1,66% Fleischextrakt darin. Auf 100 Tle. Gesamt-N kommen beim Fleischextrakt 30 bis 36 Tle. P₂O₅; die Phosphorstickstoffzahl wird gefunden, indem man die gefundene P₂O₅ in den gefundenen N dividiert, sie beträgt bei Fleischextrakt rund 3.

Die Begutachtung der Bouillonwürfel wird an Hand der Ergebnisse eigener Analysen von Bouillonwürfeln, sowie der vorliegenden Literatur besprochen und Normen für gute Bouillonwürfel vorgeschlagen. Danach sind Bouillonwürfel Gemische von NaCl mit Fleischextrakt, Fett, Würzen u. Gemüseauszügen. Fleischextrakt ist ihr charakteristischer und wichtigster Bestandteil. Der Gehalt an W. soll nicht mehr als 8% betragen, an Fett höchstens 9%, an NaCl höchstens 65%, an Fleischextrakt normalen Wassergehaltes (bis 21%) mindestens 15%. Die übrigen Kennzahlen sind im Durchschnitte (‰): Trockensubstanz 92—98, N 3,0—3,9, Zucker 0—5, Gesamtkreatinin 0,9—1,5, Asche 62—67, P₂O₅ 1,2—1,7, N-Substanz 18—25, Phosphorstickstoffzahl 2,3—2,5. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 81—88. 15/3. 101—9. 30/3. [11/2.] Braunschweig. Lab. der Vers.-Stat. für die Konservend., Dr. SERGER u. HEMPEL.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Hans Much, *Fettkörper und Eiweißprodukte*. Die Prüfung der Antigene, in ihre Partialantigene zerlegt u. deren Wrkkg. geprüft, hat nicht nur für die Krankheitserreger wichtige Aufklärungen gebracht und wird noch mehr bringen; sie hat sich auf jegliches zusammengesetztes Antigen zu erstrecken. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. 21. 296—300. 14/3. [20/2]. Hamburg. Inst. f. exper. Therapie d. Eppendorfer Krankenhauses.) PROSKAUER.

Howard B. Lewis und Edward M. Frankel, *Der Einfluß des Inulins auf die Glucoseausscheidung bei Phlorrhizindiabetes*. Die Verfütterung von Inulin an phlorrhizinierte Hunde hatte keine Ausscheidung von Extraglucose zur Folge, wogegen nach Verfütterung von Lävulose reichliche Mengen Extraglucose im Harn auftraten. Man kann hieraus schließen, daß im Organismus eine Umwandlung von Inulin in Lävulose nicht statthaft. (Journ. of Biol. Chem. 17. 365—67. April. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

A. Loewy und S. Rosenberg, *Über eine eigentümliche Art von Glucosurie*. Vorläufige Mitteilung. Hypophysenextrakt und Extrakt von Thyreoidea, die bei Hunden für sich keine Zuckerausscheidung bewirken, geben bei gleichzeitiger Zufuhr mittlerer Morphiumdosen, die allein ebenfalls keine Zuckerausscheidung veranlassen, Glucosurie. Ovarial- oder Hodensubstanz wiesen diese Wrkg. nicht auf. (Biochem. Ztschr. 61. 189—90. 8/4. [25/2.] Berlin. Thierphysiolog. Inst. der Kgl. Landw. Hochsch.) RIESSER.

K. Ujihara, *Über Herkunft und Art der mit verdünnter Essigsäure fällbaren Eiweißkörper der Exsudate*. Die Ergebnisse lauten in der vom Vf. gegebenen Zusammenfassung folgendermaßen. In experimentellen Transsudaten der serösen Häute ist kein mit Essigsäure fällbarer Eiweißkörper enthalten, in experimentellen Exsudaten findet er sich dagegen stets. Bei experimenteller Nierenentzündung kommt er im Harn vor, fehlt aber bei einfacher Stauung der Niere. In normalen Magen- und Darmsäften ist der mit Essigsäure fällbare Eiweißkörper nie nachzuweisen, stets dagegen in Exsudaten an den genannten Stellen. Die fraktionierte Fällung zeigt, daß zum Pseudoglobulin keine Beziehungen bestehen, wohl aber zum Fibrinoglobulin.

Im normalen Blutserum ist der durch Essigsäure fällbare Eiweißkörper nicht enthalten, bei experimentellem Fieber scheint er im Serum spurenweise nachweisbar zu sein. Er ist im wss. Extrakt fast aller Organe enthalten und wird wohl auch bei Entzündungen direkt an Ort und Stelle dem Exsudat beigemischt. Autolytische Vorgänge scheinen den Eiweißkörper leichter zu beeinflussen, als andere Globulinfraktionen.

Die Verss. über die Natur des mit Essigsäure fällbaren Eiweißkörpers der Gewebe zeigen, daß er durch BERKEFELDSche Filter hindurchgeht. Er scheint im wesentlichen *Fibrinoglobulin* zu sein mit einer kleinen Beimengung von *Euglobulin*. (Biochem. Ztschr. 61. 55—80. 8/4. [3/3.] Berlin. Experim.-biolog. Abt. des Kgl. Patholog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Pharmazeutische Chemie.

K. Feist, *Über die Zusammensetzung einiger Geheimmittel und Spezialitäten*. 1. *Trunksuchtmittel „Frank“* ist ein Gemisch von 4,9% Brechweinstein und 95%

Milchzucker. — 2. *Trunksuchtmittel* „*Antialkohol*in“ des Alkolinstituts Kopenhagen ist reiner Milchzucker. — 3. *Trunksuchtmittel* „*COHO*“ ist eine wenig A. enthaltende, wss. Fl., in der geringe Mengen äth. Öle gefunden wurden. — 4. *Trunksuchtmittel*. Salz und Pillen, zu gleichzeitiger Verwendung. Das Salz bestand aus einem Gemisch von 50,7% KBr u. 46% Rohrzucker. Die Pillen enthielten neben Phenacetin eine geringe Menge eines stärkefreien Bindemittels. — 5. *Sprengels Kräutersaft* ist eine Suspension von Jalapenpulver in einem 10% A. enthaltenden Auszug einer abführenden Droge und wahrscheinlich auch von Süßholzwurzel. — 6. *Priestleypulver* bestand aus NaHCO_3 , dem 5,8% MgO_2 , bezw. ein dieser Menge entsprechendes Magnesiumsuperoxydpräparat beigemischt sind. — 7. *Okasa* (Mittel gegen Fettsucht). Okasatabletten I. bestanden aus einem Gemisch von Alkalicarbonat, -sulfat u. -chlorid, Okasatabletten III. aus einem solchen von Calciumcarbonat, Mg- u. Alkalisalzen, Okasapulver II. aus carbonathaltigem MgO_2 und Calciumphosphat. — 8. *Nervinum* ist eine verd.-alkoh. Lsg. von äth. Ölen, unter denen Lavendel-, Zimt- und Coniferenöl durch ihren Geruch auffielen.

9. *Sauerstoffnährsalz Nr. 2* bestand aus Milchzucker u. MgO_2 . — 10. *Brausendes Sauerstoffnährsalz Nr. 3* enthielt nur 4,76 u. nicht 25% MgO_2 . — 11. *Brausendes Sauerstoffnährsalz Nr. 3p* enthielt nur 4,68 u. nicht 23% MgO_2 , ebenso entsprach der Verdauungsvers. nicht der angeblich vorhandenen Pepsinmenge. — 12. *Sauerstoff-Eiweiß* enthielt 56,9% Eiweiß u. 1,62% MgO_2 , anstatt 8% wie angegeben. — 13. *Nerven-Kraftnährsalz* enthielt 1,2% MgO_2 , anstatt der angegebenen Menge von 6%. — 14. *Sauerstoff-Malzextrakt* enthielt 2,77% MgO_2 , anstatt der angegebenen Menge von 10%. — 15. *Hämozon* enthielt 1,34% MgO_2 , eine geringe Menge von Lecithin, ferner Malzextrakt, Milchzucker und sogen. physiologische Nährsalze. (Apoth.-Ztg. 29. 354—56. 25/4. Gießen. Pharm.-chem. Abtlg. d. chem. Univ.-Lab.)

DÜSTERBEHN.

Ernst Schellenberg, *Über Ortizon, ein festes Wasserstoffsuperoxydpräparat*. Vf. berichtet über erfolgreiche Wundbehandlung mit Ortizon, welches bekanntlich aus einer festen Verb. von Harnstoff u. H_2O_2 besteht. (Württ. Mediz. Korrespondenzblatt 1914. 2 Seiten. Stuttgart. Chirurg. Abtlg. des Marienhospitals; Sep.)

DÜSTERBEHN.

Scheibner, *Beiträge zur Wirkung der Eisen-Elarsontabletten*. In Ergänzung der Angaben von KLEMPERER (S. 1368) berichtete der Vf. über Fälle, in denen die Eisen-Elarsontabletten bei sekundären Anämien u. Chlorosen einen günstigen Einfluß ausgeübt hatten, besonders auf den Appetit und das Wohlbefinden der Patienten. Irgend welche nachteiligen Wrkgg. wurden nicht beobachtet. (Berl. klin. Wchschr. 51. 553. Hohenschönhausen. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

K. Klare, *Zur Behandlung der Obstipation mittels Istizin*. Istizin ist ein sehr brauchbares, angenehm zu nehmendes schadloses Mittel gegen Obstipation. Es bietet bei der chronischen Erkrankung vortreffliche Dienste; für diejenigen Fälle, für die eine geringere oder größere Dosis erforderlich schien, wurde mit einer halben Tablette, gleich 0,15 g, oder das Dreifache gegeben. (Dtsch. med. Wochenschr. 40. 440—41. Hohenwiese. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Frank Sturdy Sinnatt und Barnett Joseph Cramer, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft*. Die Best. geschieht durch Überführen des CO in CO_2 , durch Oxydation mittels J_2O_5 ; diese Rk. ist quantitativ bei etwa 70°; die geeignetste

Temp. scheint 140—160° zu sein. SO_2 , H_2S und ungesättigte KW-stoffe müssen zuvor entfernt werden; gesättigte KW-stoffe stören nicht. Die gebildete CO_2 wird aufgefangen und nach PETTENKOFER bestimmt. Der verwendete App. wird nach Einrichtung u. Handhabung an Hand einer Abbildung beschrieben. Die Oxydation kann auch mit CuO erfolgen, das sich in manchen Fällen dazu besser eignet als J_2O_6 . Die Ergebnisse einiger Unterss. werden angegeben. (The Analyst 39. 163 bis 170. April. [4/3.*] Manchester. University. School of Technology.) RÜHLE.

James Miller, *Bestimmung gelösten Sauerstoffs im Wasser an Ort und Stelle*. Vf. benutzt das von LINOSSIER (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 726; C. 91. I. 467) dafür angegebene Verf., das auf der Färbung beruht, die *Phenosafranin* mit Ferrosalz in Ggw. von Alkalitartrat gibt. Es werden 50 ccm des zu prüfenden W. in einem NESSLERSchen Zylinder von 100 ccm mit 5 ccm einer Lsg. von Alkalitartrat, wie sie zur Herst. FEHLINGScher Lsg. benutzt wird, und einem Tropfen einer wss. Lsg. von Phenosafranin (1 : 2000) versetzt und dann aus einer graduierten 10 ccm-Pipette Ferrosulfatlsg. (enthaltend 0,22 g reines FeSO_4 und 1 ccm konz. H_2SO_4 in 100 ccm) zugefügt (unterhalb der Oberfläche) und dabei die Fl. leicht mit der Pipette umgerührt, bis die Färbung verschwunden ist. Es wird zunächst je 1 ccm der Lsg. zugegeben, bis die Färbung verblaßt, und dann je 0,5 ccm bis zum Ende. Die verbrauchten ccm der Lsg. geben den Gehalt an O in 1 Liter an. Theoretisch entspricht 1 ccm Ferrosulfatlsg. der angegebenen Stärke bei Verwendung von 50 ccm des zu prüfenden W. nicht 1 ccm O in 1 Liter (0,25 g FeSO_4 in 100 ccm W. ist die theoretische Stärke der Lsg.); unter den Bedingungen des Versuches gibt die angegebene Lsg. aber genaue Werte, wie Vergleichsversuche mit dem WINKLERSchen Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 831; Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 644; C. 1911. I. 1763) gezeigt haben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 185—86. 28/2. [26/1.*]) RÜHLE.

R. Marc und K. Sack, *Über eine einfache Methode zur Bestimmung der Kolloide in Abwässern und über die Verwendung des Flüssigkeitsinterferometers bei der Wasseruntersuchung überhaupt*. Es war früher gezeigt worden (Chem.-Ztg. 36. 537; C. 1912. II. 473), daß die krystallinischen, schwerlöslichen, feinverteilten Stoffe, wie Bariumsulfat, Bariumcarbonat und einige andere, eine ausgesprochene adsorptive Fähigkeit für gelöste Kolloide besitzen, während sie krystalloide Stoffe praktisch gar nicht adsorbieren. Gleichzeitig konnte gezeigt werden (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 195; C. 1913. I. 4), daß das Interferometer von ZEISS sehr gut geeignet ist, um mit großer Genauigkeit u. in kürzester Zeit die Änderung der Kolloidkonzentration einer Lsg. festzustellen. Auf diese beiden Tatsachen wird nun eine *Methode zur Best. der Kolloide in technischen Lsgg.* aufgebaut. Als kolloidfällendes Mittel wurde *Bariumsulfat* genommen, das allerdings schwierig genügend rein zu bekommen ist. Untersucht wurden nach dieser Methode die Abwässer einer Flanellfärberei, Saalewasser unterhalb Jena, W. aus Kläranlagen usw.

Es ergibt sich, daß die *organischen Kolloide* fast bei allen, namentlich bei den natürlichen Reinigungsmethoden, rasch verschwinden, während die *anorganischen* meistens unverändert bleiben. Beim Haushaltwasser ist die Hälfte bis ein Drittel der organischen Substanz in kolloider Form vorhanden, läßt sich also durch Filtrieren nicht entfernen. (Kolloidchemische Beihefte 5. 375—410. 3/4. 1914. [19/12. 1913.] Phys.-chem. Lab. des Mineralog. Inst. Jena.) MEYER.

E. Crato, *Nochmals Säure und Base als Äußerungen der Elektronenintensitäten*. Erwiderung auf die Kritik von A. TRIEL (S. 293). (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 172—84. [24/2.] Straßburg.) DÜSTERBEHN.

A. Thiel, *Bemerkungen zu den vorstehenden Ausführungen*. Entgegnung auf die vorst. Ausführungen von E. CRATO. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 184—88. Marburg.) DÜSTERBEHN.

Gilbert Simpson, *Anwendung der Hexamethylentetramin- (Formamin) titrationsmethode bei Kjeldahl- und anderen Bestimmungsverfahren*. Nach Verss. des Vfs. läßt sich NH_3 quantitativ bestimmen durch Zugabe von Formaldehyd zur schwefelsauren, mit NaOH neutralisierten Lsg. und Titration der hierdurch frei werdenden (B. von Hexamethylentetramin) H_2SO_4 mit NaOH. Bei Kjeldahlbestst. z. B. wird der schwefelsaure Aufschluß mit NaOH neutralisiert (Methylorange), die Lsg. zur Vertreibung von CO_2 gekocht, überschüssige neutralisierte Formaldehydls. zugegeben und gegen Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH titriert. Die Arbeit gibt Beispiele zur Anwendung des Verf. zur NH_3 -Best. neben Alkalien und kohlenstoffsauren Alkalien, neben Phosphaten, in organischen NH_4 -Salzen usw. Die Ausbeute war stets quantitativ. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Pharmaceutical Journ. [4] 38. 546—47. 18/4. [8/4.*] Edinburgh.) GRIMME.

J. Tillmans und A. Splittgerber, *Zum Nachweise von Salpetersäure in Fruchtsäften*. Veranlaßt durch die Erwiderung COHNs (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 223; C. 1913. II. 542), haben Vff. ihre früheren Befunde (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 417; C. 1913. I. 1781) nachgeprüft; sie gelangten dabei zu dem gleichen Ergebnisse wie früher (vgl. nachfolg. Ref.). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 90—92. 15/3. [14/2.] Frankfurt a. M.) RÜHLE.

Rob. Cohn, *Zum Nachweis von Salpetersäure in Fruchtsäften*. Die abweichenden Befunde von TILLMANS und SPLITTGERBER (vgl. vorst. Ref.) lassen sich nach Vfs. Meinung lediglich durch die Art der Extraktion des Salpeters mit A. aus den Extraktivstoffen des Himbeersaftes erklären. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 92—93. 15/3. [9/3.] Berlin.) RÜHLE.

Harcourt Phillips, *Über die Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl*. Veranlaßt durch die Beobachtung, daß bei der direkten Phosphorbest. häufig ein graublauer Fleck auf dem getrockneten Filterpapier erscheint, welcher auf eine geringe Reduktion des MoO_3 durch die Cellulose schließen läßt, hat der Vf. das folgende Verf. ausgearbeitet. Zu 50 ccm einer Phosphatls. werden in verschlossenem Kolben 30 ccm HNO_3 (1,2), 10 ccm Ammoniak und 30 ccm Molybdatslg. zugesetzt. Nach kräftigem Schütteln und Erwärmen auf 40° läßt man den Nd. 1 Stde. lang absitzen. Der Nd. wird abfiltriert, mit 2% ig. HNO_3 ausgewaschen u. hierauf jede Spur von S. mit k. W. ausgewaschen und dann der Nd. mit Ammoniak vom Filter gel. Man dampft auf dem Dampfbad zur Trockne ein und trocknet im Wassertrockenschrank bis zu Gewichtskonstanz. Es wurden Bestst. ausgeführt in Ggw. von Eisennitrat und weitere Bestst. nach diesen und mehreren anderen Methoden zur Ermittlung des Phosphorgehaltes in Chromstahl. (Chem. News 109. 170—71. 9/4. Court Chambers. Bolton, Lancashire.) JUNG.

T. K. Rose, *Die Bestimmung des Zinks in Münzbronzen durch Verflüchtigen*. Vf. empfiehlt dazu das alte Verf. des Schmelzens der Bronze in Kohletiegeln, wobei sich das Zn verflüchtigt. Bei Beobachtung gewisser Bedingungen gibt das Verf. Abweichungen vom tatsächlichen Werte von etwa $0,03\%$; es unterscheidet sich also hierin nicht von den gewichts- u. maßanalytischen Verf., die auch nicht genauer arbeiten, wohl aber mehr Zeit beanspruchen. Die Kohletiegel sind hexagonale Prismen von 2,2 cm Durchmesser und 2,2 cm Höhe; im Inneren besitzen

sie eine Aushöhlung zur Aufnahme der Bronze von 1,1 cm Durchmesser u. 1,5 cm Tiefe, die mit einem dichtschließenden Deckel bedeckt wird. Mehrere solche Tiegel werden in einen größeren gesetzt, mit gepulverter Kohle bedeckt und erhitzt. Vfn. hat 1375° erreicht; 1200° ist zu gering. Verwendet wird je 1 g Bronze. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 170—72. 28/2. [2/2.*]) RÜHLE.

John Norman Pring und Uryln Clifton Tainton, *Die Elektroabscheidung des Zinks bei hohen Stromdichten*. Durch systematische Unters. der elektrolytischen Abscheidung des Zinks wurde gefunden, daß bei hohen Stromdichten Zn aus stark sauren Lsgg. abgeschieden werden kann, und zwar wächst das Verhältnis Zn : H mit der Säurekonzentration bis zu einer bestimmten Grenze und mit der Stromdichte. Aus einer Lsg., welche 15 g H₂SO₄ in 100 ccm enthält, kann Zn bei einer Stromdichte von 20—50 Amp. per qdm in 95% Ausbeute gewonnen werden; bei Pb-Anoden werden etwa 5, bei Zn-Anoden 3 Volt gebraucht. Kleine Mengen von Kolloiden, am besten 0,05% eines Gemisches von Dextrin u. Gummi, begünstigen die B. glatter u. zusammenhaltender Ndd. u. ermöglichen die Anwendung höherer Stromdichten und damit höherer Ausbeuten. Eine nähere Unters. des Einflusses der *Kolloide* ergab, daß kein Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und wahrer Überspannung besteht. Es zeigt sich zwar ein gewisser Parallelismus zwischen Oberflächenspannung und dem Verhältnis Zn : H, doch kann dieser nicht zur Erklärung der Wrkg. kleiner Kolloidmengen herangezogen werden, da sehr kleine Kolloidmengen gerade die Oberflächenspannung deutlich vermindern, die Zn-Ausbeute aber etwas erhöhen. Die Verminderung der Ausbeute bei größeren Kolloidmengen dürfte durch B. von Schutzschichten um die Kathode u. Hemmung der freien Diffusion des Elektrolyten verursacht werden. In den stark sauren Lsgg. tritt eine starke Verzögerung der Abscheidung des Eisens ein, so daß selbst bei erheblichen Mengen von Fe im Elektrolyten das abgeschiedene Zn nur sehr wenig verunreinigt wird. Diese Erscheinung muß wohl hauptsächlich einer Hemmung der Zwischenrkk. bei der Ionenentladung zugeschrieben werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 710—24. März. Manchester. Univ. Elektrochem. Lab.) FRANZ.

C. Canaris, *Über die Prüfung von feuerfesten Materialien*. Es wird eine Übersicht über die bei der Prüfung feuerfester Steine vorzunehmenden Verss. gegeben. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 169—71. 28/3. Huckingen a. Rhein.) BLOCH.

Alfred Kirpal und Theodor Bühn, *Methoxybestimmung schwefelhaltiger Verbindungen*. Die Methoxybest. schwefelhaltiger Verbb. nach ZEISEL gab bisher stets einen geringeren Wert als der Theorie entsprach. Um dieses Verhalten zu erklären, hat man die B. von Mercaptanen neben H₂S angenommen und in deren Entstehen ein prinzipielles Hindernis für die Anwendung der ZEISEL'schen Methode bei S-haltigen Verbb. gesehen. Die Vf. glauben aber die wahre Ursache dieser Erscheinung nicht in der B. von Mercaptanen, sondern in dem Umstande suchen zu müssen, daß zufällig Präparate mit schwer abspaltbaren Alkylgruppen analysiert worden sind. Sie schlagen nun ein geeignetes Verf. vor. — *Pyridinjodmethylat* läßt sich bei Abwesenheit von Pyridin und dessen Salzen unter Anwendung von Natriumchromat als Indicator glatt titrieren. Da sich ferner gezeigt hat, daß *Pyridin aus stark verd. Gasgemischen Jodmethyl* quantitativ unter B. von Jodmethylat zu absorbieren vermag, so ist man bei der Methoxybest. schwefelhaltiger Substanzen von der Silberlsg. als Reagens unabhängig. Die Verss. wurden sowohl an schwefelfreien Verbb. (Hemipinsäure), als auch an Gemischen davon mit schwefelhaltigen Verbb. (Diphenylthioharnstoff), als auch mit gleich günstigem Ergebnis an Dimethylsulfat und 2-nitroanisol-4-sulfosaurem Na durchgeführt. *Dimethylsulfat*

spaltet bei Einw. von HJ schon in der Kälte die Hälfte seines Gesamtalkyls ab, während 2-Nitroanisol-4-sulfosäure zur vollständigen Zers. einer 9-stdg. Kochzeit bedarf. — Bei der Ausführung der Bestst. wurden die bekannten, für Methoxylbestst. geltenden Vorschriften befolgt, an Stelle von CO₂ wurde aber ein H-Strom verwendet. Die Vorlage bestand aus zwei dickwandigen Reagensgläsern mit seitlichem, rechtwinklig gebogenem Ansatzrohr, welche je mit 3—4 ccm Pyridin beschickt waren, und denen sich ein kleines Kölbchen mit etwas W. anschloß, um die übelriechenden Pyridindämpfe möglichst zurückzuhalten. Die Zers. wurde stets unter Zusatz von Essigsäureanhydrid durchgeführt (vgl. GOLDSCHMIEDT, S. 1017). Vom Zeitpunkt der ersten Färbung angefangen, wurde gewöhnlich noch 1 Stde. erhitzt, im H-Strom erkalten gelassen, der Inhalt der Vorlagen nach dem Abspülen aller Teile in einer Glasschale auf dem Wasserbad eingedampft, die strahlenförmig erstarrte M. wurde in W. gelöst, unter Zusatz von Natriumchromat mit etwas überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. titriert, eine gemessene Menge $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lsg. zugesetzt u. nach eingetretener Entfärbung mit Silberlsg. zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. entspricht 0,0031 g OCH₃. — Bei Verbb. mit leicht beweglichen Alkylgruppen (Dimethylsulfat etc.) empfiehlt es sich, eisgekühlte HJ oder ein Gemisch derselben mit Essigsäureanhydrid zu verwenden. — Die früher vielfach empfundenen Nebenrkk. bei der Methylimidbest. nach HERZIG u. MEYER sind hier ohne Bedeutung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1084—87. 25/4. [19/3.] Chem. Inst. Deutsche Univ. Prag.)

BLOCH.

F. Lippich, *Über analytische Anwendungen der Uraminosäurereaktion.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2953; 41. 2953. 2974; C. 1906. II. 1312; 1908. II. 1416. 1419.) Zwecks Nachweis kleiner Mengen von *Leucin* erhitzt man einige mg der zu untersuchenden Substanz in einem Kolben von ca. 10 ccm Inhalt mit der mehrfachen Gewichtsmenge Harnstoff u. $\frac{1}{2}$ —2 ccm W. am Steigrohr $\frac{1}{4}$ —1 $\frac{1}{2}$ Stdn. zum Sieden, läßt erkalten und säuert an, worauf Leucinursäure sich in typischen Krystallen abscheidet. — Durch Kochen von Phenylalanursäure (α -Uramino- β -phenyl)propionsäure) mit verd. HCl erhält man *Phenylalanursäureanhydrid*, welches man zweckmäßig auch *Phenylalanurid* oder *Phenylalanuroin* nennen kann, C₁₀H₁₀O₂N₂, Krystalle, F. 186°, swl. in W., l. in Ä. — Um zu entscheiden, ob ein Körper eine Aminosäure ist oder nicht, kann man häufig wie folgt verfahren: man erhitzt 0,001—0,005 g Substanz mit etwas Harnstoff und 1—2 ccm Barytwasser $\frac{1}{2}$ Stde. lang zum Sieden, läßt erkalten, fällt das Bad durch Einleiten von CO₂ aus, filtriert, dampft das Filtrat ein, nimmt mit etwas W. auf, tropft in 50—80 ccm eines Gemisches von A. und Ä. ein, läßt einige Stunden stehen, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit A. + Ä. aus, nimmt mit W. auf, filtriert und versetzt das Filtrat tropfenweise mit einer verd. Lsg. von Mercurinitrat und 1—2 Tropfen sehr verd. NaOH, worauf, wenn Aminosäure zugegen war, ein flockiger, in überschüssiger verd. NaOH l. Nd. ausfällt. — Durch Behandlung von *o*-Uraminobenzoessäure mit verd. HCl erhält man *o*-Uraminobenzoessäureanhydrid, C₈H₆O₂N₂, Nadeln aus 50%ig. A., F. 342°. — Durch Kochen von α -Uraminoisovaleriansäure mit $\frac{1}{4}$ -n. H₂SO₄ erhält man α -Uraminoisovaleriansäureanhydrid, C₆H₁₀O₂N₂, rhombische Tafeln, F. 132°, l. in W., Ä. — Durch Kochen von α -Uraminoglutarsäure mit $\frac{1}{4}$ -n. H₂SO₄ erhält man α -Uraminoglutarsäureanhydrid, C₆H₈O₄N₂, Krystalle aus A., F. 168°, ll. in W., wl. in Ä. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 124—44. 4/4. Prag. Med.-chem. Inst. der Deutsch. Univ.)

HENLE.

F. Lippich, *Über die Isolierung von Leucin und anderen Aminosäuren aus Körperflüssigkeiten.* Zum Nachweis von *Leucin* im Harn kocht man 100 ccm Harn auf ca. 30 ccm ein, fügt 30 ccm Barytwasser hinzu, erhitzt 3—4 Stdn. zum Sieden,

leitet CO_2 ein, filtriert, dampft das mit Tierkohle entfärbte Filtrat ein und säuert mit HCl an, worauf spätestens innerhalb von 12 Stdn. Leucinursäure auskristallisiert. — Zum Nachweis anderer Aminosäuren im Harn dampft man 100 ccm Harn ein, kocht den Rückstand einige Stunden lang mit Barytwasser, fällt das Ba mit CO_2 aus, filtriert, kocht mit HCl , schüttelt mit Ä. aus und identifiziert das in den Ä. übergehende Anhydrid durch seinen F. — Der Nachweis von Leucin im Blutserum gelingt mittels der angegebenen Methode ebenfalls, wenn das Serum zunächst enteweißt u. mit P-Wolframsäure behandelt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 145—57. 4/4. Prag. Med.-chem. Inst. d. Deutsch. Univ.) HENLE.

Valentin Hottenroth, *Zur Analyse von Celluloseverbindungen*. Um Fremdstoffen in *Celluloseverb.* quantitativ zu bestimmen, empfiehlt der Vf. ein Verf., das auf der Löslichkeit solcher Celluloseverb. in konz. HCl und der infolge der hydrolytischen Spaltung alsbald eintretenden Verdünnungsfähigkeit dieser Lsgg. mit W. beruht. (Chem.-Ztg. 38. 515. 21/4.) JUNG.

Ch. Muller, *Bestimmung reduzierenden Zuckers in Gußzucker (sucre de fonte)*. Es werden 10 oder 20 g des Zuckers in 20 ccm h. W. gel. u. mit 50 ccm FEHLING'scher Lsg. bei $63\text{--}65^\circ$ 10 Min. erwärmt; dann wird filtriert, ausgewaschen u. der Nd., ohne ihn vom Filter zu entfernen, in 5 ccm HCl (33° Bé.) gel. Die Lsg. wird mit 10 ccm NH_3 (D. 0,925) versetzt u. mit KCN -Lsg. (45 g in 1 l) bis zu schwacher Blaufärbung titriert. Zugleich wird ein blinder Vers. mit 10 ccm einer Cu -Lsg., die 0,025 g reduzierendem Zucker entsprechen (24 ccm der zur Herst. der FEHLING'schen Lsg. benutzten Cu -Lsg. von 69,28 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in 1 l werden mit 100 W. verd.), angesetzt, indem man dazu 5 ccm HCl und 10 ccm NH_3 fügt und titriert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 646—47. März.) RÜHLE.

A. E. Parkes und F. Major, *Die Zusammensetzung und Untersuchung zusammengesetzter Süßholzpulvers*. Das Pulver besteht aus Sennesblättern, Süßholzwurzel, Fenchel, sublimiertem Schwefel und raffiniertem Zucker. Zu seiner Beurteilung werden noch immer nur der Feuchtigkeitsgehalt, der Mineralstoffgehalt und der Extrakt herangezogen, trotzdem von verschiedenen Seiten (SCOTT-SMITH und EVANS, The Analyst 36. 198; C. 1911. II. 104 u. LIVERSEGE, Yearbook of Pharmacy 1906. 269) neue Grundlagen für die Beurteilung angeregt worden sind. Die Vf. bestimmen den Gehalt an Feuchtigkeit u. Asche in 1 g in üblicher Weise und die l. Asche u. deren Alkalität, wenn diese Werte auch wegen des störenden Einflusses des S wenig bedeuten. Der Extraktgehalt wurde bestimmt, indem 5 g mit trockenem CS_2 12 Stdn. im SOXHLET'schen App. ausgezogen wurden. Der im Gesamtextraktgehalt vorhandene S wurde durch Oxydieren mit rauchender HNO_3 u. Fällen als BaSO_4 bestimmt. Das extrahierte Pulver wurde getrocknet, mit W. zu 250 ccm aufgefüllt, nach 12-stdg. Digerieren filtriert und in je 50 ccm wss. Extrakt und Zucker bestimmt; mit weiteren 50 oder 100 ccm wurde die *Glycyrrhizinrk.* angesetzt, indem durch einige Tropfen verd. H_2SO_4 die Glycyrrhizinsäure gefällt wurde zugleich mit Spuren anderer Stoffe. Der Nd. wurde abfiltriert, in verd. NH_3 gel., die Lsg. eingedampft u. das Rohglycyrrhizin gewogen; es gibt einen Anhalt über die Güte der verwandten Süßholzwurzel. Zurzeit gibt es keine unmittelbare Probe für die Sennesblätter; bei geringem wss. Extrakt liegen wahrscheinlich extrahierte Sennesblätter vor. Ggw. von Sennesblättern wird bei der Glycyrrhizinprobe angezeigt durch eine zarte, kirschrote Färbung der ammoniakal. Lsg.; sie tritt nicht bei Abwesenheit von Sennesblättern ein u. wird vielleicht durch die *Chrysophan-säure* u. *Emodin* (vgl. TUTIN, S. 399) verursacht. Neben der chemischen Unters. muß eine eingehende Prüfung u. Mk. einhergehen. Die Ergebnisse der Unters.

verschiedener Proben von Süßholzpulver werden angegeben. (The Analyst 39. 160—63. April. [4/3.*]) RÜHLE.

W. R. Bloor, *Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Fett im Blut*. Man wägt ca. 2 ccm Blut in einen Kolben, der 80 ccm eines Gemisches von 3 Tln. A. und 1 Tl. Ä. enthält, erhitzt, füllt auf 100 ccm auf, filtriert, verseift 5—20 ccm des Filtrats mit $\frac{1}{1}$ -n. Na-Äthylat, bringt den Rückstand in 100 ccm W., bereitet sich aus Triolein in entsprechender Weise eine Standardlsg., versetzt beide Lsgg. mit verd. HCl und vergleicht die in den beiden Lsgg. ausfallenden wolkigen Ndd. mit Hilfe eines Nephelometers. (Journ. of Biol. Chem. 17. 377 bis 384. April. St. Louis, Missouri. WASHINGTON University.) HENLE.

F. F. Shelley, *Wertbestimmung getrockneten Carica Papayasaftes*. Es wird empfohlen, sie auf die Best. der Aminosäuren durch Titration nach Zusatz von Formaldehyd (nach SÖRENSEN) zu stützen, die entstehen bei Einw. des Saftes auf einen einheitlichen Eiweißkörper, wie Casein. 0,04 g Papain bildet so viel Aminosäuren, als 0,45 ccm $\frac{1}{6}$ -n. Alkali entsprechen. (The Analyst 39. 170. April. [4/3.*]) RÜHLE.

Hans Salomon, *Die Bestimmung des unverseifbaren Anteils in den officinellen Ölen und Fetten und im Lanolin nach der Digitoninmethode*. Die nach der Digitoninmethode ausgeführten Bestst. hatten folgendes Ergebnis:

	Unverseifbares	bestehend aus		F. des Acetats
		fl. Anteilen	festen Anteilen	
Schweinefett.	0,27	35,60	64,40	114°
Mandelöl.	0,26	27,80	72,20	119—120°
Arachisöl	0,46	15,31	84,69	125—127°
Kakaofett	0,36	41,70	58,30	129°
Lebertran	0,71	23,10	76,90	114°
Leinöl.	1,21	67,60	32,40	127—129°
Olivenöl	0,60	68,46	31,54	124—125°
Ricinusöl	0,33	43,45	56,55	125—127°
Sesamöl	1,37	0,17	99,81	125—126,5°
Pfirsichkernöl	0,35	40,0	60,0	119°

Die festen Anteile des Unverseifbaren des Sesamöls bestehen zu 36,84% aus in Ä. swl. Sesamin und zu 63,16% aus in Ä. ll. Phytosterin. Das Sesamin gibt mit alkoh. Digitoninlsg. keinen Nd. Der fl. Anteil des Unverseifbaren, das Sesamol, ist der Träger der BAUDOUIschen Rk. — Wollfett enthält 51,60% Unverseifbares, wovon 57% mit Digitonin nicht gefällt wurden. Der F. des Cholesterinacetats lag bei 113°. Lanolin, d. i. eine Mischung von Wollfett, W. und fl. Paraffin, enthielt 48% Unverseifbares, welches zu 30% aus festen, zu 70% aus fl. Anteilen bestand. Mineralöle reagieren mit Digitonin nicht, gehen also in den fl. Anteil des Unverseifbaren über. Eine Lanolinseife ergab 5,16% Unverseifbares, wovon 54% nicht mit Digitonin in Rk. traten; die Seife hat also 10% Wollfett enthalten. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 189—93. [11/3.] Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Peter Bergell, *Die Harnanalyse bei Gicht und Diabetes*. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die notwendige Methodik in der Harnanalyse und bespricht dann einige konkrete Vorschläge. Neu ist eine Rk. auf das Lösungsvermögen der Harn-

für Kupferoxydhydrat, ohne daß Glucosurie bestehen muß. Man verd. den Harn auf die D. 1,012, konzentriert aber andererseits Harne von niedrigerer D. nicht, sondern untersucht dieselben direkt. 20 ccm dieses Harns versetzt man mit 7 ccm 15%ig. Natronlauge, schüttelt einmal um, gibt 3 ccm einer Kupfersulfatlsg. hinzu, die 138,78 g CuSO_4 im l enthält, und schüttelt 10 Sekunden lang kräftig durch. Man filtriert dann durch ein grobporiges Filter, gießt die ersten 2 ccm Filtrat weg und fängt das in den nächsten 6 Minuten durchlaufende Filtrat in Reagensgläsern von bestimmter Weite auf. Bei nicht diabetischen und nicht diabetisch belasteten erwachsenen Personen findet man in der Regel, mäßige Kohlenhydratnahrung vorausgesetzt, nur ganz schwach gefärbte Filtrate, bei hoher Kohlenhydrataufnahme und hoher D. des Harns, sowie im Kindesalter dagegen in $\frac{1}{6}$ der Fälle positive Rk., bei Nachkommen von Diabetikern in ca. 60% der Fälle Blau-, bezw. Blaugrünfärbung des Filtrats. Die Bedeutung dieser Rk. (Vorstufe der Diabetes?) und ihre Ursachen werden vom Vf. eingehend besprochen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 157—71. [5/3.*] Berlin.)

DÜSTERBERN.

R. Kržian, Beitrag zur Safranuntersuchung. Nach dem Codex alimentarius austriacus ist Safran mit mehr als 20% Invertzucker als verfälscht anzusehen. Da der Wassergehalt des Safrans bedeutend schwankt, ist diese Angabe wohl als auf Trockensubstanz bezüglich anzusehen. Um eine Grundlage für die Beurteilung dieses Wertes zu erhalten, hat Vf. einige sicher reine Safranproben daraufhin untersucht. Zunächst zeigte sich dabei, daß das im Codex angegebene Verf. der Zuckerbest. im Safran den Invertzuckergehalt viel zu niedrig finden läßt, sobald ein großer Bleiüberschuß zu entfernen ist, was mit bei 20° gesättigter Na_2SO_4 -Lsg. geschehen soll. Bei Anwendung einer bei 20° gesättigten Lsg. von Na-Phosphat werden dagegen richtige Werte für den Invertzucker gefunden. Vf. verfährt zur Zuckerbest. mit dieser u. einigen anderen Abänderungen des im Codex vorgeschriebenen Verf. wie folgt: Die Trockensubstanz von 6 g Safran, von der Wasserbest., wird in einem Meßkolben von 300 ccm mit etwa 200 ccm W. über Nacht ausgezogen, dann mit 16 ccm Bleiessig versetzt und zur Marke aufgefüllt. Nach etwa 20 Min. wird vom Nd. abgesaugt. 100 ccm Filtrat werden mit 20 ccm Na-Phosphatlsg. versetzt und nach 1—2 Stdn. filtriert. Je 30 ccm des Filtrats, entsprechend 25 ccm des Safran-auszugs, dienen zur direkten Invertzuckerbest. Das Invertieren geschieht, indem 60 ccm des Filtrats mit 5 ccm HCl (D. 1,1) während 10 Min. auf 67—70° erwärmt und danach auf 100 ccm aufgefüllt werden. Von dieser Lsg. wurden 50 ccm zur Zuckerbest. verwendet, um vor u. nach der Inversion mit gleichen Substanzmengen zu arbeiten, weil in der Zuckertabelle nach MEISZL der gefundene Zucker nicht proportional der Menge des gebildeten Cu_2O wächst.

Da das beim Entbleien mit Na_2SO_4 ausfallende PbSO_4 Invertzucker mitreißt, wie gezeigt wurde, so muß mit Sulfat verfälschter Safran bei der Zuckerbest. Schwierigkeiten bereiten. Was die im Codex angegebene Grenzzahl für den Invertzuckergehalt angeht, so sind in reinen Proben Safrans bereits 22,56—24,35% davon gefunden worden (vgl. NOCKMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 23. 453; C. 1912. I. 2080). Auch die dort angegebene Grenze für den Sandgehalt (0,5%) wird auf 1% zu erhöhen empfohlen. Dagegen fand Vf. bei reinem Safran nie mehr als 6% Asche; der Codex läßt hierfür 7% als Grenze zu. Weiterhin werden noch neuere Verfälschungen mit Borax, MgSO_4 (vgl. NESTLER, S. 1703) u. Zucker besprochen. Eine Aschenanalyse reinen Safrans ergab (%) für K_2O 45,58, Na_2O 2,16, CaO 5,93, MgO 5,53, Fe_2O_3 1,74, Al_2O_3 0,35, P_2O_5 15,54, SO_3 6,23, Cl 1,92, SiO_2 2,95, CO_2 9,58, Sand 3,00, Kohle (C) Spur, zusammen 100,51%, davon ab O für Cl 0,44, gibt 100,07%. Von der Asche waren 72,29% in W. l.; die l. Alkalität war 5,08, die unl. 1,84 ccm n.-Säure für 1 g Asche. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20.

Johannes Paessler, *Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder*. Außer den S. 705 dargelegten Mängeln haftet den bisherigen Verf. der grundsätzliche Fehler an, daß bei ihnen die Sulfationen, nicht aber die Wasserstoffionen bestimmt werden. Ferner haben sie fast ohne Ausnahme die Schattenseiten der indirekten Verf. Es werden nun die Gesichtspunkte für ein Verf. zur „Dialyse des Leders“ mitgeteilt, welches in allen Fällen ein sicheres Hilfsmittel zur Entscheidung der Frage bietet, ob ein Leder freie Schwefelsäure enthält oder nicht. Behandelt man vollständig neutrale Blöße mit verd. Lsgg. von freier Schwefelsäure, wobei man die Menge der Blöße und der Schwefelsäurelsg. nicht ändert, dagegen die Menge (Stärke) der Schwefelsäure, so ergibt sich, daß je mehr freie Schwefelsäure der Blöße dargeboten wird, ein desto geringerer, je weniger freie Schwefelsäure der Blöße dargeboten wird, ein desto größerer Prozentsatz davon in die Blöße geht. In keinem Falle, auch bei den geringsten Schwefelsäuremengen, werden diese von der (neutralen!) Blöße vollständig aufgenommen. Danach dürfte die Aufnahme von Schwefelsäure durch Blöße ein reiner Adsorptionsvorgang und also auch umkehrbar sein. Und das ist in der Tat der Fall. Die Blöße gibt beim Einbringen in reines W. an dieses adsorbierte Schwefelsäure ab, und zwar um so mehr, je mehr freie Schwefelsäure die Blöße enthielt. Durch Anwendung der Rkk. auf Wasserstoffionen wird so der qualitative *Nachweis von freier Schwefelsäure in der Blöße* sichergestellt. Findet sich im wss. Auszuge einer Blöße keine freie Schwefelsäure, so enthält die Blöße selbst gewiß keine solche. — Da Leder, in welchem freie Schwefelsäure gefunden wird, diese meist bereits in den Teilen der Herst. aufgenommen hat, in denen noch nahezu unveränderte Blöße vorliegt, so läßt sich dieser qualitative Nachweis der freien Schwefelsäure ohne weiteres auf das *Leder* übertragen. Um eine Störung des Nachweises durch gewisse wasserlösliche Stoffe des Leders zu verhüten, dialysiert man das Leder gegen W. Kann man im Diffusionswasser mittels Methylorangelsg., Kaliumjodidjodatlg. etc. freie Schwefelsäure nachweisen, so enthält bestimmt auch das Leder solche. (Collegium 1914. 126—28. 7/3. [18/2.] Deutsche Versuchsanstalt f. Lederindustrie Freiberg i. S.) BLOCH.

Georges Abt, *Mikroskopische Untersuchung der Haut und des Leders, angewandt auf das Studium der Salzflecken*. (Vgl. S. 185.) Vf. bespricht eingehend die Vorbereitung der Haut zur mikroskopischen Unters. u. die Ergebnisse dieser selbst an Hand zahlreicher Tafeln. Die beiden Arten der Salzflecken, die Vf. bereits früher (Collegium 1912. 388; C. 1912. II. 1081) unterschieden hat, sind zweifellos durch die gleichen Faktoren verursacht, aber die begleitenden Umstände sind verschieden. Die Flecken der ersten Gruppe sind durch die Ggw. des Ca-Phosphats ausgezeichnet; sie erscheinen dort, wo die Körner des CaSO_4 , vom NaCl herührend, lagen. Bei den Flecken der zweiten Gruppe ist kein Ca-Phosphat angesammelt, u. die Wrkg. des NaCl ist nicht so offenbar. Auf Grund seiner Unters. gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß der gemeinsame Faktor bei der B. der Flecken beiderlei Art das Eisen zu sein scheint, dessen in normalem Zustande unl. Spuren auf verschiedene Art und Weise gel. und fortbewegt werden. Als unmittelbare Ursache für die B. der Flecken kommt aber bei jeder Gruppe eine andere in Frage, bei der ersten die Gipskörner, bei der zweiten vielleicht die B. von Eisencarbonat infolge Mikrobentätigkeit. (Collegium 1914. 130—50. 7/3. Paris. PASTEURSches Inst.) RÜHLE.

V. Kubelka, *Beitrag zur refraktometrischen Gerbstoffbestimmungsmethode*. Es werden die bei der Unters. nach ZWICK (vgl. FALCIOLA und CORRIDI, Collegium

1910. 21; C. 1910. I. 872) mehrerer natürlicher Gerbstoffmaterialien erhaltenen Werte angegeben; diese entsprechen, soweit eine solche Unters. bereits stattgefunden hatte, den früher gefundenen Werten; neu hinzu treten die vom Vf. festgestellten Werte für chinesische Galläpfel 0,178—0,180, europäische Galläpfel 0,183, smyrnaische Galläpfel 0,182—0,186, Knoppere 0,183, Algarobilla 0,192—0,208. („Technikum des Ledermarktes“ 1913. Nr. 79. 4/10.; Collegium 1914. 150—51. 7/3.)

RÜHLE.

B. Lauffmann, *Fortschritte in der Unterscheidung und Prüfung von Gerbstoffextrakten*. Zusammenfassende Besprechung der hauptsächlichsten Verff. und Rkk. zur Prüfung von Gerbstoffen und Gerbstoffgemischen u. deren in den letzten zehn Jahren eingetretener Erweiterung u. Vervollkommnung. (Collegium 1914. 211—25. 4/4. [17/3.] Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.)

RÜHLE.

J. Cerdeiras, *Die Vanillin-Salzsäurereaktion zur Erkennung von ätherischen Ölen*. Als Reagens dient eine stets frisch zu bereitende Lsg. von 0,5 g Vanillin in wenig A. und verdünnt mit HCl, D.¹⁵ 1,10, zu 100 g. Zu 5 ccm des Reagenses fügt man 1 Tropfen des zu untersuchenden Öles, schüttelt gut durch und läßt eine Viertelstunde vor Licht geschützt bei gewöhnlicher Temp. stehen. Hierauf erwärmt man 5 Minuten auf dem sd. Wasserbade und schüttelt nach dem Erkalten mit Chlf. durch. Die Färbungen während der 3 Behandlungen werden mit denjenigen bekannter Öle oder mit den Angaben der beigegebenen Tabelle verglichen. Die Tabelle enthält 42 äth. Öle. (Pharm. Zentralhalle 55. 339—41. 9/4. München.)

DÜSTERBEHN.

D. Holde, *Über die refraktometrischen Eigenschaften von technischen Paraffinen*. Experimentell mitbearbeitet von **H. Heinr. Franck**. Die mit reichhaltigen Tabellenmaterial versehene Arbeit beschäftigt sich mit dem Nachweis von Zusätzen von Paraffin zu Ceresin auf Grund der refraktometrischen Eigenschaften. Es wurde zunächst durch fraktionierte Fällung und refraktometrische Prüfung der einzelnen Fraktionen der Nachweis erbracht, daß in künstlichen Mischungen von zweifellos reinen Ceresinen mit praktisch ölfreien technischen Paraffinen von den FF. 42 bis 58° letztere refraktometrisch nachweisbar sind. Dann wurden dieselben Konstanten bei technischen Paraffinen bestimmt. Über die einzelnen Fraktionierungsverfahren, über die Ergebnisse bei den einzelnen Paraffin- und Ceresinarten, sowie über die Schlußfolgerungen, die Vf. daraus ziehen, ist das Original einzusehen. (Petroleum 9. 669—74. Februar.)

FRANCK.

Klinger, *Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech*. Die Methode von **KRAMER** u. **SARNOW** hat durch die verschiedene Handhabung größere u. kleinere Differenzen gezeigt. Die Fassung der Vorschrift wird nun genau festgelegt u. wie folgt abgeändert: In einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden, welches in einem Ölbad von ähnlicher Form hängt, schmilzt man bei ungefähr 150° soviel von dem zu untersuchenden Pech, daß die Höhe der geschmolzenen Schicht etwa 7 mm beträgt; in diese taucht man das eine Ende eines etwa 10 cm langen, an beiden Enden plangeschliffenen, offenen Glasröhrchens von 6 mm lichter Weite bis zum Boden ein, läßt es darin 1 Min. stehen, bis das um das Röhrchen befindliche Pech geschmolzen ist, schließt beim Herausnehmen die obere Öffnung mit dem Finger und setzt das mit Pech gefüllte Ende des Röhrchens auf eine kalte Glasplatte. Nach dem Erkalten entfernt man das an der äußeren Wand des Röhrchens haftende Pech und hat jetzt im Innern eine Pechschiicht von rund 5 mm Höhe. Auf diese gibt man 5 g Quecksilber aus einem mit Teilstrich versehenen Röhrchen und hängt das so beschickte Proberohr in ein mit W. von 40° gefülltes Becherglas, welches sich in einem zweiten mit W. der gleichen Temp. gefüllten Bechergläse

befindet. In das innere Becherglas taucht man das Thermometer so ein, daß sein Quecksilbergefäß in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen liegt, und erhitzt nun mit mäßiger Flamme derart, daß die Temp. in der Minute um 1° steigt. Die Temp., bei welcher das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, notiert man als Erweichungspunkt des Peches. (Chem. Ind. 37. 220. 15/4. Lab. d. Teerproduktvereinigung. Essen-Ruhr.) BLOCH.

Friedrich Chrometzka, *Der chemische Nachweis von Kadavermehl und Knochenmehl in Fischmehl*. Er gelingt durch Extraktion des Fettes u. dessen Unters., insbesondere auf Refraktion u. Jodzähl. Im allgemeinen muß bei reinen Fischmehlen letztere über 100 liegen. Außerdem kommt noch die Unters. u. Mk. in Frage. Das UHLENHUTSche Verf. verspricht Erfolge, indes ist die Beschaffung des Serums schwierig. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 88—90. 15/3. [16/2.] Bremerhaven.) RÜHLE.

Technische Chemie.

W. R. Schoeller, *Sauerstoff und metallisches Antimon in Rohantimon*. Es war bereits früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 517; C. 1913. II. 301) wahrscheinlich gemacht worden, daß ein Mindergehalt an S in natürlich vorkommendem Sb_2S_3 auf Gehalt an O zurückzuführen sei. Durch neuere Unters., über die berichtet wird, hat Vf. nachgewiesen, daß diese Annahme zutreffend ist; außerdem wurde festgestellt, daß auch geringe Mengen metallischen Sb im Rohantimon vorhanden sind. Die untersuchte Probe enthielt (%): Sb 73,56, S 22,45, Fe 0,70, unl. 0,05; zusammen 96,76. Durch Erhitzen einer Probe bis zum Schmelzen im H_2S -Strome konnte aus der Zunahme des Gewichtes und dem gebildeten W. ein Gehalt an O von 3,18% berechnet werden, der etwa dem Fehlbetrage an 100 entspricht u. einen Gehalt von 15,9% Sb_2O_3 in dem Rohantimon ergibt. Durch Ausziehen der fein gepulverten Probe mit h. konz. HCl wurde 2,54% eines Rückstandes erhalten, der sich als metallisches Sb zu erkennen gab. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 169—70. 28/2. [2/2*].) RÜHLE.

Robert B. Sosman, *Die physikalische Chemie der Segerkegel*. (Vgl. S. 1013.) Die Segerkegel werden phasentheoretisch betrachtet. Die Kegel Nr. 28—42 bestehen aus zwei Bestandteilen, aus Siliciumdioxid (Quarz) u. Aluminiumoxyd. Der Quarz geht bei Temp. oberhalb 1600° rasch in *Kristoballit* über, der bei 1625° schmilzt. Al_2O_3 schmilzt bei 2050° . Beim Zusammenschmelzen beider Bestandteile bildet sich *Sillimanit*, Al_2SiO_5 , der bei 1816° schmilzt. *Kristoballit* und *Sillimanit* einerseits u. *Sillimanit* u. Aluminiumoxyd andererseits bilden Eutektika. Es wird gezeigt, daß nicht allein die Temp., sondern auch die Zeit des Erhitzens von Einfluß auf das Zusammenschmelzen der Kegel ist, indem sich aus den festen Bestandteilen auch unterhalb der Schmelztemp. bei längerem Erhitzen flüssiges Eutektikum bilden kann. Ganz analog verflüssigen sich festes *Guajakol* vom F. 23° und festes *Salol* vom F. 42° nach dem Zusammenreiben bei Zimmertemp.

Die Kegel Nr. 5—27 bilden ein Vierstoffsystem: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$. Als Verbindungen dieser vier Bestandteile können auftreten: Calciumsilicat, CaSiO_3 , Aluminiumsilicat, Al_2SiO_5 und *Orthoklas*, KAlSi_3O_8 oder $\text{K}_2\text{SiO}_5\text{-Al}_2\text{SiO}_5\text{-4SiO}_2$. Die hier auftretenden komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse werden an dem einfacheren Dreistoffsystem $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ sowie $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF}$ erläutert. Das Vierstoffsystem kann auf ein Dreistoffsystem zurückgeführt werden, wenn man die erwähnten drei Verbb. als Bestandteile und das überschüssige SiO_2 als neutrale Substanz betrachtet, welche das Kegelgerüst bildet. Es wird dann das

Dreistoffsystem Orthoklas- CaSiO_3 - Al_2SiO_5 , graphisch erläutert. Zwischen den beiden letzten Bestandteilen tritt als Verb. der *Anorthit*, $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_5$, auf.

Die neuen Borosilicatgläser von SIMONIS bilden noch kompliziertere Systeme, so daß deren Besprechung unterbleibt.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Segerkegel nicht zur Temperaturmessung dienen können, sondern nur zur Beurteilung von Hitzewirkungen. (Transactions of the Ceramic American Society 15. 482—98. 4/4. 1914. [März 1913.*] Geophysik. Lab. des CARNEGIE-Inst. Washington. Sep. vom Vf.) MEYER.

Hugo Hermann, *Über die Berechnung der Glasuren*. Bei weiteren Verss. der Anwendungsmöglichkeit graphischer Verff. zur Berechnung der keramischen MM. und Glasuren (vgl. Sprechsaal 43. 469; 44. 9; C. 1910. II. 838; 1911. I. 1162) hat der Vf. eine verbesserte Tafel ausgearbeitet u. gibt einen Maßstab an, welcher bei Anwendung eines mm-Maßstabes die Umrechnung von Gewichten in Mole und umgekehrt in einfacher Weise auszuführen gestattet. (Sprechsaal 47. 253—57. 9/4. Keram. Fachschule Teplitz-Schönau.) BLOCH.

N. Kugel, *Metallurgie*. Bericht über Fortschritte in der Metallurgie von Zink, Kupfer, Blei, Gold und Silber im Jahre 1913, nach privaten Mitteilungen und Veröffentlichungen zusammengestellt. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 226—42. 8/4. Berlin.) BLOCH.

H. M. Howe und A. G. Levy, *Über den Einfluß des entmischenden Glühens auf die mechanischen Eigenschaften von niedriggekohtem Flußeisen*. (Vortrag auf der Clevelandvers. des Amer. Inst. of Min. Eng. Okt. 1912.) Bei Erhitzen auf höhere Temp. unterhalb des Umwandlungsgebietes findet eine zunehmende Trennung der vorher innig gemischten perlitischen Strukturteile Zementit u. Ferrit statt. Vf. geben eine zusammenfassende Darst. der Einw. eines derartigen Glühens auf die mechanischen Eigenschaften von *niedrig gekohtem Flußeisen* und *übereutektischem Stahl* und teilen dabei verschiedene eigene Verss. mit. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 138—51. 6/2.) GROSCHUFF.

Joh. Driesen, *Untersuchungen über die thermische Ausdehnung und die Lösungsgeschwindigkeit von Kohlenstoffstählen*. Vf. bestimmte die Ausdehnungskoeffizienten ausgeglüheter und abgeschreckter Kohlenstoffstähle mit 0,05—3,80% C bei der Erhitzen und bei der Abkühlung, sowie die Lösungsgeschwindigkeit in verd. H_2SO_4 der abgeschreckten u. angelassenen Stähle. Die *ausgeglühten Stähle* zeigen in den Längenänderungskurven bei ca. 180° Unregelmäßigkeiten, die auf eine Umwandlung des Cementits zurückzuführen sind. Der unterhalb 180° stabile α -Cementit besitzt einen kleineren, der oberhalb 180° stabile β -Cementit angenähert den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie der Ferrit. Ferner lassen sich aus den Längenänderungskurven die Umwandlungstemp. der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen bestimmen. Die Temp. der $\beta\gamma$ -, $\alpha\gamma$ - und Perlit-Umwandlung stimmen mit den von anderen Autoren nach der pyrometrischen Methode erhaltenen Angaben gut überein (nur die Perlitumwandlung wurde beim Erhitzen 10—20° höher gefunden). Die Umwandlung des Perlits wurde bei n. Abkühlung im Mittel zu 707° (bei stark verlangsamer etwas höher), beim Erhitzen zu 739° gefunden. Im Widerspruch zu LE CHATELIER und in Übereinstimmung mit CHARPY u. GRENET ergab sich der Ausdehnungskoeffizient für Eisen mit 0,85% C oberhalb der Haltepunkte als konstant. Die Ausdehnungskoeffizienten zwischen 900 und 1000°, 20 und 1000°, resp. 700 u. 1000° in Abhängigkeit vom O-Gehalt oberhalb 0,85% C zeigen bei etwa 1,7%

ein Maximum (wahrscheinlich infolge Lsg. von Carbid in den Mischkrystallen). Im Umwandlungsgebiet tritt ein Maximum der Längenänderung bei 0,33% C auf.

Abgeschreckte Kohlenstoffstähle bis herab zu den Stählen mit den kleinsten untersuchten C-Gehalten zeigen eine Kontraktion zwischen 275 u. 340°, bis 0,6% C auch zwischen 100 und 150°. Beim Anlassen, sowohl zwischen 20 und 200° wie zwischen 200 und 500° erfahren sie dauernde Verkürzungen, deren Maxima bei 0,9% C liegen. Die Lösungsgeschwindigkeit abgeschreckter u. dann angelassener Stähle in verd. H_2SO_4 zeigen zwischen 350 u. 420° ein Maximum, zwischen 100 u. 200° ein Minimum. In Abhängigkeit vom C-Gehalt zeigen die Kurven der Lösungsgeschwindigkeit bei gleicher Anlaßtemp. bei ca. 0,9% C einen Knick. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 129—38. 8/2. 161—69. 8/3. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Ch. Muller, *Über die natürlichen Farbstoffe des Zuckerrohres und ihren Einfluß auf die Herstellung des Zuckers*. Es sind das Chlorophyll, das Anthocyanin, das hauptsächlich im roten Zuckerrohre vorkommt, und ein sich mit Alkalien gelb färbender Stoff, wahrscheinlich ein Pigment, das sich im Mark findet, wenig l., aber sehr widerstandsfähig ist u. sich in allen Arten Zuckerrohr findet. Es werden die Eigenschaften der 3 Stoffe u. ihr Verhalten gegen entfärbende u. oxydierende Reagenzien besprochen u. als Ergebnis der Unters. angegeben, daß die Sulfittierung diese Stoffe nicht viel beeinflußt, daß aber die Saturierung u. Phosphatierung zur Reinigung des Zuckersaftes davon ausreichen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 647—52. März.)

RÜHLE.

Oscar Diehl, *Über Glykolsäure und deren Anwendung*. Rezepte für die Verwendung der Glykolsäure im Druck mit basischen, Woll- u. Beizenfarbstoffen etc. (Färber-Ztg. 25. 138—41. 1/4.)

HÖHN.

Edwin Roy Watson, *Eine Beziehung zwischen chemischer Konstitution und Farbtiefe von Farbstoffen*. Bei einem Vergleich sehr ähnlich konstituierter Farbstoffe mit erheblichen Unterschieden in der Farbtiefe stellt sich heraus, daß solche Farbstoffe, welche in allen möglichen tautomeren Formen chinoid sind, tief gefärbt sind, wenn die Tautomerisation zwischen zwei chinoiden Formen erfolgt (S. 1431). Diese Regel ist jedoch durch andere zu ergänzen, da sie allein nicht ausreicht. So ergibt sich zunächst durch nähere Best. der HEWITTschen Regel (Journ. Chem. Soc. London 91. 1257; C. 1907. II. 1076), daß Farbstoffe mit einer langen Kette abwechselnder einfacher und doppelter Bindungen in der chinoiden Form im allgemeinen tief gefärbt sind. Farbstoffe, welche chinoid und nichtchinoid sein können, sind um so tiefer gefärbt, je beständiger die chinoide Form ist; es gibt zwar keine zuverlässige allgemeine Methode zur Best. dieser relativen Beständigkeit, doch zeigen die Vergleiche von Rhodamin B mit Rhodamin 3B, von Eosin und Äthyleosin usw., daß Rhodamin B und Eosin chinoid sind, obwohl sie nichtchinoid sein könnten. Die Vertiefung der Farbe durch eine wachsende Anzahl von auxochromen Gruppen kann einige Abweichungen von den vorangehenden Regeln erklären; dagegen steht die NIETZKische Regel, nach welcher Alkylierung oder Arylierung von NH_2 oder Ersatz von OH durch substituiertes NH_2 die Farbe vertiefen, in keinem Zusammenhang mit den vorhergehenden. Zur Erklärung der gelben Farbe des Auramins bedarf es nicht der Annahme eines Gelb zweiter Ordnung (STRAUS, ZEIME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2267; C. 1913. II. 768), da die geringe Farbtiefe durch die Möglichkeit der nichtchinoiden Form $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2, HCl$ erklärt ist. (Journ. Chem. Soc. London 105. 759—67. März. Indien. E. Bengal. Dacca College.)

FRANZ.

E. de Barry Barnett, *Die Chemie der Küpenfarbstoffe*. Gedrängte Übersicht. (Ztschr. f. Farbenindustrie 13. 73—75. 1/3. 85—87. 15/3. 97—100. 1/4) HÖHN.

Leopold Pollak, *Ein neues Klär- und Entfärbungsmittel für die Gerbestraktivindustrie*. Über das Mittel hat Vf. bereits berichtet (Collegium 1913. 84; C. 1913. I. 1476); die dort genannte Firma nennt es: Edamin, vegetabilisches Blut. Es wird aus Sojabohnen bereitet; es empfiehlt sich, zur Steigerung der Wrkg. die wss. Emulsion des Edamins 24—36 Stdn. in der Wärme stehen zu lassen. Es tritt dabei durch Einw. von Schimmelpilzen eine Zers. ein, die sich durch Säuerung u. Abscheidung eines käseartigen Gerinnsels äußert. Diese gut gemischte, wie Milch aussehende Lsg. ist vorteilhafter zum Klären u. Entfärben gerbstoffhaltiger Brühen geeignet als die einfache Emulsion des Mittels in W. (Collegium 1914. 129—30. 7/3. [23/2.] Aussig a. E. Techn. Vers.-Anst. f. Gerbstoff- u. Lederind.) RÜHLE.

W. Moeller, *Die Sulfitcelluloseablauge als Gerbmittel und ihr Nachweis im Leder*. Die Sulfitcelluloseextrakte enthalten nach der Filtermethode nur etwa 24 bis 25% Gerbstoff und es lassen alle über deren Gerbwrg. angestellten Verss. erkennen, daß auch nur diese geringen Mengen Gerbstoff in dem Extrakt bei den üblichen Gerbverf. ausgenutzt werden. Die als Gerbstoffe bezeichneten Bestandteile der Sulfitcelluloseextrakte sind Ligninsulfosäuren, die große Affinität zur Hautsubstanz haben. Der Nachweis einer Verwendung solcher Extrakte beim Gerben gelingt mit der PROCTER-HIRSTSchen Rk. (vgl. GANSSE, Collegium 1912. 482; C. 1912. II. 1404) nicht, wenn das zu prüfende Leder lediglich mit W. ausgezogen wird; er gelingt aber, wenn das Leder 12—24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. mit 2%ig. NaOH behandelt wird; der alkal. Auszug wird dann schwach angesäuert, vom Nd. abfiltriert und das Filtrat geprüft. In gleicher Weise verhält sich auch Neradol, dessen Unterscheidung von Sulfitcelluloseextrakt nach STIASNY (Collegium 1913. 142; C. 1913. I. 1844) gelingt. Es zeigt sich nach allen Erfahrungen, daß der Sulfitcelluloseextrakt so gut wie keine Gerbwrg. besitzt. (Collegium 1914. 152—63. 7/3. [28/2.] Hamburg.) RÜHLE.

E. O. Sommerhoff, *Über Pikrinsäure- und Chinongerbung*. (Vgl. Vf., S. 1128.) Es zeigt sich, daß sich bei der Pikrinsäuregerbung der Gerbstoff während des Gerbvorganges nicht verändert, was bei der Chinongerbung der Fall ist, die einen vorbildlichen Gerbvorgang darstellt. Dabei nimmt das Chinon die durch Luft und Licht aktivierten H-Atome des W. auf, während für den O das elektrisch entgegengesetzt geladene Hautalbumin als Sauerstoffacceptor dient. Für die Ansicht, daß das Chinon dabei teilweise reduziert wird, spricht die bei der Chinongerbung zu beobachtende Violettfärbung der Haut. Diese Färbung geht allmählich in Braun über, was jedenfalls auf einer photochemischen Autoxydation zu einem braunen Oxychinon beruht; der dazu nötige O wird entweder dem oxydierten Albumin oder der Luft entnommen. Der Verlauf der Chinongerbung entspricht vielleicht ziemlich der Tanningerbung im Großbetriebe und unterscheidet sich von dieser wesentlich nur darin, daß die primär eintretende Reduktion des Chinons zu einem chinhydronartigen Körper eine Farbvertiefung hervorruft, während bei der Tanningerbung im Großbetriebe, wie meist bei Reduktionsvorgängen, eine Farbaufhellung erfolgt. Bei der Pikrinsäuregerbung liegt der Fall vor, daß ein an sich trockener, weißer Gerbstoff durch W. gelb wird und mit stark gelber Farbe auf die Haut zieht, wobei die Stärke der Gelbfärbung sehr von der Stärke der Belichtung beim Trocknen des Pikrinsäureleders abhängt. Dieser Übergang aus Weiß in Gelb ist nach Ansicht des Vfs. ein typischer photochemischer Vorgang, der eng mit dem

Benzolproblem verknüpft ist. Die einschlägigen Verhältnisse und theoretischen Anschauungen werden besprochen. (Collegium 1914. 225—29. 4/4. [28/3.] Turin.)
RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 273760 vom 26/2. 1913. [5/5. 1914].

Read Holliday & Sons Limited, Huddersfield, Yorkshire, Engl., *Verfahren zum Ausfärben von Pflanzenfasern*. Es wurde gefunden, daß mit direktem Baumwollschwarz gefärbte Baumwolle, also etwa mit *Titanschwarz* und *Chlorazolschwarz* gefärbte Baumwolle, vorteilhaft in Ggw. eines Oxydationsmittels und einer organischen S. mit den folgenden Verbb. behandelt werden kann, nämlich mit p-Phenylendiamin, p-Amino-p-oxydiphenylamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol u. deren Homologen und den folgenden Kondensationsprodd.: p-Phenylendiamin und 1 Mol. α -Naphthol, p-Phenylendiamin und 2 Mol. α -Naphthol, p-Phenylendiamin und 1 Mol. Phenol, p-Phenylendiamin und 2 Mol. Phenol, p-Phenylendiamin und 1 oder 2 Mol. o-Kresol, p-Phenylendiamin und 1 oder 2 Mol. m-Phenyl- oder -Tolylendiamin. Diese Nachbehandlung der Pflanzenfasern, welche vorher mit Direktschwarz gefärbt waren, bringt sehr schöne und kräftige Färbungen hervor, welche durch die Verwendung der genaunten Farben allein nicht erhalten werden können. — Durch Erhitzen der wss. Lsg. von α -Naphthol mit p-Phenylendiamin entsteht ein Kondensationsprod., das in silberglänzenden Schuppen kristallisiert.

Kl. 12i. Nr. 273665 vom 3/8. 1913. [4/5. 1914].

(Die Priorität der italienischen Anmeldung vom 7/2. 1913 ist beansprucht.)

Luigi Santa, Torino, Italien, *Vorrichtung zur selbsttätigen Regelung der Konzentration der in Bleikammern erzeugten Schwefelsäure o. dgl.*, gekennzeichnet durch eine von der an den Kammerwänden herabfließenden S. beschickten Wage, die bei zu hoher oder zu niedriger D. der S. ausschwingt und ein Laufwerk in Tätigkeit setzt, durch das ein den Wasserzufluß regelndes Ventil entsprechend eingestellt wird.

Kl. 12i. Nr. 273666 vom 8/5. 1913. [6/5. 1914].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 22/4. 1913 ist beansprucht.)

Ernest Marguet, Paris, *Verfahren und Apparat zur Herstellung von Alkali-peroxyden* durch Einwirkenlassen von Luft auf erhitze Alkalimetalle, gekennzeichnet durch die fortlaufende Ausführung aller Phasen des Herstellungsverf. auf mechanischem Wege im Innern des Oxydationsapp.

Kl. 12i. Nr. 273667 vom 27/5. 1913. [4/5. 1914].

Hermann Standinger, Zürich, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffwasserstoffsäure, bezw. stickstoffwasserstoffsäuren Salzen*. Es wurde gefunden, daß die *Stickstoffwasserstoffsäure* in guter Ausbeute entsteht, wenn man auf *Hydrazinhydrat*, bezw. Hydrazinsalze die *Nitrosamine* von sekundären Aminen, wie *Diphenylnitrosamin*, in alkal.-alkoh. Lsg. zur Einw. bringt. Die Rk. erfolgt langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen, und zwar nach folgender Gleichung:



Kl. 12i. Nr. 273761 vom 14/10. 1911. [5/5. 1914].

Thomsen Chemical Company, Baltimore, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Schwefel in solcher Form, daß er, in einer Flüssigkeit (z. B. Wasser) suspendiert,*

durch Schwefelsäure daraus nicht koaguliert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefel zusammen mit einem Kolloid, gegebenenfalls unter Zusatz einer verhältnismäßig kleinen, dem Gemisch eine rahmartige Konsistenz erteilenden Menge einer geeigneten Fl., wie z. B. W., äußerst fein verrieben wird.

Kl. 12i. Nr. 273762 vom 3/8. 1913. [7/5. 1914].

Toelle & vom Hofe und Johann Kronen, Cöln-Deutz, Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumnitrit. Versetzt man eine Nitritlg. mit Ammoniak oder Ammoniumsalsen und setzt dann Zinkstaub zu, so erhält man eine Lsg. von Hydroxylammoniumnitrit.

Kl. 12i. Nr. 273878 vom 15/12. 1910. [8/5. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Herstellung von Alkali- oder Erdalkalisulfidlagen, gekennzeichnet durch das kontinuierliche Verblasen von Alkali- oder Erdalkalisulfaten oder -bisulfaten in einem Schachtofen mit Koks oder Kohle und durch direktes Einlaufenlassen der erhaltenen Schmelze aus dem Ofen in W. oder schwache Sulfidlösung. Durch das Kaltrühren wird die Krystallisation sehr beschleunigt, so daß sie in wenigen Stunden beendet ist, während sie sonst 14 Tage bis 3 Wochen erfordert.

Kl. 12o. Nr. 273706 vom 29/4. 1911. [4/5. 1914].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von in Essigsäure und in Chloroform unlöslichen Acetylcellulosen. Es wurde gefunden, daß bei geeigneter Anwendung der verschiedensten Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Neutralsalzen, Bisulfaten, organischen Sulfosäuren, Sulfinsäuren usw., bei Acetylierungsverfahren der Cellulosen die zunächst gebildeten, in Essigsäure und Chlf. l. Acetylcellulosen bei längerer Berührung mit diesen Katalysatoren je nach der Art des Katalysators und seiner Anwendungsweise nach Menge und Temp. mehr oder weniger rasch in Acetylcellulosen übergehen, die sich durch ihre Unl. in Chlf. und in Essigsäure auszeichnen. Die neuen Acetylcellulosen sind in anderen Lösungsmitteln, wie Ameisensäure, Oxyssäuren und deren Estern, sowie den Säurederivaten der Oxyssäuren und deren Estern, wie Weinsäureester usw., Diacetylweinsäureester usw., in den Säurederivaten des Glycerins, z. B. in den Acetinen und Chlorhydrinen, in Nitromethan, Acetylentetrachlorid usw. l. Sie stellen technisch wertvolle Produkte dar, die für Kunstfäden, Films, Celluloid, Lacke usw. für sich und in Gemischen mit anderen Stoffen Verwendung finden können. Innige Gemische mit anderen Stoffen stellt man zweckmäßig durch Zumischung solcher Stoffe bei der Bereitung dieser unlöslichen Acetylcellulosen aus ihren gelösten löslichen Vertretern dar, wobei sich die zugemischten Stoffe beim Unlöslichwerden der Acetylcellulosen mit diesen abscheiden.

Kl. 12o. Nr. 273850 vom 8/10. 1912. [7/5. 1914].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung therapeutisch wirksamer Ester der Terpengruppe. Die Bromsubstitutionsprodd. der Alkyl-, bezw. Arylessigsäuren der allgemeinen Zus. $\text{R}_1 > \text{C} \cdot \text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, worin R u. R₁ einen Alkyl- oder Arylrest bedeuten, werden nach den geläufigen Methoden mit Alkoholen der Terpengruppe kondensiert. Die Prodd. sind wertvolle Sedativa und Hypnotica, die keine schädlichen Nebenwirkungen zeigen. — Bromdiäthylacetylbornylester (aus Borneol und Bromdiäthylacetylchlorid bei 80—90° oder aus Diäthylacetylbornylester, ölige Fl., Kp. 275—276°) ist eine klare, ölige Fl. von angenehmem, schwach campherartigem Geruch und Geschmack, Kp._{26—30} 188—190°. — Bromdiäthylacetylmethyl-

ester, fast geruch- und geschmacklose Fl., Kp.₄₅ 197—199°, Kp._{80—85} 213—218°. — Der *Diäthylacetylmenthylester* ist eine wasserhelle, wenig riechende Fl., Kp. 271 bis 273°. — *Bromdipropylacetylmenthylester* (aus Bromdipropylacetylchlorid u Menthol) ist eine ölige Fl., Kp. 205—207°. — *Bromdiäthylacetylcalyptolester*, Kp.₃₀ 190—195°, wird aus Bromdiäthylacetylchlorid und Eucalyptol dargestellt.

Bibliographie.

- Gildemeister, E., and Hoffmann, F.**, The Volatile Oils. 2. edition. (2 volumes.) Vol. I. London 1913. roy. 8. with figures. cloth. Mark 21.
- Goodenough, G. A.**, Principles of Thermodynamics. 2. edition. London 1913. roy 8. with figures. cloth. Mark 14,30.
- Handbuch, Neues, der Chemischen Technologie** (3. Folge von BOLLEYs Handbuch.) Herausgegeben von **C. Engler**. Band VI: **Strache, H.**, Gasbeleuchtung und Gasindustrie. Braunschweig 1913. gr. 8. XVI u. 1162 SS. m. 7 Tafeln u. Figuren. Mark 35.
- Herzog, J., und Hanner, A.**, Die chemischen u. physikalischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches V. Berlin 1913. 8. Leinenband. Mark 10.
- Jahrbuch der Chemie.** Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **B. Meyer**. Jahrgang 22: 1912. Braunschweig 1913. gr. 8. XII u. 577 SS. Mark 19.
- Jones, H. C., and Guy, J. S.**, Absorption Spectra of Solutions as affected by Temperature and Dilution. Quantitative study of Absorption by means of the Radiomicrometer. Washington 1913. 8. with figures. Mark 10.
- Jones, H. C., and others**, Freezing-point Lowering, Conductivity and Viscosity of Solutions of certain Electrolytes in Water, Methyl Alcohol, Ethyl Alcohol. Acetone and Glycerol and in Mixtures of these Solvents with one another. Washington 1913. 8. Mark 10.
- Mellor, J. W.**, Treatise on the Ceramic Industries. Volume I: Quantitative Inorganic Analysis, with special reference to the analysis of Clays, Silicates and related Minerals. London 1913. 8. 778 pg. with figures. cloth. Mark 31.
- Nernst, W., und Schönflies, A.**, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften: Kurzgefaßtes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 7., vermehrte Auflage. München 1913. gr. 8. XII und 444 SS. m. 85 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Oppenheimer, C.**, Die Fermente und ihre Wirkungen. 4., umgearbeitete Auflage. Band II. Leipzig 1913. gr. 8. SS. I—VIII u. 487—1150. Mark 36.
Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände. 1156 SS. Mark 56.
- Piest, C., Stich, E., und Vieweg, W.**, Das Celluloid. Beschreibung seiner Herstellung, Verarbeitung und seiner Ersatzstoffe. Halle 1913. gr. 8. XI u. 205 SS. m. 78 Figuren. Mark 8,60.
- Puccinelli, L.**, I Ioni elettrici nella Siderurgia. Torino 1913. 8. 64 pg. c. figure. Mark 1,30.
- Stirm, K.**, Chemische Technologie der Gespinnstfasern. Berlin 1913. gr. 8. XVI u. 410 SS. m. 54 Figuren. Mark 12.
- Tuchel, E.**, Repetitorium der Anorganischen Chemie. München 1914. 8. IV u. 75 SS. Mark 3.