

Apparate.

H. Stoltzenberg, *Kappenwaschflasche*. Die neue *Waschflasche* unterscheidet sich von der gewöhnlichen dadurch, daß der Fuß abgeschnitten und durch eine Kappe mit Schliff ersetzt ist. Sie ist zur Beschickung mit festen Trockenmitteln bestimmt und soll als Ersatz für die bisher übliche U-Rohre und Natronkalktürme dienen. Sie wird von der Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, hergestellt. (Chem.-Ztg. 38. 466. 9/4. Breslau.)
JUNG.

Paul Askenasy, *Neue elektrische Tiegelöfen für Laboratoriumsgebrauch, System Ubbelohde*. Nach dem von UBBELOHDE angegebenen Verf. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 1002; C. 1912. I. 965) werden neuerdings auch kleine Tiegelöfen in den Handel gebracht, die sich ausgezeichnet bewähren. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 253. 15/4. [25/3.] Karlsruhe i. B.)
SACKUR.

O. Falek, *Über Apparate zur Bestimmung der Viscosität von Flüssigkeiten*. Beschreibung einiger *Viscosimeter*. (Chem. Apparatur 1. 100—1. 10/4.)
BLOCH.

Paul Verbeek, *Über zwei neue Colorimeter*. Das Prinzip des neuen *Spektralcolorimeters* beruht auf dem bekannten Eintauchrohrsystem, wobei durch zwei unten geschlossene und meßbar auf- und abwärts bewegliche Rohre, die in zwei feststehende Zylinder tauchen, beliebige Schichthöhen der gefärbten Fl. eingestellt und abgelesen werden können, und auf dem Gesetz, daß die Konzentrationen zweier Fl., die ihre Färbung einem und demselben Farbstoff verdanken, den Schichthöhen dieser Fl. umgekehrt proportional sind, wenn zwei Lichtbündel, welche die beiden Flüssigkeitsschichten durchdringen, gleich gefärbt erscheinen. Die Konstruktion des neuen *Universal-Präzisionscolorimeters* beruht darauf, daß stets zwei horizontale Flüssigkeitsschichten von gleicher Dicke in bezug auf ihre Färbung untereinander verglichen werden, wobei die jeweilige Konzentration, bezw. Färbung der einen Lsg. verändert wird, bis gleiche Färbung beider Lsgg. eintritt. Einzelheiten der Konstruktion beider Colorimeter sind aus dem Original zu ersehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 203—8. 7/4. [24/2.] Dresden.)
JUNG.

Carl A. Nowak, *Umrechnungskurve für den Tintometer von Lovibond und den Stammerschen Colorimeter*. Vf. teilt eine experimentell ermittelte Kurve mit, um die Werte des einen App. in die des anderen umzurechnen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 323—24. April. [20/1.] Manitowoc, Wisconsin. Chem. Lab. der Wm. RAHR Sons Co.)
GRIMME.

William Brinsmaid, *Apparat zur Fettbestimmung nach der Methode Roese-Gottlieb*. Beschreibung eines handlichen App. nebst den zugehörigen Nebenteilen an der Hand mehrerer Abbildungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 324—25. April. Chicago. State Food Commission, 1623 Manhattan Building.)
GRIMME.

A. M. Buswell, *Modifizierter Apparat zur Fäulnisprobe*. Vf. hat den Originalapp. von JACKSON u. HORTON (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 328; C. 1910. I. 473) insofern umgeändert, daß der Verschlusskork mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Capillarrohr versehen wird, dessen längerer Schenkel in einem engen Reagensglas endigt. Die Diffusion von Gasen durch das Capillarrohr ist so gering, daß eine Absorption von Luft ausgeschlossen ist. Alles nähere besagt die Abbildung des Originals. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 325. April. New York. Lab. f. sanitäre Chemie d. Columbia Univ.) GRIMME.

Herbert H. Bunzel, *Ein vereinfachter billiger Oxydaseapparat*. Der App. besteht aus einem zweischenkligen Glasgefäß und einem auf dieses mittels Schlifflies aufsetzbaren Manometer und wird von der Firma EMIL GREINER, 45 Cliff Street, New York, angefertigt. (Journ. of Biol. Chem. 17. 409—11. April.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. W. Marden, *Untersuchungen über Extraktionsmethoden mittels unmischbarer Lösungsmittel mit Rücksicht auf ihre Verteilungskoeffizienten*. I. Mitteilung. Theoretische Erwägungen über zahlreiche Extraktionsmethoden mit unmischbaren Solventien (Perforationsmethoden) der Literatur. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 315—20. April 1914. [12/12. 1913.] Vermilion. South Dakota Food and Drug Dept.) GRIMME.

Emil Hatschek, *Zur Theorie der Liesegangschen Schichtungen*. In einer früheren Abhandlung war ein Vers. beschrieben worden, bei dem auf eine Jodkalium und Jodblei enthaltende Agargallerte eine Bleinitratlsg. gegossen wurde (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 124; C. 1912. I. 1650). Bei der Diffusion der letzteren in die Gallerte bildeten sich die gewöhnlichen, ausgezeichneten Jodbleischichtungen, obwohl zwar das Gel bereits Jodblei enthielt, und demgemäß die B. einer metastabil übersättigten Lsg. von PbJ_2 ausgeschlossen schien. Gegen dieses Experiment, welches die Übersättigungstheorie von W. OSTWALD zu widerlegen scheint, wendet sich R. E. LIESEGANG (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 74; C. 1913. I. 1853). Er wendet ein, daß die vorhandenen Jodbleikeime auf ungenügende Distanz wirken, um periodische Übersättigung u. demnach Schichtenbildung zu verhindern. Außerdem sind die in Ggw. von Jodbleikeimen gebildeten *Jodbleischichtungen* sekundär, d. h. es bildet sich erst ein anderes Bleisalz, welches geschichtet ausfällt, und dieses verwandelt sich nachträglich in Jodblei.

Diese beiden Einwände widerlegt der Vf., aus dessen Verss. hervorgeht, daß der Wirkungsradius der Keime sehr groß ist. Auch der zweite Einwand einer immerhin möglichen sekundären B. von PbJ_2 , dürfte nicht zutreffen. Ein einwandfreies Experiment gegen diese zweite Auffassung ist folgendes. Ein Probierglas enthält 1%ig. Agargel mit 0,1% Bleiacetat. Hierauf wurde ein kleines Quantum einer 0,5%ig. Kaliumbichromatlg. gegossen, die in das Gel diffundierte und ein sehr feines *Schichtensystem* bildete. Nach dem Eintrocknen wurde ein weiteres Quantum daraufgegeben, das nun unabhängig von dem ersten Schichtensystem ein zweites, viel breiteres bildete, in dessen Zwischenräumen aber das erste noch ganz deutlich zu sehen war. Dieses Ergebnis, nämlich zwei verschiedene Schichtensysteme im selben Gele, ist mit der Übersättigungstheorie unvereinbar. Auch die intermediäre B. eines anderen geschichteten Reaktionsprod. scheint in diesem Falle ausgeschlossen. Es kann daher ausgezeichnete Schichtenbildung eintreten, wenn die B. metastabil übersättigter Lsgg. ausgeschlossen ist.

Es wird dann noch hervorgehoben, daß die Schichtenbildung ein seltenes Phänomen ist, und daß auch das Gel von Einfluß ist. Es scheint sich ferner um eine periodische Änderung des Dispersitätsgrades und nicht des pro cem abgeschiedenen Quantums zu handeln. (Kolloid-Zeitschrift 14. 115—22. März. [22/1.] London.)

MEYER.

G. Poma und A. Patroni, *Einfluß der Neutralsalze auf den Zustand der Ionen in Lösung*. (Erste Mitteilung.) Die Neutralsalzwirkung hat man bisher meistens an katalytischen Vorgängen untersucht, und man schreibt die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht dem Einflusse des Neutralsalzes auf den Katalysator, sondern auf das reagierende Substrat zu. Neuere Unterss. von H. S. TAYLOR (Meddelanden fran K. Vetenskapsakademien Nobelinstitut 2 Nr. 34. 35. 37; C. 1913. II. 1547. 1548) haben aber den Nachweis geliefert, daß die Neutralsalzwirkung wahrscheinlich im Katalysator ihren Sitz hat. Da nun in den Lsgg. nicht nur die freien Ionen, sondern auch die nichtdissoziierten Moleküle der Salze und SS. als Katalysatoren funktionieren können. So wurde der Einfluß von Neutralsalzen auf den Zustand der in Lsg. befindlichen Ionen und Moleküle, unabhängig von ihrer katalytischen Reaktion, untersucht. Es soll die Art des Einflusses ermittelt werden, den der Zusatz eines gemeinschaftlich mit einem Elektrolyten in wss. Lsg. das Anion enthaltenden Neutralsalzes auf den Zustand dieses Elektrolyten ausüben muß. Läßt man z. B. auf eine *Kupfersulfatlsg.* eine Natriumsulfatlsg. einwirken, so werden sich erstens komplexe Salze bilden, zweitens wird eine auf Grund des Massenwirkungsgesetzes zustande kommende Herabsetzung des Dissoziationsgrades der beiden Sulfate eintreten. Außerdem erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß zwischen den verschiedenen in Lsg. vorhandenen Arten von Ionen und Molekeln eine Konkurrenz stattfindet, behufs Verteilung des zur B. der Hydrate erforderlichen W. Eine solche Konkurrenz wird schließlich zur Verringerung der Komplexität der minder beständigen Hydrate führen müssen. Durch die beiden ersten Einflüsse wird die Konzentration der einfachen Ionen und damit proportional auch die der wasserfreien Ionen vermindert, während durch den dritten Einfluß die Komplexität der Hydrate vermindert und so die Konzentration der wasserfreien Molekeln und Ionen erhöht wird. Je nach den Versuchsbedingungen und der Natur des verwendeten Stoffe wird bald die eine, bald die andere dieser entgegengesetzten Bestrebungen die Oberhand gewinnen.

Zur Untersuchung dieser Gleichgewichte wurde die *Best. des Potentialabfalles* zwischen einem Metalle und der Lsg. seines Salzes benutzt. Dabei wird angenommen, daß in der Lsg. nur die wasserfreien Ionen elektromotorisch wirksam sind. Der Lsg. wurden dann steigende Mengen eines Neutralsalzes zugesetzt und die Änderung der EMK. bestimmt. Untersucht wurden *Kupfersulfat* und *-nitrat*, wobei als Neutralsalze *Magnesiumsulfat*, *Kalium-*, *Rubidium-*, *Natrium-*, *Lithium-*, *Strontium-*, *Calcium-* und *Magnesiumnitrat* dienten. Auch der Einfluß eines A-Zusatzes wurde geprüft. Aus diesen experimentellen Prüfungen geht hervor, daß die scheinbare Konzentration des Cu-Ions mit wachsender Konzentration des Neutralsalzes zuerst abnimmt, durch ein Minimum geht und dann wieder wächst. Bei sehr großen Neutralsalzkonzentrationen kann die schließlich erreichte Cu-Ionenkonzentration größer werden als die der reinen Kupfersalzlsg. Es ergibt sich weiter, daß der Einfluß des Neutralsalzes sehr innig mit der Elektroaffinität des Kations zusammenhängt. Ferner sind die Salze, welche am meisten den Dissoziationsgrad des Kupfersalzes zu erhöhen scheinen, auch diejenigen, die zur B. von festen Hydraten von stärkerer Komplexität Anlaß geben können. Je verdünnter ferner das Substrat ist, destomehr überwiegt der dissoziationsverringerende Einfluß des Neutralsalzes. Diese Erfahrungen widersprechen also in keiner Weise der Annahme, daß der elektrolytische Lösungsdruck nur durch die wasserfreien Ionen

ausgeübt wird. Gleichzeitig muß man aber annehmen, daß die Ggw. einer wasser-
verwandten Substanz in der Lösung eine Verschiebung des Gleichgewichtes
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n \rightleftharpoons \text{Cu}'' + n\text{H}_2\text{O}$ nach rechts zur Folge hat. (Ztschr. f. physik. Ch.
87. 196—215. 7/4. 1914. [Dezember 1913 bis 16/1. 1914.] Inst. f. allgem. Chem. an
d. Univ. Parma.) MEYER.

O. Sackur, *Die Zustandsgleichung der Gase bei tiefen Temperaturen.* (Vor-
läufige Mitteilung.) Durch die Anwendung der Quantentheorie auf die Zustands-
gleichung der Gase war der Vf. zu der Schlußfolgerung gelangt, daß das BOYLE-
GAY-LUSSACsche Gesetz bei sehr tiefen Temperaturen versagt, und daß mit An-
näherung an den absoluten Nullpunkt der Temp. der Druck eines idealen Gases
nicht verschwindet, sondern einem endlichen Werte zustrebt (Jahr.-Ber. Schles.
Gesellsch. f. Vaterl. Kultur 1913; C. 1913. I. 1566). Die früher abgeleitete Zu-
standsgleichung nimmt in Gebieten, in denen die Abweichungen vom Gasgesetz
noch klein sind, die Form an:

$$PV = RT \left[1 + \frac{1}{12} \cdot \frac{A}{M} \cdot \frac{P^{2/3}}{T^{2/3}} + \frac{1}{10} \left(\frac{A}{M} \right)^{2/3} \frac{P^{1/3}}{T^{1/3}} \right],$$

wenn M das Molekulargewicht und A eine von der Theorie berechnete, für alle
Gase universelle Konstante bedeutet. Zu dieser Gleichung superponieren sich dann
noch die Abweichungen der VAN DER WAALSschen Theorie in Form eines für P
linearen Gliedes. Zeichnet man also die Drucke als Abszissen, die PV -Werte als
Ordinaten bei konstanter Temperatur auf, so muß man eine konkave Kurve er-
halten, deren Krümmung um so größer ist, je kleiner Druck, Temperatur und
Molekulargewicht sind.

Diese Theorie wurde nunmehr experimentell geprüft und bestätigt. Die Ver-
suche erstrecken sich auf *Wasserstoff*, *Helium*, *Stickstoff* und *Sauerstoff* in einem
Druckintervall von 0,07—1 Atm. und bei Temperaturen bis herab zum Kp. des
Wasserstoffs. Während bei N_2 und O_2 bei ihren Kpp. die PV -Isothermen gemäß
der VAN DER WAALSschen Theorie geradlinig sind, wurden bei He und H_2 die
konkave Krümmung beobachtet, die bei H_2 u. seinem Kp. der Theorie entsprechend
am größten war. Besonders bemerkenswert ist, daß die PV -Isotherme des He bei
—253° mit wachsendem Druck ansteigt, und zwar viel stärker als bei höheren
Temperaturen.

Der zu den Verss. benutzte App. wird durch eine Abbildung erläutert. Er
erlaubt, die PV -Werte mit einer Genauigkeit von 0,1% zu bestimmen. (Ber. Dtsch.
Chem. Ges. 47. 1318—23. 25/4. [8/4.] Dahlem. Kaiser Wilhelm Inst. f. Physikal.
u. Elektrochemie.) SACKUR.

S. Oba, *Die Absorption der γ -Strahlen.* Um festzustellen, ob γ -Strahlen bei
ihrem Durchgang durch Materie in ihrer Qualität eine Änderung im Sinne der
GRAYSchen Annahme (Philos. Magazine [6] 26. 611; C. 1913. II. 1645) erfahren,
bestimmte Vf. das Absorptionsvermögen von *Aluminium* und *Eisen* für nicht ver-
änderte primäre γ -Strahlen (Strahlungsquelle: Radiumemanation) und für solche
Strahlen, die härter machende Materialien von verschiedener Dicke (Kupfer, Zinn,
Blei) passiert hatten. Die erhaltenen Absorptionskurven lassen folgende Resultate
erkennen: Der Absorptionskoeffizient für primäre γ -Strahlen in Aluminium nimmt
mit zunehmender Dicke des „Härters“ bis 6,6 cm Al ab und bleibt dann praktisch
konstant bis 16 cm; der Absorptionskoeffizient in Eisen nimmt mit zunehmender
Dicke kontinuierlich ab. Das Material, durch das die γ -Strahlen zuerst gehen,
wirkt immer „härtend“. Die Abnahme des Wertes μ/D wird ausgesprochener für
größere Dicken des absorbierenden Materials; sie strebt einem Grenzwert zu.

Dieser Effekt wird um so deutlicher, je größer die Differenz der At.-Geww. zwischen härtendem und absorbierendem Material ist. Die härter gewordenen γ -Strahlen werden allmählich weicher, wenn sie durch zunehmende Dicken von absorbierendem Material gehen. Es scheint, zumal beim Eisen, daß die gehärteten γ -Strahlen bei großer Dicke des Absorbens sich demselben Durchdringungsvermögen nähern wie die primären γ -Strahlen. Das Härterwerden der γ -Strahlen kann durch die Heterogenität der primären Strahlen und einen größeren Betrag der Absorption und Streuung der weicheren Bestandteile erklärt werden. Das bei zunehmender Dicke der absorbierenden Substanz zu beobachtende Weicherwerden der „gehärteten“ Strahlen läßt sich vielleicht auf die Wrkg. von γ -Strahlen, die in den Absorptionsschichten erregt werden, zurückführen, also auf eine Umwandlung eines Teiles der ursprünglichen γ -Strahlen. Diese erregten Strahlen müssen in allen Fällen weicher sein als die erregenden Strahlen, und die austretenden Strahlen müssen einen Gleichgewichtszustand erreichen, wenn das Verhältnis von Primärstrahlen und weicheren erregten Strahlen einen bestimmten Wert angenommen hat. (Philos. Magazine [6] 27. 601—7. April. Manchester. Univ.) BUGGE.

J. W. Nicholson, *Die Hochfrequenzspektren der Elemente und die Struktur des Atoms*. Vf. diskutiert die BOHRsche Theorie (vgl. S. 1629) der Spektren, die seiner Ansicht nach modifiziert werden muß, wenn sie in Einklang mit den Ergebnissen neuerer Veröffentlichungen von RUTHERFORD, BARKLA etc. über die Zahl der Elektronen in den Atomen gebracht werden soll. Auch die Hypothese von VAN DEN BROEK (vgl. Physikal. Ztschr. 14. 32; C. 1913. I. 870) bedarf in ihrer gegenwärtigen Form einer Änderung. In den Fällen von Wasserstoff- und Heliumatomen, in denen nur ein Elektron in Betracht kommt, führt die BOHRsche Theorie nicht zu Widersprüchen; wenn mehr Elektronen im Atom vorhanden sind, müssen kompliziertere Anordnungen angenommen werden, als sie die BOHRsche Theorie vorsieht. Erläutert wird dies am Beispiel des Lithiumatoms. Auch die Berechnung der Valenzwerte auf Grund der Vorstellungen von BOHR führt nur bei geeigneter Modifizierung derselben zu annehmbaren Ergebnissen; insbesondere muß die Hypothese VAN DEN BROEKs fallen gelassen werden, daß die Anordnung der Elemente im periodischen System die wahren Ordnungszahlen der Elemente wiedergibt. So ist z. B. die Annahme eines unbekanntn Elementes zwischen H und He mit der Atomzahl 3 erforderlich. Im Zusammenhang mit diesen Erörterungen wird die Anwendung der BOHRschen Theorie auf die von MOSELEY (vgl. S. 448 und folg. Ref.) erhaltenen Resultate diskutiert. Im Gegensatz zu MOSELEY sieht Vf. vorläufig keine Möglichkeit, die experimentellen Beobachtungen über Hochfrequenzspektren in einfache Beziehung zur BOHRschen Theorie zu bringen. Weitere Aufklärungen über die Atomstruktur sind zu erwarten aus der MOSELEYSchen Feststellung, daß die Frequenzen der Haupt-X-Strahlen der Elemente den Quadraten natürlicher Zahlen proportional sind. (Philos. Magazine [6] 27. 541—64. April. London. Univ.) BUGGE.

H. G. J. Moseley, *Die Hochfrequenzspektren der Elemente*. 2. (1. Teil: S. 448.) Die früher mitgeteilten Messungen wurden auf ca. 30 weitere Elemente ausgedehnt, so daß jetzt Messungsergebnisse für folgende Elemente vorliegen: Aluminium, Silicium, Kalium, Calcium, Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Yttrium, Zirkon, Niob, Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Zinn, Antimon, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Holmium, Erbium, Tantal, Wolfram, Osmium, Iridium, Platin u. Gold. Jedes Element, vom Aluminium bis zum Gold, ist charakterisiert durch eine ganze Zahl N , welche sein X-Strahlenspektrum bestimmt. Einzelheiten über das Spektrum

eines Elementes lassen sich daher aus den Spektren der Nachbar-elemente voraussagen. Die Atomzahl N ist identisch mit der Zahl der positiven Einheiten der im Atomkern enthaltenen Elektrizität. Die Reihenfolge der Atomzahlen deckt sich mit der Anordnung der zunehmenden At.-Geww.; eine Ausnahme bilden nur die Fälle, wo die letzteren nicht mit den zu erwartenden chemischen Eigenschaften im Einklang stehen (A, Co, Te). Lücken, in welche noch unbekannte Elemente hineingehören, sind drei vorhanden: zwischen Mo und Ru, zwischen Nd und Sa und zwischen W und Os. Die Reihenfolge der Atomzahlen beginnt beim Al mit der Zahl 13. Die Frequenz jeder Linie im X-Strahlenspektrum ist annähernd proportional $a(N-b)^2$, worin a und b Konstanten sind. (Philos. Magazine [6] 27. 703—13. April. Oxford. Elektr. Lab.)

BUGGE.

E. C. C. Baly, *Lichtabsorption und Fluorescenz*. Die Tatsache, daß eine und dieselbe Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln mehr als ein Absorptionsband gibt (vgl. Baly, Rice, S. 656), ist von Bedeutung für die Erklärung der *Phosphorescenz* und *Fluorescenz*. Ist λ_1 die Wellenlänge des Absorptionsbandes einer in A. gel. Substanz, wenn letztere ihre Kraftfelder bis zu einer bestimmten Stufe geöffnet hat, und sind λ_2, λ_3 etc. die Wellenlängen des absorbierten Lichtes, wenn die Substanz durch Lösen in andern Lösungsmitteln zu einer weiteren Stufe „aufgelockert“ worden ist, dann ist, wenn die Substanz in alkoholischer Lsg. Licht von der Wellenlänge λ_1 absorbiert, zu erwarten, daß einige der Schwingungen, die weiter aufgelockerten Stadien entsprechen, in Funktion treten; d. h. die Substanz wird unter Emission von Licht der Wellenlänge λ_2, λ_3 etc. fluorescieren. Die Wellenlänge des Lichtes, das von einer Substanz absorbiert wird, wenn sie durch Lösen in einem geeigneten Lösungsmittel weiter aufgelockert wird, müßte also dieselbe sein wie die des Fluorescenzlichtes, das in alkoholischer Lsg. emittiert wird, wenn die Substanz weniger weit aufgelockert ist. Dies ist tatsächlich der Fall; das von verschiedenen Verb. in alkoholischer Lsg. emittierte Fluorescenzlicht ist dasselbe wie das von ihnen in H_2SO_4 -Lsg. absorbierte. Daraus folgt, daß das Fluorescenzspektrum einer Verb. ein Maß ist für die Wellenlänge des Absorptionsbandes der Substanz bei weitergehender Öffnung ihrer Kraftfelder. Die Substanzen, bei denen mehr als zwei Absorptions- und Fluorescenzmaxima gemessen worden sind, zeigen eine konstante Differenz der Frequenzen zwischen beiden Maxima. Besonders deutlich geht dies aus den Beispielen der *o-Aminoazimsäure* und des β -*Naphthylamins* hervor; auch beim *Benzaldehyd*, sowie beim *Trinitroanisol* und *Trinitrobenzol* treten diese konstanten Differenzen auf. Verschiedene Substanzen, die nur zwei Maxima der Fluorescenz u. Absorption aufweisen, zeigen Frequenzdifferenzen von 400 oder $400 \times n$ (n = eine einfache ganze Zahl); hierhin gehören: *Phenol*, *Dibenzalaceton*, *Dianisalaceton*, *Dimethylchinol*, *Äthyl- α -Benzoylsuccinat*, *α -Naphthol*.

Vf. zeigt ferner, daß die Absorptionserscheinungen unter dem Gesichtspunkt der *Quantentheorie* behandelt werden können, und daß die theoretischen Folgerungen, welche sich aus dieser Anwendung der Quantentheorie ergeben, mit experimentellen Resultaten im Einklang stehen. Insbesondere gilt dies für die Konstanz der Frequenzdifferenzen zwischen den Absorptionsmaxima. Weitere Beweise für die Berechtigung quantentheoretischer Behandlung der Absorption ergeben sich aus den *Refraktionen*, die sich in Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten berechnen lassen. Diese Berechnungen werden im Original durchgeführt für *Chlor*, *Wasserstoff*, *Chlorwasserstoff*, *Wasserdampf*, *Ammoniak*, *Stickoxyd* und *Stickoxydul*. (Philos. Magazine [6] 27. 632—43. April. Liverpool. Anorgan. chem. Lab.)

BUGGE.

C. G. Darwin, *Die Theorie der X-Strahlenreflexion. 2. Teil.* (1. Teil: S. 1146.) Vf. versucht, durch Berücksichtigung des Einflusses, den die Schwingungen der Atome aufeinander ausüben, zu verbesserten Formeln für die Intensität der X-Strahlenreflexion an Krystallen zu gelangen. Ein Vergleich der neuen Formeln mit den experimentellen Resultaten ergibt eine unbefriedigende Übereinstimmung. Es zeigt sich, daß letztere auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß alle Krystalle mehr oder weniger große Unregelmäßigkeiten aufweisen, die zu störenden Reflexionen Anlaß geben. Berücksichtigt man diese Unvollkommenheit der Krystalle durch einen numerischen Faktor, so tragen die alten Reflexionsformeln den Tatsachen genügend Rechnung. (Philos. Magazine [6] 27. 675—90. April. [4/3.] Manchester. Univ.)
BUGGE.

Anorganische Chemie.

Alfred Charles Glyn Egerton, *Eine Untersuchung des Dampfdrucks des Stickstoffperoxyds.* Durch Überleiten von elektrolytisch hergestelltem H, dessen Menge mit einem Cu-Coulometer gemessen wurde, über festes, weißes Stickstoffperoxyd, F. $-10,5^{\circ}$, Kp. $22,5^{\circ}$, dessen fortgeführte Menge jodometrisch oder mit dem GRIESZSchen Reagens colorimetrisch bestimmt wurde, wurde der Dampfdruck von N_2O_4 zwischen -35° und -100° bestimmt. Die gefundenen Dampfdrucke liegen auf der Kurve: $\log p = 14,9166 + 0,0604 T$. Zwischen -60° und -40° wurden auch einige statische Dampfdruckbest. ausgeführt, die mit den dynamischen übereinstimmten. Ebenso stimmen die Resultate mit den nach RAMSAY und YOUNG aus dem Dampfdruck des W. berechneten Drucken und mit den Beobachtungen von SCHEFFER u. TREUB (Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam 14. 536; C. 1912. I. 1087), abgesehen von deren beiden kleinsten Werten, die etwas zu hoch sein dürften, überein. Die aus den Dampfdrucken berechneten Werte der chemischen Konstanten, 4,6, latenten Verdampfungswärme, 7821 cal., Mol.-Wärme der Fl., 26,9 cal. (18°), usw. können noch nicht als hinreichend sicher angesehen werden. Einige der nach der Gleichung berechneten Dampfdrucke seien hier angeführt:

t° . . .	-100	-90	-80	-70	-60	-50	-40	-30
p_{mm} . . .	0,0023	0,0093	0,036	0,151	0,605	2,44	9,77	39,24.

(Journ. Chem. Soc. London 105. 647—57. März. Woolwich. Royal Military Acad.)

FRANZ.

Carlo Sandonnini, *Thermische Analyse der binären Gemische von Chloriden einwertiger und zweiwertiger Metalle.* Die allgemeinen Resultate über die Chloride einwertiger Elemente, die bereits vom Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 503; C. 1912. I. 400) zusammengestellt worden sind, werden unter Erweiterung des experimentellen Materials durch die inzwischen neu untersuchten Kombinationen bestätigt. Diese neu untersuchten Kombinationen sind: RbCl, CuCl (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 493; C. 1912. II. 94); Alkali-halogenide, AgCl (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 196; C. 1912. II. 1263 und S. 615); CsCl mit CuCl; AgCl; TlCl (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 77; C. 1912. II. 1190). Die Arbeit enthält eine Wiederholung der Versuchsergebnisse für alle untersuchten Kombinationen. Dies gilt auch für die Kombinationen zweiwertiger Elemente mit einwertigen und zweiwertiger Elemente untereinander. Bezüglich der Kombinationen zweiwertiger Elemente sind die allgemeinen Resultate, die hier angegeben werden, bereits früher vom Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 634; C. 1913. I. 224) ebenfalls zusammengestellt worden. Zuletzt werden die früheren Unterss. über das Verhalten von

LiCl gegenüber den Chloriden von Mg, Ca, Sr, Ba (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 629; C. 1913. II. 338) unter dem Gesichtspunkt dargestellt, daß sie die Kombinationen einwertiger mit zweiwertigen Chloriden betreffen. In einer Anmerkung meint Vf., daß die von SCHAEFER (S. 741) durch optische u. krystallographische Gründe gestützte Annahme einer beim Schmelzen zersetzlichen *Verb. $\text{CaCl}_2\text{-BaCl}_2$* durch thermische Analyse nicht bewiesen sei. Ebensowenig hält er die thermische Analyse der Systeme *NaCl-CuCl* und *LiCl-CuCl* durch KORRENG (S. 610 und 1151), der teilweise zu abweichenden Resultaten gekommen ist, für bindend. (Gazz. chim. ital. 44. I. 290—386. 18/3. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.)

BYK.

W. Herz, *Die innere Reibung wässeriger Kaliumhaloidsalzlösungen*. Nach ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 1. 285) zeigen verd. wss. Kaliumhaloidsalzlsgg. im Gegensatz zu fast allen anderen wss. Salzlsgg. eine geringere innere Reibung als W. Nach HERZ und ANDERS (Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 271; C. 1907. II. 1294) ist jedoch die innere Reibung gesättigter wss. Kaliumhaloidsalzlsgg. größer als bei W. Danach muß die Kurve der inneren Reibung verschieden konz. Kaliumhaloidsalzlsgg. ein Minimum aufweisen. Diese Vermutung erwies sich bei neuen, bei 25° im OSTWALDSchen App. vorgenommenen Bestst. der auf W. als Einheit bezogenen relativen *inneren Reibung von Kaliumchlorid-, Kaliumbromid- und Kaliumjodidlsgg.* als richtig. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 338—40. 27/3. [19/2.] Pharmaz. Inst. Univ. Breslau.)

BLOCH.

P. Fedotlew, *Die Elektrolyse von Bariumchloridlösungen mit Quecksilberkathoden*. Nach Versuchen von J. Weizer. Bei der *Elektrolyse von Bariumchloridlsgg.* mit Quecksilberkathode ist es am zweckmäßigsten, nach dem Schema von KELLNER-SOLVAY zu arbeiten; die Zerlegung des Amalgams ist unter Erwärmen z. B. auf 60° durchzuführen. Die so erhaltene Lsg. scheidet beim Abkühlen auf Zimmertemp. direkt Barytkristalle ab. Die geringe Löslichkeit von Baryt bei gewöhnlicher Temp. macht das Verf. von CASTNER unter den angegebenen Bedingungen wenig geeignet. Jedoch bei 40—50° und bei ununterbrochener Zirkulation der Fl. durch die Kathodenkammern lassen sich nach dem Verf. von CASTNER auch bei mäßiger Spannung Lsgg. erhalten, aus denen sich beim Abkühlen Krystalle von $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ausscheiden. Bei den beiden Modifikationen des Verf. mit Quecksilberkathode, übt eine Erhöhung der Kathodenstromdichte einen günstigen Einfluß auf die Stromausbeute aus. Da das *Bariumamalgam* im Vergleich zu dem der Alkalien gegen W. stabiler ist, so kann man bei der Arbeit mit BaCl_2 die gleichen Resultate erzielen, bei Anwendung geringerer Stromdichten, als wie bei der Elektrolyse der Alkalichloride. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 325—37. 27/3. [24/1.] St. Petersburg. Polyt. Inst. Lab. für technische Elektrochemie.)

FISCHER.

R. J. Meyer, *Über das Scandium*. IV. Mitteilung. Der 2. Teil zusammen mit Alexander Wassjuchnow, Nelly Drapier und Emma Bodländer. *Zusammenfassende Mitteilung über Vorkommen, Darstellung und Chemie des Scandiums*. (Vgl. MEYER, GOLDENBERG, NERNST-Festschrift, 302; C. 1912. II. 902.) Es werden die seit 1908 gewonnenen Erfahrungen über das Scandium zusammengefaßt und besonders die Beobachtungen über die chemische Natur des Elementes gesammelt u. ergänzt. Im Referat sind nur die in früheren Arbeiten nicht enthaltenen Angaben berücksichtigt. I. Vorkommen. Für die Gewinnung des Scandiums bleiben als bequemes und leicht zugängliches Ausgangsmaterial nur die Oxydrückstände des Zinnwald-Altenberger oder des Sadisdorfer Wolframits übrig. — Die Analyse eines Zinnwalder *Zinnsteins* ergab 91,82% SnO_2 , 0,26% SiO_2 , 2,93% TiO_2 , 3,26% WO_3 ,

1,39% Fe_2O_3 + Al_2O_3 , 0,12% CaO und nur 0,03% Sc_2O_3 + ThO_2 . Die Aufschließung des Minerals mit H zeigt dabei erhebliche Vorzüge vor der Ätznatron- oder Soda-Schwefelschmelze.

II. Reindarstellung des Scandiumoxyds aus den Wolframitoxyden. Siehe oben. Die schließliche Trennung des Sc vom Th läßt sich außer durch fraktionierte Sublimation der wasserfreien Chloride, Abscheidung des Sc als wl. Scandiumnatriumcarbonat, ferner als Ammoniumscandiumtartrat, Abscheidung des Th als Jodat in salpetersaurer Lsg., noch durch Abscheidung des Th mit Ammoniumfluorid (AL. WASSJUCHNOW, Diss. Berlin, 1912) erreichen. Scandiumfluorid ist ll., Thoriumfluorid unl. in Alkalifluoridlsgg. Für die Reindarst. größerer Mengen von Sc kommen in erster Linie das Verf. mit Na_2CO_3 und mit Ammoniumtartrat in Betracht; das Jodat- und Fluoridverf. eignen sich hauptsächlich für die völlige Befreiung kleinerer Substanzmengen von Th .

III. Chemischer Charakter des Scandiums. Die unterscheidenden Merkmale, die das Sc von den anderen Erden trennen, sind in seiner stärker negativen Natur begründet. Hiermit steht in Zusammenhang, daß die Verbb. durch eine stärkere Neigung zur hydrolytischen Spaltung einerseits und durch die Fähigkeit zur B. starker Komplexe andererseits ausgezeichnet sind. In bezug auf die hydrolytische Spaltung der Lsgg. nähert sich das Sc einigermaßen dem Al ; die wss. Lsg. des Chlorids und Nitrats reagieren schwach sauer, sie werden durch Natriumacetat zum Teil, durch Natriumthiosulfat vollständig in der Siedehitze gefällt, wenn man sie vorher in der Kälte bis zum Auftreten eines Nd . neutralisiert; die durch obige Reagenzien nur sehr unvollständig gefällte Lsg. des Sulfats ist bis zu einem gewissen Grad komplex konstituiert (s. u.). — Vom Al unterscheidet sich das Sc grundsätzlich dadurch, daß das Hydroxyd nicht amphoter zu reagieren vermag, ferner durch die viel stärker ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung. In dieser Hinsicht ähnelt das Sc den vierwertigen Elementen Zr und Th ; insbesondere verbinden es mit dem Th recht weitgehende Beziehungen. — Die Abweichungen im Verhalten des Sc von dem der Cerit- und Yttererden entsprechen seinem wesentlich negativeren Charakter; es steht den schwächer basischen Yttererden näher als den Ceriterden.

IV. Die wichtigeren Verbindungen des Scandiums. Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich in erster Linie auf die Komplexbildung des Sc , zum Teil auch auf analoge Verbb. anderer seltener Erden. Scandiumchlorid u. Doppelchloride der seltenen Erden (von AL. WASSJUCHNOW). $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, weiße Nadelchen (aus konz. HCl), sl. in W . u. A . Das wasserfreie Salz sublimiert bei ca. 800° in flimmernden Blättchen; es ist etwas schwerer flüchtig als ThCl_4 , aber leichter als die Chloride der anderen seltenen Erden. In W . l. es sich unter Zischen und Erhitzung; beim Erhitzen an der Luft geht es in ein unl., gegen SS . und Alkalien beständiges Oxychlorid über. Die im Vergleich zu La und Y negativere Natur des Sc kommt auch in der Äquivalentleitfähigkeit des Chlorids zum Ausdruck. — Verss., das ScCl_3 mit Alkalichloriden aus wss. oder salzsauren Lsgg. zusammen krystallisieren zu lassen, schlugen bei NaCl , KCl , NH_4Cl und RhCl unter allen Umständen fehl, dagegen entstand mit CsCl ein äußerst ll. Doppelsalz. Analog liefern die Chloride des La , Nd , Tr und Sa beim Verdunsten der salzsauren Lsgg. über H_2SO_4 die entsprechenden Caesiumsalze in großen, sl. und stark hyroskopischen Krystallen. Bei den seltenen Erden genügt also schon die sehr geringe Affinitätsverschiebung vom Cs zum Rb , um den Zusammenhang des Komplexes unmöglich zu machen. — $\text{Cs}_3\text{PrCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, grüne Krystalle. — $\text{Cs}_3\text{NdCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tiefrosa, klare Krystalle. — $\text{Cs}_3\text{SaCl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, große, hellgelbe Krystalle. — $\text{Cs}_3\text{LaCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($5\text{H}_2\text{O}$?), undurchsichtige, farblose Kryställchen, anscheinend nicht isomorph mit den obigen.

Scandiumfluorid und Doppelfluoride (von AL. WASSJUCHNOW). *Scandiumfluorid* fällt aus Scandiumsalmag. mit HF oder Kieselflußsäure als schleimiger, in konz. HCl swl. Nd. In der Reihe der Ceriterden steigt die Löslichkeit der Fluoride in HCl mit fallender Basizität, also in der Reihenfolge La, Ce, Nd.; verd. Lsgg. der Chloride werden bei Zusatz von Kieselflußsäure unter Abscheidung der Fluoride langsam gefällt, und zwar in einer Geschwindigkeitsreihenfolge, die der Löslichkeit der Fluoride in HCl entsprechen; in mit HCl angesäuerten Lsgg. werden die Fällungen entsprechend verzögert oder auch verhindert, während die in HCl swl. Fluoride des Th und Sc sofort gefällt werden. Die Fluoride der Yttererden werden durch überschüssige Kieselflußsäure gelöst und erst durch Erhitzen bei starker Verd. wieder gefällt. — $(NH_4)_3ScF_6$, aus neutralen oder schwach sauren Scandiumlsgg. mit NH_4F beim Eindampfen; wasserhelle Oktaeder, sl. in W.; die Lsgg. sind beständig gegen Kochen und scheiden mit verd. HCl in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch ScF_3 ab. Ein Zeichen für das Vorliegen eines sehr starken Komplexes ist, daß NH_3 selbst beim Kochen kein Hydroxyd fällt; NaOH u. KOH fällen in der Hitze in normaler Weise. — Weniger komplex ist das beim Kochen mit NH_3 Scandiumhydroxyd abscheidende K_3ScF_6 ; wasserhelle Oktaeder, in W. schwerer l. als das Ammoniumsalz. — Na_3ScF_6 , mikrokristallinisch, swl. in h. W., ll. in verd. HCl.

Scandiumsulfat und Doppelsulfate (von N. DRAPIER). $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ ist unl. in absol. A., ll. schon in schwach verd. A. und unterscheidet sich von den Sulfathydraten der anderen seltenen Erden, mit Ausnahme des Zr, durch seine leichte Löslichkeit in W., die durch Zusatz von H_2SO_4 , wahrscheinlich unter B. eines sauren Salzes, erniedrigt wird. In trockener Luft verwittert es zum 5-Hydrat, bei ca. 400° entsteht das wasserfreie Salz $Sc_2(SO_4)_3$, bei Rotglut $Sc_2O(SO_4)_2$. Oxalsäure fällt die Lsg. des Sulfats nur langsam und unvollkommen, Natriumsulfat nur zum kleinsten Teil. Verss. über die Ionenwanderung ergaben, daß sich bei Scandiumsulfatlsgg. mehr als die Hälfte des nach den Elektroden gewanderten Sc im Anodenraum findet, während in Chlorid- und Nitratlsgg. das Sc ausschließlich nach der Kathode wandert. Hieraus, sowie aus dem Gang der Leitfähigkeit ist zu folgern, daß das Scandiumsulfat als Scandiumsals einer komplexen Scandiumschwefelsäure aufzufassen ist, $Sc[Sc(SO_4)_3]$; die Alkalidoppelsulfate sind dann die Alkalisäure der Scandiumschwefelsäure, $H_3[Sc(SO_4)_3]$. — $K_3[Sc(SO_4)_3]$, glasklare, große Säulen (aus W.), zll. in W. u. verd. Kaliumsulfatlsg. — Analog verhält sich $(NH_4)_3[Sc(SO_4)_3]$, seidenglänzende Nadeln. — Nur in stark schwefelsauren Lsgg. entsteht das Salz $Na_3[Sc(SO_4)_3] \cdot 5H_2O$; ll. in der Kälte u. Hitze, auch in überschüssiger Natriumsulfatlsg.; gibt erst über 150° sein H_2O ab. — Die Lsgg. des K- u. NH_4 -Salzes scheiden in der Hitze schwerer lösliche, kristallinische Doppelsulfate ab. — $(NH_4)_4Sc_2(SO_4)_5 = Sc_2(SO_4)_3 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$, Blättchen.

Sulfit, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, durch Einleiten von SO_2 in eine wss. Suspension von $Sc(OH)_3$; Krystalle, swl. in W., zers. sich beim Kochen teilweise unter Abgabe von SO_2 . Die schweflige Säure Sulfitlsg. scheidet mit Na- oder K-Sulfit ohne Komplexbildung alkalihaltiges Sulfit aus; ein kristallinisches Doppelsalz, $Sc_2(SO_3)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O = (NH_4)Sc(SO_3)_3 \cdot 3,5H_2O$ entsteht mit Ammoniumsulfit; wl. in wss. SO_2 , unl. in W. — $Sc(OH)S_2O_3$, gelblicher, schwerer Nd. — $Se_2(ScO_3)_3 \cdot 8H_2O$, rhombische Prismen, sl. in W. Mit NH_4 - oder K-Selenat entstehen kristallinische, in W. unl. Scandiumdoppelselenate. — $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ ist sl. in W. u. A., F. ca. 150° ; gibt keine isolierbaren Doppelnitrate. — $Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$, weißer Nd., verhältnismäßig ll. in überschüssigen Alkalicarbonatlsgg., nimmt in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen den viel schwerer l. Carbonaten der anderen Yttererden u. dem swl. Thoriumcarbonat ein; die alkal. Lsg. wird bei starkem Verd. u. Erhitzen unter Abscheidung von basischem Carbonat gespalten. — Die komplexen Carbonate

$(\text{NH}_4)_2\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ etc. sind in viel. k. W. schwer, aber vollständig u. unzers l. — Das Oxalat, $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, fällt aus mäßig konz. oder konz. neutralen Lsgg. mit Oxalsäure oder Ammoniumoxalat breig aus u. wird nach einiger Zeit kristallinisch; Vf. hat mit A. WASSJUCHNOW die Löslichkeit in H_2SO_4 u. HCl verschiedener Konz. bei 25 und 50° bestimmt. Die Löslichkeit in H_2SO_4 ist wie beim Thoriumoxalat größer als die in HCl; wahrscheinlich ist in beiden Fällen für die Einstellung des Gleichgewichtes in der schwefelsauren Lsg. nicht nur die Menge der abgespaltenen H-Ionen maßgebend, sondern es entstehen außerdem Komplexe, vermutlich unter teilweisem Ersatz der C_2O_4 - durch SO_4 -Reste. — Wie beim Th ist noch beim Sc die Neigung zur B. komplexer Oxalate stark ausgeprägt. Die mit Alkalioxalaten zunächst ausfallenden, kristallinischen, in k. W. swl., in h. etwas leichter l. Doppelsalze, $\text{RSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, sind sehr beständig und werden durch Kochen mit Alkalihydroxyd und Abrauchen mit H_2SO_4 nur sehr langsam zers. $\text{KSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ und $\text{NaSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, swl. in überschüssigem Alkalioxalat; das zunächst ausfallende NH_4 -Doppeloalat ist in überschüssigem Ammoniumoxalat ll.; beim Verdunsten erhält man das kristallisierte Salz, $(\text{NH}_4)_2\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; beständig gegen sd. W., gibt bei 110° die Hälfte des H_2O ab. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 257—90. 27/3. [19/2.] Berlin N. Wissenschaftl. Chem. Lab) HÖHN.

R. F. Weinland und Fr. Ensgraber, Über Salze von Phosphato-, Sulfato- und Perchloratoferrisäuren. I. Über Salze von Phosphatoferrisäuren. In den farblosen bezw. schwach blaßrötlichen Lsgg., die durch Zusatz von Phosphorsäure zu Eisenchloridlsgg. entstehen, finden sich Komplexe saurer Natur. Die von ERMENEXER (LIEBIGS Ann. 194. 187 [1878]) aus diesen Lsgg. dargestellten kristallisierten sauren Ferriphosphate, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (rosarot), und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (blaßrosarot), sind als Diphosphatoferrisäure, $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, bezw. als Triphosphatoferrisäure $\text{Fe}(\text{PO}_4)_3\text{H}_6$ anzusehen. Vff. konnten verschiedene Salze derselben darstellen.

Natriumdiphosphatoferriat $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2\text{Na} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (schwach rosa gefärbte, sechsseitige Säulchen) aus lufttrockenem Eisenoxydhydrat, gel. in 85% ig. H_3PO_4 , mit 10% ig. NaOH versetzt (und zwar im Verhältnis $\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NaOH} = 1:24:8$) u. drei Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Dasselbe Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ (blaßviolette kurze Säulchen) erhielten Vff. aus frischem, k. gefällttem Eisenoxydhydrat, H_3PO_4 und NaOH ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NaOH} = 1:12:8$) nach längerem Stehen (6 Monate) im verschlossenen Kolben bei Zimmertemp. — *Ammoniumdiphosphatoferriat* $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2(\text{NH}_4)$ (blaßrosarote sechsseitige Säulchen), aus frischem, k. gefällttem Eisenoxydhydrat, H_3PO_4 und 10% ig. NH_3 ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_3 = 1:24:4$ oder 20). — *Saures Ammoniumdiphosphatoferriat*, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2\text{NH}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (blaßrote Nadeln oder sechsseitige Pyramiden u. Säulen), h. aus Eisenoxydhydrat, H_3PO_4 u. NH_4 ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_3 = 1:6:1$ oder $= 1:12:0,25$) in 20 Stdn., k. aus Eisenchlorid, H_3PO_4 und NH_3 ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_3 = 1:3:4$ resp. 10 oder $= 1:10:20$) in 6 Monaten. — *Pyridinsalz der Diphosphatoferrisäure* $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (weiße Stäbchen), aus frischem, k. gefällttem Eisenoxydhydrat, H_3PO_4 und Pyridin ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Pyr} = 1:12:8$) in 6 Monaten bei gewöhnlicher Temp. — *Natriumdiphosphatoferriat*, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ganz schwach blaßrote Täfelchen und Säulchen), aus Eisenchlorid, H_3PO_4 u. Dinatriumphosphat ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 1:4,5:1,5$ oder $= 1:11:1$) oder NaCl ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NaCl} = 1:6:4$) nach 24stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. — *Ammoniumsalz der Di- und Triphosphatoferrisäure*, $3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_3 + [\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]\text{H}_6 + 1,5\text{NH}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (blaßrosarote sechsseitige Säulchen), aus frischem, k. gefällttem Eisenoxydhydrat, H_3PO_4 und NH_3 ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_3 = 1:6:0,25$ bis 1 oder $= 1:12:0,25$ bis 4) in 6 Monaten. — *Gelbgrünes, basisches Ammoniumsalz* $2\text{FePO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Säulchen), welches sich vielleicht von einer zweibasischen S.

$[\text{OH}\cdot\text{Fe}\cdot\text{PO}_4]_2\text{H}_2$ ableitet, aus FeCl_3 , H_3PO_4 und NH_4Cl ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:0,5:17,5$ oder $= 1:1:35$ oder $= 1:2:70$) nach 24 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. — Die Horst. eines Kaliumsalzes gelang nicht. Die dargestellten Salze sind sämtlich in W. swl., zersetzen sich beim Kochen mit W. ganz langsam, während Alkalien und Alkalicarbonate schon in der Kälte unter Abscheidung von Ferrioxyd und -phosphat zersetzen. In verd. HCl lösen sich die Salze leicht mit der Farbe des FeCl_3 . In verd. HNO_3 lösen sie sich langsam (auch beim Erhitzen) und ohne Farbe. Auch in 25% H_3PO_4 lösen sie sich farblos. Das Krystallwasser ist ziemlich fest gebunden. Über konz. H_2SO_4 verliert keines der Salze W. Beim Erhitzen auf 120° entweicht nur wenig W. Bei Natriumdiphosphatoferrat geht 1 Mol H_2O erst gegen 100° verloren; oberhalb 200° entweicht abermal 1 Mol W. Bei Natriumtriphosphatoferrat sind die entsprechenden Tempp. 165° und 175° . — *Krystallisiertes Ferriphosphat*, $\text{FePO}_4\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (vielleicht als *Ferri-diphosphato-ferrat*, $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{Fe}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aufzufassen) wurde zuerst aus Lsgg. von FeCl_3 , H_3PO_4 und KCl ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{KCl} = 1:1:10$) an Stelle des gewünschten basischen Kaliumsalzes bei 24 tägigen Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten; ebenso aus FeCl_3 u. H_3PO_4 , sowie Ferriacetat u. H_3PO_4 ($\text{Fe}:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$). Schwach rosa gefärbte Täfelchen, swl. in W., langsam l. in HNO_3 , ll. in HCl . Das W. beginnt sich bei 110° zu verflüchtigen; bei 175 – 180° entweichen etwa 4,4 Mol. H_2O , während der Rest bei 210° noch nicht ausgetrieben wird. Von dem Mineral *Strengit*, $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, unterscheidet sich dieses Phosphat nur durch den Wassergehalt. — Den durch Fällung mit sekundärem (und primärem) Alkaliphosphat entstehenden, in verd. Mineralsäuren ll., gelblichgrünlichweißen *Ferriphosphaten* wird gewöhnlich die Formel $\text{FePO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben. Nach den Verss. der Verf. wechseln sie in der Zus.; sie sind meistens alkalihaltig und phosphorsäurereicher als das n. Phosphat. Sie stellen vielleicht *Phosphate von Aquoferribasen* vor.

II. Über Salze von Sulfatoferrisäuren. Diese Salze lassen sich nach Analogie der Phosphatoferrisalze herstellen. Während die Eisenalaune (aufzufassen als Sulfate von Hexaaquobasen mit Doppelmol. H_2O) sich in k. W. schnell u. leicht lösen, sind die Alkalisulfatoferriate nur im Laufe von Tagen in W. l., wobei sich Alaunlsgg. bilden, die beim Erhitzen ziemlich rasch Eisenoxydhydrat ausscheiden. Das von GRIMM und RAMDOHR (LIEBIGS Ann. 98. 127 [1856]) dargestellte *Sulfat* $2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SO}_3\cdot \text{K}_2\text{O}\cdot \text{H}_2\text{O}$ kann als *saures Kaliumsalz der Disulfatoferrisäure*, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2\text{HK}$ angesehen werden. Das gewöhnliche *Ferrisulfat* $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dürfte als Sulfat einer Aquoferribase (nicht als Ferrisalz einer Ferrisulfatösäure anzusprechen sein. — *Ammoniumdisulfatoferrat*, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\text{NH}_4$ (weißliche, undeutliche, sechseckige Täfelchen), aus 3–4 Mol. Eisenammoniumalaun und 5 Mol. (verd.) H_2SO_4 bei 24 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. — *Kaliumdisulfatoferrat*, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\text{K}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (weiße Stäbchen), aus 1 Mol. Ferrisulfat, 1 Mol. K_2SO_4 und 2 bis 16 Mol. (verd.) H_2SO_4 bei 24 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. — *Pyridindisulfatoferrat*, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\text{H}\cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (blaßgelbliche, rechtwinklige Täfelchen), aus 2 Mol. Ferrisulfat, 10 Mol. Pyridin u. 20 Mol. (verd.) H_2SO_4 bei 24 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. — *Trinatriumtrisulfatoferrat*, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]\text{Na}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (grünlichweiße Prismen) aus 1 Mol. Ferrisulfat, 3–5 Mol. Na_2SO_4 und 8 Mol. (verd.) H_2SO_4 . — *Disulfatoferrisäure*, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (vgl. RECOURA, C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 118 u. 189; C. 1903 II. 548 u. 613), aus 2 Mol. Ferrisulfat, 30 Mol. (verd.) H_2SO_4 bei 24-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade.

III. Über das Natriumsalz einer Perchloratoferrisäure und über Ferriperchlorat. *Natriumtetraperchloratoferrat*, $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_4]\text{Na}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (große, dickplattige, schwach rosa gefärbte, sehr hygroskopische Krystalle, die man unzers. aus W. umkrystallisieren kann), aus wss. Lsgg. von Überchlorsäure, Ferrioxyd und Natriumperchlorat beim Eindunsten im Vakuum über konz. H_2SO_4 . — *Ferriper-*

chlorat, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$, (schwach rosa gefärbte, sehr hygroskopische Krystalle) aus wss. Lsgg. von Überchlorsäure und Fe_2O_3 beim Eindunsten im Vakuum über konz. H_2SO_4 . (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 340—67. 19/12. [28/10.] 1913. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

R. F. Weinland und Fr. Engraber, *Über Perchlorate des Aluminiums, Chroms und Magnesiums*. (Vgl. vorsteh. Ref.) *Hexaquoaluminiumperchlorat*, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$, (farblose, würfliche, hygroskopische Krystalle) aus Lsgg. von Aluminiumchloridhexahydrat und überschüssiger Überchlorsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur Verjagung der HCl u. nachfolgendem Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 . — *Natriumtetraaperchloratoaluminat*, $[\text{Al}(\text{ClO}_4)_4]\text{Na} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, (farblose, körnige, wenig hygroskopische Krystalle) aus Lösungen von Aluminiumhydroxyd, Überchlorsäure, Natriumperchlorat beim Eindunsten über H_2SO_4 . — *Hexaquochromiperchlorat*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$, (blaugrüne, körnige, sehr hygroskopische Krystalle, die im Vakuum über konz. H_2SO_4 kein W. verlieren) aus k. hergestellten Lsgg. von Chromhydroxyd in Überchlorsäure beim Eindunsten über H_2SO_4 . Die wss. Lsg. wird durch NH_3 sogleich gefällt, während beim Einleiten von HCl-Gas sich das graublaue Hexaquochromichlorid ausscheidet. — *Hexaquochromiperchlorattrihydrat*, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (große, blaugrüne, sechseckige Säulen, welche im Vakuum über H_2SO_4 verwitern) aus h. hergestellten Lsgg. von Chromhydroxyd in Überchlorsäure beim Eindunsten auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Erstarren oder beim Eindunsten konz. Lsgg. im Vakuum über H_2SO_4 . — *Hexaquomagnesiumperchlorat*, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, (Nadeln) aus Lsgg. von MgO in Überchlorsäure beim Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 (vgl. auch SERULLAS, Gmelin-Kraut, 7. Aufl. 2. 427). (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 368—72. 19/12. [28/10.] 1913. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Eugen Deiss, *Über Herstellung und Eigenschaften der Manganarsenatgallerte*. Während die NEUBERGSchen gelatinösen Erdalkalisalze zu ihrer B. die Anwesenheit von Methylalkohol erfordern, erhält man durch Versetzen einer etwa 10%ig. Lsg. des primären Kaliumarsenats mit einer 10%ig. Manganochloridlsg. aus der klaren Mischung nach kurzer Zeit eine ziemlich feste und fast klar durchsichtige Gallerte. Die Zus. dieser Gallerte entspricht der des sekundären Manganarsenates MnHAsO_4 . Durch Auswaschen mit W. lassen sich die Gallerten nicht sicher reinigen. Mit viel W. scheinen sie sich zu zersetzen. Beim Auspressen der Gallerten erhält man geringe Mengen einer bröcklichen, schwach rosa bis weiß durchscheinenden Masse, die sich trocknen läßt. Die frisch bereiteten Gallerten sondern nach einiger Zeit auf der Oberfläche kleine Mengen Fl. ab. Nach längerem Stehen bilden sich im Innern der Gallerten häufig kleine, rosa gefärbte Kryställchen, die zu kugelförmigen Gebilden von 1—2 mm Durchmesser und hellvioletter Farbe auswachsen. Rascher läßt sich die Krystallisation durch Erwärmen erreichen. Das krystallisierte Manganarsenat hat die Zus. $\text{MnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Kolloid-Zeitschrift 14. 139—46. März. [19/1.] Berlin-Steglitz. Kgl. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde.) MEYER.

J. E. Marsh, *Versuch über die Färbungen einiger Kobaltsalze in Lösung*. Eine Lsg. von NaCl und Kobaltchlorid in Wasser und Aceton, die in der Kälte fleischfarben ist, trennt sich beim Erwärmen in zwei Schichten, wovon die obere hellblau und die untere dunkelblau gefärbt ist. Beim Abkühlen lassen sich die Lsgg. wieder vermischen und nehmen wieder die ursprüngliche Farbe an. Kühlt man ab, ohne zu mischen, so entfärbt sich die obere Schicht, während die untere einen fleischfarbenen Ton annimmt. Die obere Schicht wird beim Erwärmen wieder blau. CoCl_2 ohne NaCl gibt in Lsg. die gleiche Erscheinung, jedoch erst bei

höherer Temp. Auch NaBr und CoBr₂ geben denselben Effekt. Lithiumchlorid und Kobaltchlorid bilden in der Kälte eine blaue Lsg., beim Erwärmen entstehen hell und dunkelblau gefärbte Schichten, beim Abkühlen ohne Mischung behält die obere Schicht ihre Farbe, während die untere eine rosa Färbung annimmt. (Chem. News 109. 171. 9/4.)
JUNG.

J. Arvid Hedvall, *Über Kobaltmagnesiumrot*. Diese Substanz wird in ähnlicher Weise wie Rinmansgrün (vgl. S. 1635 u. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 6; C. 1913. II. 1275) erhalten, wenn man *Kobaltoxydul mit Magnesiumoxyd glüht*. Sie dürfte seit BERZELIUS nicht mehr untersucht worden sein. Es wurden die Komponenten zuerst miteinander und dann das Gemisch mit Kaliumchlorid als Flußmittel gemischt und in zwei Temperaturreihen (13—1400° und 1100°) geglüht. Je nach dem Molverhältnis MgO:CoO entsteht bei den Glühungen ein Prod. von hell- und dunkelroter Farbe, mit einem Stich nach Braun, bezw. Violett, welches reguläre Krystalle (wie die Komponenten selbst) — Oktaeder u. Würfeloktaeder — von hohem Brechungsindex enthält. U. Mk. variiert die Farbe der Krystalle zwischen reinem Weiß u. schönem Rubinrot. Nach dem Auskochen der Glühprodd. mit 30%iger Alkoholwasserlsg. verbleibende Krystalle wurden der mk. Unters. unterzogen (eine Homogenitätsprobe mittels eines chemischen Reagenses war nicht möglich, da jede solche stets ebenso auf das Glühprod., wie auf die Komponenten wirkt). Infolge der Ähnlichkeit der Farben der Gemische mit dem Endprod. blieb nur ein kleines Intervall (mit 38,25—78,80% CoO), in welchem mit Bestimmtheit entschieden werden konnte, ob das Präparat homogen oder heterogen ist, ob nur Glühprod. oder außerdem noch die Komponenten vorhanden waren. Für diese Proportionen sind alle Präparate homogen, so daß also keine einheitliche Verb. (kein Kobaltit) beim Glühen erhalten wird, sondern wie beim Rinmansgrün eine feste Lsg. Dadurch ist es wahrscheinlich gemacht, daß zwischen MgO und CoO eine vollständige Mischbarkeit existiert. Die spezifischen Volumina der Prodd. sinken fast kontinuierlich mit steigendem CoO-Gehalt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 296—300. 27/3. [15/2.] Chem. Univ.-Lab. Upsala.)
BLOCH.

G. Hevesy, *Die Diffusion und die Valenz der Radioelemente*. (Philos. Magazine [6] 27. 586—601. April 1914. [August 1913.] Manchester. Univ. — C. 1914. I. 115.)

BUGGE.

T. Godlewski, *Über die Wirkung von Kolloiden auf radioaktive Produkte in Lösungen*. Wie Vf. früher (vgl. Le Radium 10. 250; C. 1913. II. 1735) gezeigt hat, befinden sich die Prodd. des aktiven Beschlags des Radiums in alkalischen, neutralen oder schwach s. Lsgg. in kolloidalem Zustande; die Zentren der kolloiden radioaktiven Suspensionen bestehen aus Atomaggregaten. Bei der Elektrolyse von reinem Wasser, das mit Radiumemanation u. deren nachfolgenden Prodd. gesättigt ist, scheidet sich das *Radium C* in derselben Lsg. teils an der Anode, teils an der Kathode ab. Die Frage, ob das Ra C in gleicher Weise zur B. von positiven u. negativen Hydrosolen befähigt ist, läßt sich folgendermaßen beantworten: Wenn eines der Atome, welche ein Ra B-Aggregat bilden, sich in Ra C umwandelt, wird es nicht imstande sein, aus dem positiven Hydrosol der übrigen Ra B-Atome herauszukommen; es wird also mit ihnen zur Kathode wandern. Nur diejenigen Ra C-Atome, denen es gelingt, aus dem Ra B-Komplex frei zu werden, bezw. diejenige, die solchen Komplexen angehören, in denen die Mehrzahl der Ra B-Atome schon zerfallen ist, werden an die Anode gehen. — Der Einfluß, den gewöhnliche Kolloide auf in Lsg. befindliche radioaktive Prodd. ausüben, wurde in folgender Weise untersucht: Bekannte Mengen verschiedener Kolloide wurden zu einer gesättigten wss. Lsg. von Radiumemanation etc. zugesetzt, worauf dann die Lösung

zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert wurde. Nach der Elektrolyse wurde die α -Aktivität der Elektroden mittels Quadrantelektrometer bestimmt und der radioaktive Nd. identifiziert. Verss. mit negativen Kolloiden (Arsentrisulfid, kolloidales Platin und Gold) führten zu dem Ergebnis, daß der Zusatz derartiger Kolloide in geringer Menge eine Verringerung u. später ein Verschwinden der an der Kathode auftretenden Prodd. bewirkt. In Ggw. noch größerer Mengen negativen Kolloids werden die positiven Prodd. negativ u. scheiden sich an der Anode aus; es handelt sich also dann um eine Adsorption durch ein in großem Überschuß angewandtes Kolloid. Positive Kolloide, wie Ferrihydroxyd, führen, in geringen Mengen zugesetzt, zur Fällung von Ra A u. C (die zu den negativen Kolloiden gehören). In größeren Konzentrationen adsorbieren die positiven Kolloide Ra A u. C und bewirken so eine Umkehrung ihres Vorzeichens. Die Fällung radioaktiver Prodd. mit Kolloiden, u. zwar negativen sowohl wie positiven, erwies sich als geeignetes Mittel zur fast quantitativen Konzentrierung radioaktiver Lsgg. Eine andere einfache Methode, durch welche sich radioaktive Prodd., die sich in Lag. wie positive Hydrosole verhalten, schnell u. in kleinsten Mengen konzentrieren lassen, besteht darin, daß man die Lsgg. durch Filtrierpapier filtriert (SCHLEICHER u. SCHÜLL Nr. 590); die auf dem Filter zurückbleibenden positiven Radiohydrosole können durch Veraschen des Filters auf ein kleines Vol. gebracht werden. Negative radioaktive Hydrosole werden nicht durch Filtrierpapier gefällt. Fügt man zu emanationshaltigem W. etwas Aluminiumsulfatlg. u. filtriert, so bleiben Ra A, B u. C auf dem Filter. In diesem Falle werden unter dem Einflusse der Al-Ionen die negativen Hydrosole positiv, so daß alle Produkte gefällt werden. In gleicher Weise wirkt Zugabe von HCl zur Lsg. Bei Anwesenheit von S. in größeren Konzentrationen tritt Ra B nicht mehr auf dem Filter auf, sondern nur Ra A und C; bei sehr starker Konzentration der S. (1-n. Lsg. oder stärker) erweist sich das Filter praktisch inaktiv, da jetzt keine kolloidale Lsg. mehr vorliegt, sondern eine echte Lösung. Werden alle radioaktiven Prodd. in negative Kolloide übergeführt (z. B. durch Zugabe genügender Mengen von negativen Kolloiden, wie As_2S_3 , Au etc.), so gehen sämtliche aktiven Stoffe kolloidal durch das Filter, das sich dann als gänzlich inaktiv erweist. (Philos. Magazine [6] 27. 618—32. April 1914. [Dez. 1913.] Lemberg. Techn. Hochsch. Phys. Lab.)

BUGGE.

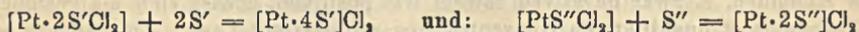
Gustavo Colonnetti, *Versuche über die Spannungselastizität des Kupfers. III.* (Vgl. S. 1247.) Vf. führt in einem Zyklus von Belastungs- u. Entlastungsverss. die Analogie der elastischen Nachwrkg. u. der magnetischen Hysteresis durch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 421—27. 15/3.)

BYK.

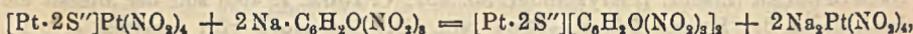
E. Quercigh, *Über die wahre Natur des Miersits und des Cuprojodargyrits. I.* Nach SPENCER (Ztschr. f. Krystallogr. 35. 452; C. 1902. I. 496) soll der Miersit ein Individuum der Formel $4AgJ - CuJ$ sein. Die Beweise hierfür scheinen dem Vf. unzureichend, und er untersucht zur Nachprüfung dieser Behauptung das *System AgJ, CuJ* zunächst thermisch. Der F. des reinen AgJ wird von ihm bei 557° , der von CuJ bei 602° gefunden. Der Übergangspunkt der optisch isotropen Phase von AgJ in die doppelbrechende wird thermisch, d. h. aus einem Haltepunkt der Abkühlungskurven, zu 147° angegeben, der des hexagonalen CuJ in das kubische zu 402° . Die Abkühlungskurven des Gemisches von AgJ u. CuJ ergeben, daß zwischen diesen beiden Verbb. feste Lsgg. in allen Verhältnissen bei höherer Temp. bestehen, die bei niedrigerer Temp. eine Transformation erleiden. Für hohe AgJ-Konzentration bemerkt man auch eine teilweise Entmischung mit nachfolgender B. der hexagonalen Phase des in Freiheit gesetzten AgS. Hierbei macht sich die Existenz

eines Individuums $4\text{AgJ} - \text{CuJ}$ in keiner Weise bemerklich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 446—53. 15/3. Turin. Mineralogisches Inst. d. Univ.) Byk.

L. Tschugajew und W. Chlopin, *Über die Platinverbindungen der organischen Sulfide, welche den Salzen der ersten Base von Reiset analog sind.* Es wurden nun Verb. aus den komplexen Ionen $[\text{Pt}\cdot 4\text{S}']$ und $[\text{Pt}\cdot 2\text{S}'']$ (vgl. TSCHUGAJEW, KOBLJANSKI, Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 8; C. 1913. II. 1372) mit Anionen, welche kein Platin enthalten, herzustellen versucht, und zwar genügend stabile, damit ihrer Gewinnung in reinem Zustand keine Schwierigkeit entgegenstände. Zur Darst. dieser Salze wurden zunächst $[\text{Pt}\cdot 2\text{S}'\text{Cl}_2]$ u. $[\text{PtS}''\text{Cl}_2]$ unter Zusatz eines entsprechenden Thio- oder Dithioäthers in W. gel., die so erhaltenen Lsgg. der Verb. vom höchsten Typus:



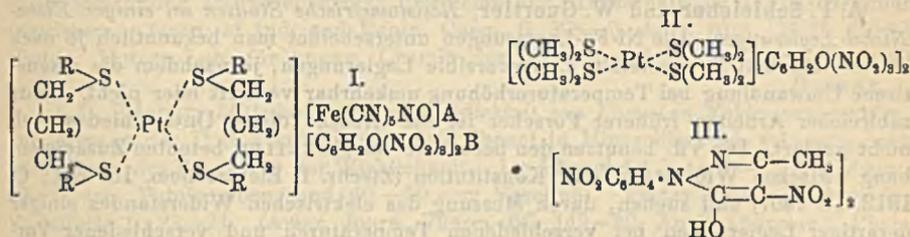
wurden sodann durch Zusatz einer entsprechenden S. AH oder besser eines II. Salzes derselben gefällt, z. B.: $[\text{Pt}\cdot 4\text{S}']\text{Cl}_2 + 2\text{ANa} = [\text{Pt}\cdot 4\text{S}']\text{A}_2 + 2\text{NaCl}$. Unter solchen Bedingungen wurden mehr oder minder charakteristische Ndd. komplexer Salze erhalten bei Anwendung folgender Verb.: $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$, Phosphorwolframsäure und endlich von pikrin- und pikrolonsaurem Natrium. Von diesen wurden bisher die Salze der Basen $[\text{Pt}\cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}](\text{OH})_2$ und $[\text{Pt}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)](\text{OH})_2$ mit der Nitroprussid-, Pikrin- und Pikrolonsäure eingehender untersucht. Die durch Analyse ermittelte Zus. dieser Salze, sowie die Größe ihrer molekularen Leitfähigkeit (gemessen bei 25° in den Fällen, wo die Löslichkeit es gestattet) lassen keinen Zweifel, daß in diesen komplexen Kationen $[\text{Pt}\cdot 4\text{S}']$ und $[\text{Pt}\cdot 2\text{S}'']$ enthalten sind, und daher muß die Existenz der Platinsulfidverb. vom Typus $[\text{Pt}\cdot 4\text{a}]\text{X}_2$, welche den Salzen der ersten Base von REISET analog sind, als endgültig festgestellt angesehen werden. — Unter den Verb. $[\text{Pt}\cdot 4\text{S}']\text{X}_2$ und $[\text{Pt}\cdot 2\text{S}'']\text{X}_2$ zeichnen sich die Pikrate durch ihre Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit besonders aus. Der Rest der Pikrinsäure tritt nur in die äußere Sphäre leicht ein, dagegen hat er keine Neigung, in das komplexe Radikal einzutreten und in den nichtionisierten Zustand überzugehen. Aus diesem Grunde ist die *Pikrinsäure, noch besser ihr Na-Salz*, ein geeignetes Mittel zum Nachweis der komplexen Ionen $[\text{Pt}\cdot 4\text{S}']$ und $[\text{Pt}\cdot 2\text{S}'']$ in hochmolekularen Komplexsalzen, bei denen die Anwesenheit dieser Ionen durch Analyse nicht feststellbar ist. So gelang es, die Struktur des Platonitrits $[\text{Pt}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 401; C. 1913. II. 1276), zu bestätigen. Diese Verb. reagiert nicht mit dem Chlorid der ersten Base von REISET, u. daher konnte die Anwesenheit des Kations $[\text{Pt}\cdot 2\text{S}'']$ in ihr nicht nachgewiesen werden. Der Vers. ergab nun, daß beim Kochen dieser Verb. mit Na-Pikrat folgende Rk. stattfindet:



woraus sich die Ggw. dieses Ions in ihr mit Sicherheit ergibt. Die Salze der ersten Base von REISET und Natriumpikrat ergänzen einander als Reagenzien für die Best. der Struktur bikomplexer Salze; das Natriumpikrat charakterisiert komplexe Kationen, das REISETsche Salz komplexe Anionen.

Experimenteller Teil. I. Derivate der Nitroprussidsäure. 1. Verb. $[\text{Pt}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (I., R = C_2H_5); die Verb. $[\text{Pt}\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ wird mit überschüssigem Disulfid so lange in W. gekocht, bis sie in Lsg. geht; zur filtrierten Lsg. wird festes krystallisiertes $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ im Überschuß zugesetzt; grauviolette Nadeln; l. mit gelber Farbe in h. W.; unl. in A., Chlf. und Ä.; l. in H_2SO_4 , HNO_3 u. HCl ; eine Lsg. der Verb. in HCl oder

Königswasser gibt keine Rk. auf Pt, wohl aber auf Eisen; zers. sich bei trockenem Erhitzen, ohne zu schm. — 2. Auf gleichem Wege wurde dargestellt *Verbindung* $[Pt \cdot 2(CH_3 \cdot S \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3)] [Fe(CN)_5NO]$ (I., R = CH₃); rötlichbraune, zu Drusen angesammelte Krystalle; wl. in k. W.; l. in h. W.; hat sonst die gleichen Eigenschaften wie die vorherbeschriebene Verb. — 3. *Verb.* $[Pt \cdot 2(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5)] [Fe(CN)_5NO]$ (I., R = C₂H₅; mit (CH₃)); rötlichbraune M. von undeutlich kristallinischer Struktur; unl. in k. W.; zers. sich mit h. W. unter B. von Disulfid; l. in konz. SS. in der Kälte; beim Erwärmen damit bildet sich ebenfalls



unter Zers. Disulfid. — 4. *Verb.* $[Pt \cdot 4(CH_3)_2S] [Fe(CN)_5NO]$; glänzende, braune Tafeln; viel weniger stabil als Verbb. 1—3; unl. in W. — Das komplexe Radikal $[Fe(CN)_5NO]$ kann bei Einw. auf h. wss. Lsgg. von $[Pt \cdot 2S'Cl_2]$ oder $[PtS'Cl_2]$ auch in die innere Sphäre des Moleküls eingeführt werden. Die so entstehenden Verbb. l. sich in W. nur in der Hitze, wobei die ursprünglich fest gebundenen Cl-Atome einen hohen Beweglichkeitsgrad bekommen. 1. *Verb.* $[Pt \cdot 2(CH_3)_2S \cdot Fe(CN)_5NO]$; rosagelber, mikrokrystalliner, unl. Nd.; zerfällt bei längerem Kochen mit starken SS.; zers. sich bei trockenem Erhitzen, ohne zu schm. — 2. *Verbindung* $[Pt(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5) \cdot Fe(CN)_5NO]$; rosagelber, unl. Nd. — Es zeigt sich also, daß auch bei den Salzen der Nitroprussidsäure die Löslichkeit der Verbb., welche im Sinne der Koordinationstheorie gesättigt sind und dem Typus $[Pt \cdot 2S' \cdot Fe(CN)_5NO]$ angehören, bedeutend größer ist als die der ungesättigten Verb. $[PtS' \cdot Fe(CN)_5NO]$, und daß ferner die Löslichkeit der Salze dieser S. im allgemeinen viel geringer ist, als die der entsprechenden Salze der einfachen SS. — Mit Hilfe von Nitroprussidnatrium kann man auch die entsprechenden höchsten Derivate der organischen *Selenide* erhalten, z. B. aus der klaren Lsg. von $[Pt \cdot 2(C_2H_5 \cdot Se \cdot (CH_3)_2 \cdot Se \cdot C_2H_5)] Cl_2$, rötlichbraune Krystalle des entsprechenden Nitroprussidsalzes. — Sowohl das rote wie auch das gelbe Salz von GMELIN vermögen aus Lsgg. der Verbb. vom Typus $[Pt \cdot 2S''] Cl_2$ die ihnen entsprechenden Salze nicht auszufällen.

II. Salze der Pikrinsäure. 1. *Verb.* $[Pt \cdot 2(C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5)] [C_6H_2O(NO_2)_3]_2$ (vgl. I. B., R = C₆H₅); intensiv gelber Nd.; wl. in kochendem W.; konz. H₂SO₄ l. bei gelindem Erwärmen ein wenig auf, bei starkem Erhitzen damit tritt Verpuffung ein; ähnlich wirken konz. HCl und HNO₃; verd. SS. lösen wenig auf; die trockene Substanz zersetzt sich beim Erwärmen unter Verpuffung. — 2. *Verb.* $[Pt \cdot 4(CH_3)_2S] [C_6H_2O(NO_2)_3]_2$; hellgelber Nd.; wl. in h. W. u. h. Methylalkohol; wird beim Erhitzen mit konz. SS. zers. — Die Pikrinsäure bildet auch wl., charakteristische Salze mit vielen komplexen Basen, deren komplexe Kationen im Sinne der Koordinationslehre gesättigt sind u. zu den Typen $[Me \cdot 6A]$ u. $[Me \cdot 4A]$ gehören. Sowurden erhalten die *Verbb.*: $[Pt \cdot 2(C_2H_5 \cdot Se \cdot \{CH_2\}_3 \cdot Se \cdot C_2H_5)] [C_6H_2O(NO_2)_3]_2$; aus dem Chlorid mit Natriumpikrat; hellgelber Nd. von mkr., linsenartigen Krystallen. — $[Pd \cdot 2(C_2H_5 \cdot S \cdot \{CH_2\}_3 \cdot S \cdot C_2H_5)] [C_6H_2O(NO_2)_3]_2$; gelber, mikrokrystalliner Nd. — $[Pt \cdot 4NH_3] [C_6H_2O(NO_2)_3]_2$; gelbe Nadeln. — $[Rh \cdot 6NH_3] [C_6H_2O(NO_2)_3]_3$; goldgelbe Nadeln. — $[Rh \cdot 5NH_3Cl] [C_6H_2O(NO_2)_3]_3$; gelbe Nadeln. — $[Rh \cdot 2NH_3 \cdot D_3 \cdot H_2] [C_6H_2O(NO_2)_3]_3$ (D₃H₂ = 2 Reste von *Methylglyoxim*); gelbe Nadeln. — $[Rh \cdot 2NH_3 \cdot D_3 \cdot H_2]$

$[C_6H_3O(NO_2)_3] + H_2O (D_2^1 = \text{Methyläthylglyoxim})$. — $[Co \cdot 6 NH_3][C_6H_2O(NO_2)_3]_3$; gelbe Nadeln. — $[Co \cdot 2 NH_3 \cdot 2 H_2][C_6H_2O(NO_2)_3]_3$; orangegelber Nd.

III. Verb. der Pikrolonsäure (Formel III.). Verb. mit Diäthyläthylendisulfid, $[Pt \cdot 2(C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5)][C_{10}H_8O_5N_4]_2$; orange Nadeln; wl. in h. W. und Methylalkohol mit gelber Farbe; zers. sich beim Erhitzen mit konz. SS.; verpufft bei trockenem Erhitzen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 241—56. 27/3. [5/1.] Anorg. Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.) BLOCH.

A. P. Schleicher und W. Guertler, *Resistometrische Studien an einigen Eisen-Nickel-Legierungen*. Die Ni-Fe-Legierungen unterscheidet man bekanntlich je nach ihrem Ni-Gehalt in reversible u. irreversible Legierungen, je nachdem die magnetische Umwandlung bei Temperaturerhöhung umkehrbar verläuft oder nicht. Trotz zahlreicher Arbeiten früherer Forscher ist die Ursache dieses Unterschiedes noch nicht geklärt. Die Vff. benutzen den besonders von GUERTLER betonten Zusammenhang zwischen Widerstand und Konstitution (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 601; C. 1912. II. 1807) und suchen, durch Messung des elektrischen Widerstandes einiger derartiger Legierungen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Vorbehandlung das Problem zu klären. Tatsächlich ergibt sich, daß die magnetischen Änderungen stets mit einer Veränderung der inneren Konstitution dieser Legierungen, die in weitem Umfange aus festen Lsgg. der beiden Metalle bestehen, parallel gehen. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 237—52. 15/4. [19/2.] Metallhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule Charlottenburg.) SACKUR.

Ottavio Bonazzi, *Der longitudinale Halleffekt bei den ferromagnetischen Legierungen von Kupfer, Mangan und Aluminium*. Die ferromagnetischen Metalle (Fe, Ni, Co) zeigen im Gegensatz zu den übrigen in der Richtung senkrecht zum Magnetfelde eine Verminderung des Widerstandes im Verhältnis zu ihrem n. Widerstand; d. h. ihr longitudinaler Halleffekt ist negativ. Vff. untersucht in dieser Beziehung die Heuslerschen Legierungen in Gestalt von spiralg aufgewickelten Fäden u. findet, daß entsprechend ihren sonstigen magnetischen Eigenschaften sie auch hier sich den ferromagnetischen Metallen anschließen; sie zeigen ebenfalls einen negativen longitudinalen Halleffekt. Hiernach bleibt nur noch bzgl. des Kerreffektes ein Unterschied zwischen den HEUSLERSchen Legierungen u. Fe, Ni, Co bestehen, der aber auch zweifelhaft erscheint, da die betreffenden Resultate nur von einem einzigen Beobachter herrühren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 427—32. 15/3. Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.; Pisa. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Organische Chemie.

J. D. Riedel, A.-G., *Zur Kenntnis der Clupanodonsäure*. Als Ausgangsmaterial diente brauner japanischer Sardinextran, Jodzahl 195. Die durch Verseifung erhaltenen Fettsäuren wurden in Benzinlsg. bromiert, die unl. Bromfettsäuren mit Ä. behandelt und die zurückbleibenden unl. Oktobromide, in 96% ig. A. suspendiert, der Einw. von Zinkstaub unterworfen (vgl. DRP. Nr. 266350; C. 1913. II. 1715). Die so in einer Ausbeute von 12,7% gewonnene Clupanodonsäure, $C_{18}H_{38}O_2$, Jodzahl 365—370, bildete ein fischähnlich riechendes Öl, welches mit der Zeit einen ausgeprägt lebertranartigen Geruch annahm. Da bei der Hydrierung in Ggw. von H und kolloidalem Pd neben Stearinsäure auch niedrig schm. Prodd. entstanden, kann angenommen werden, daß die Clupanodonsäure keine einheitliche Verb. vorstellt, sondern neben einem Derivat der Stearinsäure noch eine oder mehrere SS.

der Formel $C_{18}H_{28}O_2$ mit verzweigter Kohlenstoffkette enthält. (RIEDEL'S Berichte 1914. 23—27. Berlin-Britz.)
DÜSTERBEHN.

W. K. Lewis, *Die Löslichkeit von Dextrin*. Nach Unterss. des Vfs. steigt die relative Löslichkeit von Dextrin rapide mit der Menge des Lösungsmittels, so daß man bei graphischer Darst. der Lösungsverhältnisse plötzlich ein ziemlich scharfes Umknicken der Lösungskurve erhält. Die Kurve läßt sich mathematisch unter Berücksichtigung des im Bodensatz zurückgehaltenen Gelösten berechnen. Vf. führt diese Berechnung an verschiedenen Beispielen aus. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 308—9. April 1914. [26/12. 1913.] Boston. Unters.-Lab. für angew. Chemie des technolog. Inst. für Massachusetts.)
GRIMME.

J. D. Pilcher, *Mitteilung über die Löslichkeit von Phenol in Kohlenwasserstoffen*. Die Angabe der U. S. Pharmakopöe, daß Phenol in Mineralölen wl. sei, entspricht nach Verss. des Vfs. nicht der Wirklichkeit. 1 g Phenol ist l. in 8—9 g Petroleum, 20—21 ccm Petroleumbzn. und 40—50 ccm Vaselineöl. Festes Vaseline löst es im Verhältnis 1 : 23—24. (Amer. Journ. Pharm. 86. 149—50. April. Cleveland. Pharmakol. Lab. d. Medizinschule d. Western Reserve Univ.)
GRIMME.

K. von Auwers und F. Michaelis, *Über die Bildung von Mono- und Disazoverbindungen aus Phenolen und Phenoläthern*. Die Vff. haben zufällig gefunden, daß das *p*-Xylenol große Neigung zeigt, Disazokörper zu bilden, selbst wenn das Phenol dem Diazobenzol gegenüber in großem Überschuß vorhanden ist. Dies zeigte sich in alkal. und in sodaalkal. Lsg., während in essigsaurer Lsg. fast nur Monoazoverb. entstand. Die Vff. haben nun untersucht, ob auch bei anderen einwertigen Phenolen, so weit sie ihrer Struktur nach zur B. von *o,p*-Disazokörpern befähigt sind, ähnliche Verhältnisse bestehen. Das einfachste Phenol, sowie *o*- u. *m*-Kresol liefern nur bei größerer Konzentration kleine Mengen von Disazoverbb., sonst aber glatt Monoazokörper. Nach den bisherigen Beobachtungen nimmt bei den einwertigen Phenolen der Benzolreihe die Fähigkeit zur B. von Disazokörpern mit der Zahl der Alkylgruppen zu. Von den Xylenolen zeigt das *p*-Xylenol die größte, *symm.* *m*-Xylenol eine geringere und *vic.* *o*-Xylenol die geringste Neigung zur B. von Disazoverbb. Ersetzt man eine der beiden Alkylgruppen durch Substituenten, wie NO_2 , CO_2R , CO_2H , so verschwindet nicht nur die Neigung, sondern vielfach scheinend auch die Fähigkeit zur B. von Disazokörpern. Es kommt mithin nicht nur auf Zahl und Stellung der Substituenten an, sondern wesentlich auch auf deren Art. Wahrscheinlich beeinflußt im allgemeinen Anhäufung von Alkylen im Molekül eines Phenols den Kupplungsprozeß im umgekehrten Sinne, wie der Eintritt von negativen Substituenten. Das Entscheidende für die B. von Disazokörpern neben den Monoderivaten ist weniger die Kupplungsgeschwindigkeit des Phenols, als die des Monoazokörpers. Auch die Versuchsbedingungen haben Einfluß auf das Mengenverhältnis der gebildeten Prodd. Sämtliche dargestellten Monoazoverbb. der Phenole gehören der *p*-Reihe an, was in mehreren Fällen noch besonders nachgewiesen wurde.

Außerdem wurde geprüft, ob sich auch bei Phenoläthern der reaktionsfördernde Einfluß von Alkylen bemerkbar macht. Nach den hier ausgeführten Verss. scheinen unter den obwaltenden Bedingungen nur solche einkernige Phenoläther kupplungsfähig zu sein, die erstens in *m*-Stellung zur Äthergruppe ein Alkyl u. zweitens eine freie *p*-Stellung besitzen. Bezeichnend für den Einfluß der Alkyle nach Zahl u. Stellung ist auch die Kupplungsgeschwindigkeit der einzelnen Äther. Sie ist am geringsten bei dem Äther des *m*-Kresols; sie steigt, wenn die Wrkg. des *m*-ständigen Methyls durch ein zweites *o*-ständiges Methyl verstärkt wird; sie

erreicht ihren Höhepunkt, wenn auch dieses zweite Methyl sich in m-Stellung befindet. Zweifelhaft ist, ob die Indifferenz des vic.-m-Xylenoläthers durch das Fehlen der m-ständigen Gruppe, oder durch die Einschachtelung des Methoxyls zwischen zwei o-Substituenten bedingt ist. Die Vff. gehen dann näher auf den wahrscheinlichen Mechanismus der Kupplung ein. Hierüber muß im Original nachgesehen werden.

Experimenteller Teil. *o*-Nitro-*p*-xylenol, $C_8H_8O_3N$. Aus *p*-Xylenol in Eg. mit rauchender Salpetersäure. Flache, goldgelbe Nadeln aus PAe. F. 34—35°, Kp_{15} 150°, ll. in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *p*-Benzolazo-*p*-xylenol, $C_{14}H_{14}ON_2$. Aus *p*-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lsg. Orangegelbe Prismen aus Lg. F. 92°, ll. in A., Eg., Bzl., zwl. in Methylalkohol, Lg. und PAe. — Benzoylverb., $C_{21}H_{18}O_2N_2$. Orangegelbe Nadelchen aus Lg. F. 136,5—137,5°. Löslichkeit wie vorstehend. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer-alkoh. Lsg. die Benzoylverb. des *p*-Benzolhydrazo-*p*-xylenols, $C_{21}H_{20}O_2N_2$. Weiße, fächerförmig angeordnete Krystalle aus A. F. 122—123°, ll. in k. Eg., Bzl. und h. A., wl. in Bzn. — *o,p*-Disbenzolazo-*p*-xylenol, $C_{20}H_{18}ON_4$. Aus *p*-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkal. Lsg. Braunviolette Nadeln aus Eg. oder Lg. F. 179°, unl. in Alkali, ll. in Bzl., h. Eg. u. h. Bzn., wl. in h. A. und Methylalkohol, tiefrot l. in konz. H_2SO_4 . — Acetylverb., $C_{22}H_{20}O_2N_4$. Hellrote Nadelchen aus Lg. F. 138—139°, ll. in Eg. und Bzl., zwl. in A., Lg. u. PAe. — *p*-(*p*-Nitrobenzolazo)-*p*-xylenolmethyläther, $C_{18}H_{16}O_3N_2$. Aus *p*-Xylenolmethyläther u. Azophorrot in Eg. bei Ggw. von Natriumacetat. Blaustichigrote Nadelchen aus Eg. F. 163—164°, rot l. in konz. H_2SO_4 .

p-Benzolazo-symm.-*m*-xylenol, $C_{14}H_{14}ON_2$. Aus symm.-*m*-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lsg. Orangefarbige, flache Nadeln aus Methylalkohol + W. F. 104—105°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in k. Lg. und h. PAe. — Benzoylverb., $C_{21}H_{18}O_2N_2$. Rosafarbige Nadelchen aus Methylalkohol. F. 94—95°, wl. in k. A., Methylalkohol u. PAe., sonst ll. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Lsg. die Benzoylverb. des *p*-Benzolhydrazo-symm.-*m*-xylenols, $C_{21}H_{20}O_2N_2$. Weiße Nadelchen aus verd. Methylalkohol. F. 126—128°. Löslichkeit wie vorstehend. — *o,p*-Disbenzolazo-symm.-*m*-xylenol, $C_{20}H_{18}ON_4$. Aus symm.-*m*-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkal. Lsg. Bronzefarbige Nadelchen aus Eg. F. 146°, ll. in h. Eg., Lg. u. k. Bzl., wl. in A., Methylalkohol u. PAe., unl. in Alkali. Tiefrot l. in H_2SO_4 . — *p*-(*asymm.-m*-Xylo-lazo)-symm.-*m*-xylenol, $C_{16}H_{18}ON_2$. Aus symm.-*m*-Xylenol u. *asymm.-m*-Diazoxylol in ätzalkal. Lsg. neben Disazoverb. Orangegelbe Nadelchen aus Bzn. F. 124—125°, ll. in verd. Alkali. Konz. H_2SO_4 löst gelbrot. Daneben entsteht *o,p*-Dis-*asymm.-m*-xylo-lazo-symm.-*m*-xylenol, $C_{20}H_{18}ON_4$. Braune Nadelchen aus Eg. F. 189—190°, unl. in verd. Alkali, ll. in k. Bzl., h. Eg. und Bzn. Sonst meist wl. Konz. H_2SO_4 löst rot. — *p*-(*p*-Nitrobenzolazo)-symm.-*m*-xylenolmethyläther, $C_{18}H_{16}O_3N_2$. Aus symm.-*m*-Xylenolmethyläther und Azophorrot in Eg. Violette Nadelchen aus Eg. F. 119 bis 120°, ll. in k. Bzl., zll. in Eg., wl. in k. A. und Bzn. Entsteht auch aus *p*-(*p*-Nitrobenzolazo)-symm.-*m*-xylenol und Dimethylsulfat.

p-Benzolazo-vic.-*o*-xylenol, $C_{14}H_{14}ON_2$. Aus Benzoldiazoniumchlorid und dem Xylenol in ätzalkal. Lsg. Rein gelber, krystallinischer Nd. aus Lg. F. 129—130°. Orangerote Prismen aus verd. Methylalkohol. F. 125—126°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, zwl. in Lg. und PAe. Gelbrot l. in konz. H_2SO_4 . — Benzoylverb., $C_{21}H_{18}O_2N_2$. Lachsfarbige Nadelchen aus A. F. 151—152°, ll. in Bzl. Sonst in k. Lösungsmitteln meist wl. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Lsg. die Benzoylverb. des *p*-Benzolhydrazo-vic.-*o*-xylenols, $C_{21}H_{20}O_2N_2$. Weiße Nadeln aus A. F. 151—153°, ll. in h. Eg. und A., wl. in Lg. und PAe. — *o,p*-Disbenzolazo-vic.-*o*-xylenol, $C_{20}H_{18}ON_4$. Entsteht analog der Monoazoverb. Goldbraune

Nädelchen aus Eg. F. 165—166°, unl. in wss. Alkali, ll. in k. Bzl., h. Eg. u. Lg., wl. in A. Dunkelrot l. in H_2SO_4 . — *p*-(*p*-Nitrobenzolazo)-*vic*-*o*-xylenolmethyläther, $C_{15}H_{15}O_3N_3$. Aus *vic*-*o*-Xylenolmethyläther und Azophorrot in Eg. Dunkel ziegelrote Nädelchen aus A. F. 142°, ll. in k. Eg. und Bzl., wl. in A. u. Methylalkohol. Konz. H_2SO_4 löst bläulichrot.

p-Benzolazothymol, $C_{16}H_{16}ON_2$. Entsteht neben Disazoverb. aus Disazobenzol und Thymol in alkal. Lsg. Gelbe Nädelchen aus PAe. F. 95,5—96,5°, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln, außer PAe. Konz. H_2SO_4 löst orangefarbig. — *o,p*-Disbenzolazothymol, $C_{22}H_{22}ON_4$. Braunviolette Nadelehen aus Eg. F. 181° (nicht 168°). H_2SO_4 löst rot. — *p*-Benzolazocarvacrol, $C_{16}H_{18}ON_2$. Orangerote Blättchen aus PAe. oder verd. Methylalkohol. F. 99,5—100,5°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gelbrot l. in konz. H_2SO_4 . — *o,p*-Disbenzolazocarvacrol, $C_{22}H_{22}ON_4$. Braune Plättchen aus A. F. 158°, zll. in den meisten Lösungsmitteln. Rot l. in konz. H_2SO_4 . — *p*-(*p*-Nitrobenzolazo)-*m*-kresolmethyläther, $C_{14}H_{13}O_3N_2$. Aus *m*-Kresolmethyläther und Azophorrot. Orangerote Nadeln und Blättchen aus A. F. 138°, ll. in k. Bzl., zwl. in Eg. und A. Rot l. in konz. H_2SO_4 . — *p*-Benzolazo-*o*-nitro-*m*-kresol, $C_{13}H_{11}O_3N_3$. Aus *o*-Nitro-*m*-kresol und Diazobenzol. Gelbbraune Kryställchen aus PAe. F. 83—85°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Benzolazo-m*-kresotinsäureäthylester (4-Oxy-2-methylazobenzol-5-carbonsäureäthylester), $C_{16}H_{16}O_6N_2$. Aus *m*-Kresotinsäureäthylester u. Diazobenzol. Orange gelbe Nädelchen aus A., ll. in k. Eg., h. A., Lg. und PAe. — *m*-Kresotinsäureäthylester, Kp.₁₁ 133°, D.₄²³ 1,0950.

Ebensowenig wie aus diesem Ester läßt sich aus der freien *m*-Kresotinsäure eine Disazoverb. erhalten. Auch mit überschüssigem Diazobenzol entsteht lediglich 4-Oxy-2-methylazobenzol-5-carbonsäure, die übrigens in M. M. RICHTERS Lexikon (III. 2736. Nr. 41) irrtümlich als 5-Oxy-3-methylazobenzol-6-carbonsäure verzeichnet ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1275—97. 25/4. [3/4.] Greifswald und Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

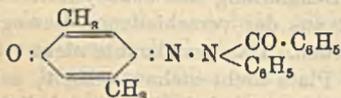
K. v. Auwers und F. Michaelis, *Zur Wanderung von Säureresten in Hydraverbindungen und Hydrazonen*. Die Tatsache, daß bei der Reduktion des acetylierten Benzolazo-*p*-kresols zum Hydrazokörper das Acetyl vom Sauerstoff zum Stickstoff wandert, während bei der gleichen Behandlung des benzoilylierten Azokörpers das Benzoyl am Sauerstoff verbleibt, ist aus der verschiedenen Beweglichkeit verschieden schwerer Säurereste erklärt worden. Dagegen konnte nicht erklärt werden, warum auch das leichte Acetyl seinen Platz nicht mehr wechselt, sobald in das Molekül des Benzolazo-*p*-kresolacetats ein beliebiger Substituent an beliebiger Stelle in einen der beiden Kerne eingetreten ist (LIEBIGS Ann. 365. 278. 291; C. 1909. I. 1862. 1864). Nur ein *p*-ständiges Methyl im sauerstofffreien Kern des Moleküls hebt die Wanderungsfähigkeit des Acetyls nicht auf. Die Vff. haben jetzt geprüft, ob dieses letztgenannte Methyl in der *p*-Stellung des sauerstofffreien Kernes ohne Änderung der Verhältnisse durch Homologe ersetzt werden kann. Sie haben gefunden, daß *p*-ständiges Äthyl die Wanderung des Acetyls ebensowenig hemmt, wie Methyl.

Das Benzoylphenylhydrazon des *p*-Benzochinons läßt sich in äth. Lsg. mit Alkali oder durch geringe Mengen Alkali in alkoh. Lsg. in Benzoyl-*p*-oxyazobenzol umwandeln. Die Vff. haben jetzt das Benzoylphenylhydrazon des *p*-Xylochinons geprüft und gefunden, daß sich dasselbe unter den gleichen Bedingungen viel langsamer umwandelt, beim Erwärmen mit etwas stärkerem alkoh. Alkali aber rasch zu Benzolazo-*p*-xylenol verseift wird. Das Benzoylphenylhydrazon des *p*-Xylochinons ist ebenso wie das des Benzochinons dimorph, nur ist seine labile Form haltbarer. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß in V. v. RICHTERS Organischer Chemie

(11. Aufl., Bd. II, S. 202) angedeutet und in dem betreffenden Zentralblattreferat (C. 1909. I. 1093) irrtümlicherweise angegeben wird, daß die bei der Benzoylierung des *o*-Oxyazobenzols entstehende Substanz isomer aber nicht identisch mit dem Kondensationsprod. aus *o*-Beuzochinon und *as*-Benzoylphenylhydrazin sei. In der betreffenden Originalarbeit (MC PHERSON, LUCAS, Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 283) steht das Gegenteil. Beide Verbb. sind identisch. Es liegt also kein Widerspruch vor mit der Regel, daß Acylphenylhydrazone echt aromatischer *o*-Chinone nicht isoliert werden können, sondern sich freiwillig in die Benzoylderivate der entsprechenden *o*-Oxyazoverbb. umlagern.

Experimenteller Teil. *p*-Äthylphenol, F. 45–46°. Liefert mit Diazobenzol *o*-Benzolazo-*p*-äthylphenol, $C_{14}H_{14}ON_2$. Gelbstichig rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 48°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in wss. Alkali. Gelbrot l. in konz. H_2SO_4 . — Benzoylverb., $C_{21}H_{18}O_2N_2$. Orangefarbige, quadratische Prismen aus Lg., F. 86°, zwl. in k. A. und Lg., ll. in k. Bzl. und Eg. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. in alkoh. Lsg. *O*-Benzoyl-*o*-benzolhydrazo-*p*-äthylphenol, $C_{21}H_{20}O_2N_2$. Weiße Nadelchen aus A., F. 154–156°, unl. in Alkali. Löslichkeit wie bei vorstehender Verb. Liefert bei weiterer Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Benzanilid, Anilin und *N*-Benzoyl-*o*-amino-*p*-äthylphenol, $C_{15}H_{14}O_2N$. Farblose Blättchen aus Bzl. + Lg., F. 153–154°; ll. in Eg. u. A., wl. in Lg. — Acetylverb. des *o*-Benzolazo-*p*-äthylphenols. Fl. Wurde nicht rein erhalten. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgal in alkoh. essigsaurer Lsg. *N*, β -Acetyl-*o*-benzolhydrazo-*p*-äthylphenol, $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3)C_6H_5$. Weiße Nadelchen aus Methylalkohol + W., F. 105–107°. Färbt sich an der Luft rasch bräunlich, ll. in verd. Natronlauge. — *o*-(*p*-Äthylbenzolazo)-*p*-äthylphenol, $C_{18}H_{18}ON_2$. Aus *p*-Äthylphenol u. *p*-Äthylphenyldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge. Orangefarbige Nadeln aus verd. A., F. 44–45°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in wss. Alkali. Rot l. in konz. H_2SO_4 . — Acetylverb. Öl. Wurde nicht rein erhalten. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgal und Eg in alkoh. Lsg. *N*, β -Acetyl-*p*-äthylbenzolhydrazo-*p*-äthylphenol, $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4(OH)NH \cdot N(CO \cdot CH_3)C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Weiße, verästelte Nadelchen aus verd. Methylalkohol, F. 94–96°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ll. in wss. Alkali.

p-Xylochinonbenzoylphenylhydrazon, $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (von nebenstehender Formel).



Aus *p*-Xylochinon und *as*-Benzoylphenylhydrazin. Gelbe Prismen aus Lg., F. 122 bis 124°, ll. in k. Eg. und Bzl., zwl. in A., wl. in Lg. Verwandelt sich beim Befuchten mit Ä. oder beim Umkrystallisieren aus Ä. oder verd. Methylalkohol in eine stabilere Form. Orangefarbige, sechsseitige Prismen mit Pyramiden vom F. 154–155°. Freiwillig geht diese Umwandlung bei gewöhnlicher Temp. nicht oder nur sehr langsam vor sich. Geht beim Schütteln mit trockenem Ä. und Ätzkalipulver oder beim Stehen mit A. und sehr wenig NaOH scheinbar langsam in *Benzoylbenzolazo-p*-xylenol über. Beim Erwärmen mit A. und Natronlauge liefert das Hydrazon *p*-Benzolazo-*p*-xylenol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1297–1304. 25/4. [3/4.] Greifswald u. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

J. D. Riedel, A.-G., *Ein neuer Copaivabalsam und einige Beiträge zur Untersuchung des Copaivabalsams*. Ein aus dem brasilianischen Staate Amazonas stammender Copaivabalsam zeigte folgendes Verhalten. Hellgelbe, dünne, nicht fluoreszierende Fl. von normalem Geruch und Geschmack, gibt mit dem gleichen Volumen absol. A. eine trübe Mischung, mit größeren Mengen A. einen weißen Nd., l. in Chlf. in jedem Verhältnis, klar mischbar mit dem gleichen Volumen PAe,

D.¹⁵ 0,930, SZ. 23,8, VZ. 42,1, opt. Drehung des Balsams bei 20° im 100 mm-Rohr = - 40°, des abdestillierten Öles = - 35° 20', des zurückgebliebenen Harzes = ca. - 55°, Harzgehalt 20,4%, Gurjunprobe und Ammoniakprobe negativ. — Nach CAESAR und LORETZ läßt sich eine Verfälschung des Kopaivabalsams mit sog. afrikanischem oder Illurinbalsam dadurch nachweisen, daß man das äth. Öl des Balsams mit Wasserdampf abdestilliert u. auf seine opt. Drehung untersucht. Das Öl des afrikanischen Balsams dreht erheblich nach rechts. Es wurden nach diesem Vorschlage mehrere echte Marakaibobalsame, gewöhnliche Handelsware, Maturin- und afrikanischer Balsam geprüft und dabei auch die Drehung des Destillationsrückstandes bestimmt. Es ergab sich, daß echte Balsame selbst stark nach rechts drehen, aber ein äth. Öl mit Linksdrehung u. ein Harz mit starker Rechtsdrehung liefern. Afrikanischer Balsam dreht dagegen selbst wenig, sein äth. Öl stark nach rechts, sein Harz etwa ebensostark nach links. (RIEDEL'S Berichte 1914. 27—29. Berlin-Britz.) DÜSTERBEHN.

Mario Mayer, *Über einige Chlorderivate der Diphenyl- und Triphenylmethanbasen*. Durch Einw. von *o*-Chloranilin auf Formaldehyd in 40%ig. wss. Lsg. erhält man beim Umlösen aus sd. Bzl. als Hauptprod. Prismen vom F. 84°, daneben in geringer Menge Krystalle vom F. 210°. BISCHOFF, REINFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 41) erhielten beim Arbeiten in A. ausschließlich die bei 84° schm. Verb. und schreiben ihr die Konstitution einer sekundären Base zu: $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$. Wird die sekundäre Base mit überschüssiger HCl und salzsaurem *o*-Chloranilin im Wasserbade behandelt, so löst sich alles, u. es krystallisiert beim Abkühlen das salzsaure *o*-Dichlordiaminodiphenylmethan. Die durch NH_3 gewonnene freie Base, $\text{NH}_2 \left\langle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \right\rangle \text{Cl}$ (1) (2), bildet aus A. feine Schuppen; F. 110°. Sie eignet sich vorzüglich zur Darst. von *o*-Trichlorfuchsin, das aus einem Gemisch der Base mit salzsaurem *o*-Chloranilin nebst einer Spur Nitrotoluol u. Eisenchlorür bei 170° gewonnen wird. Zur Reinigung führt man mehrmals in das salzsaure oder essigsäure Salz über (rotviolette Lsgg.). Die Farbe ist viel stärker violett, als die des Fuchsins (Absorptionskurve im Orig.). — *m*-Chloranilin liefert mit Formaldehyd Verb., die bei 154°, bezw. 228° schm. Unter Bedingungen, bei denen Anilin in starker Konz. in den Tolyphenylmethanen die Tolygruppe ganz verdrängt, und umgekehrt das Toluidin die Phenylgruppe ersetzt, erweist sich *o*-, bezw. *m*-Chloranilin unwirksam. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1161—63. 25/4. [26/3.] Jena. Techn.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

J. Hämäläinen, *Synthetische β -Glucoside der Terpenalkohole*. IV. (Vgl. III. Mitteilung: Biochem. Ztschr. 53. 423; C. 1913. II. 869.) Die Darst. der Glucoside der isomeren Methylcyclohexanole geschah analog dem früher benutzten Verf. durch Schütteln des betreffenden Alkohols, in absol. Ä. gel., mit β -Acetobromglucose und Ag_2CO_3 u. durch Verseifen der so entstandenen Acetylverb. Eine erhebliche Verbesserung der Ausbeute erreicht man, wenn die Acetobromglucose während des tangelen Schüttelns in Portionen von täglich 2-mal 1 g zugesetzt wird.

(1:2)-Methylcyclohexanoltraacetyl-*d*-glucosid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6(\text{COCH}_3)_4$. Darst. durch 10-tägiges Schütteln von 20 g (1:2)-Methylcyclohexanol in 100 ccm absol. Ä. mit 20 g trockenem Ag_2CO_3 u. im ganzen 20 g Acetobromglucose. Der durch Dest. von überschüssigem (1:2)-Methylcyclohexanol befreite Ätherrückstand wurde mit Aceton aufgenommen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert die Verb. in schönen, glänzendweißen Nadeln. Ausbeute 62,5%, auf angewandte Acetobromglucose berechnet. F. 107,5° (korr.). Sil. in Aceton, Methylalkohol, Bzl., Ä., Chlf., Essigester, wl. in k. A., swl. in PAe. und kochendem W.,

fast unl. in k. W. — (1:2)-Methylcyclohexanol-d-glucosid, $\text{CH}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{O}_5$. Darst. aus der Acetylverb. durch Verseifen mit Baryt in wss.-alkoh. Lsg. bei 50–60°. Farblose, sehr bitter schmeckende, zu kugelförmigen Aggregaten verwachsene Nadelchen, aus sd. Essigester krystallisiert. F. 148° (korr.). Sl. in W. u. Methylalkohol, ll. in A. und Aceton, swl. in k. Essigester, Ä., Chlf. u. Bzl., fast unl. in PAe. $[\alpha]_D^{18} = -27,80$ (0,1519 g Substanz in absol. A. zu 10,2415 g gel.). Verd. SS. und Emulsin spalten das Glucosid leicht. — (1:3)-Methylcyclohexanoltetraacetyl-d-glucosid, $\text{CH}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{O}_8(\text{COCH}_3)_4$. Darst. wie oben bei der (1:2)-Methylcyclohexanolverb. angegeben, unter Verwendung derselben Mengen. Ausbeute 68,5% der Theorie. Farblose, glänzende Nadelchen, F. 153° (korr.). Löslichkeit wie beim (1:2)-Methylcyclohexanoltetraacetylglucosid. — (1:3)-Methylcyclohexanol-d-glucosid, $\text{CH}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{O}_5$. Aus der Acetylverb. durch Verseifen mit Baryt. Farblose, sehr bitter schmeckende, zu Kugeln verwachsene Nadelchen, F. 162,5° (korr.). Löslichkeit wie die des (1:2)-Methylcyclohexanolglucosids. $[\alpha]_D^{18} = -29,84$ (0,1534 g Substanz in absol. A. zu 10,9918 g gel.). Wird von SS. und Emulsin leicht gespalten. — (1:4)-Methylcyclohexanoltetraacetyl-d-glucosid. Darst. wie oben. Ausbeute 69% der Theorie. Glänzendweiße, biegsame Nadeln, F. 145,5° (korr.). Löslichkeit wie die vorigen Acetyl-derivate. — (1:4)-Methylcyclohexanol-d-glucosid. Durch Verseifen des Acetylprod. Glänzendweiße, sehr bitter schmeckende, zu Warzen verwachsene Nadelchen aus sd. Essigester, F. 163,5° (korr.). Löslichkeit wie die der vorigen Glucoside. $[\alpha]_D^{18} = -38,42$ (0,1515 g Substanz in absol. A. zu 10,7530 g gel.). Wird von Mineralsäuren u. Emulsin leicht gespalten. (Biochem. Ztschr. 61. 1–5. 8/4. [23/2.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.) RIESSER.

M. A. Jegerow, *Zur Kenntnis der Eigenschaften des Phytins. II. Mitteilung.* (Vgl. I. Mitteilung: Biochem. Ztschr. 42. 432; C. 1912. II. 1133.) Die Synthese von Phosphorsäure mit Inosit läßt sich nicht bis zu Ende durchführen; es bleiben immer noch freie Phosphorsäure u. freier Inosit im Reaktionsgemisch. Die besten Resultate wurden erzielt, indem 7,39 g Phosphorsäure (5,042 g P_2O_5) mit 2,01 g Inosit in einem Vakuumapp. und unter Zuführung von H_2 6 Stdn. auf 143° erhitzt wurden. Die dunkelbraune M. wurde in W. gel., mit Tierkohle bis zur Entfärbung erwärmt und auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz eingedampft. Durch Extraktion des Rückstandes mit Ä. kann man die freie Phosphorsäure ganz entfernen. Das so erhaltene Präparat, ein strohgelber, dicker Sirup, enthielt keinen anorganischen u. 22,6% organisch gebundenen P. Eine Entfernung überschüssigen Inosits gelang bisher nicht.

Beim langen Stehen in wss. Lsg. unter aseptischen Bedingungen spaltet Phytin P_2O_5 ab. Diese Abspaltung geschieht schnell in großem Umfang durch salpetersaure Molybdänlsg. bei 40–50°. Der hierbei erhaltene gelbe Nd. scheint eine geringe Menge organischer, P-baltiger Substanz zu enthalten. Auch HNO_3 allein spaltet Phosphorsäure ab, jedoch erheblich langsamer. (Biochem. Ztschr. 61. 41–54. 8/4. [28/2.] Moskau. Landwirtschaftl. Inst. in Petrowskoje-Rasumowskoje.) RIESSER.

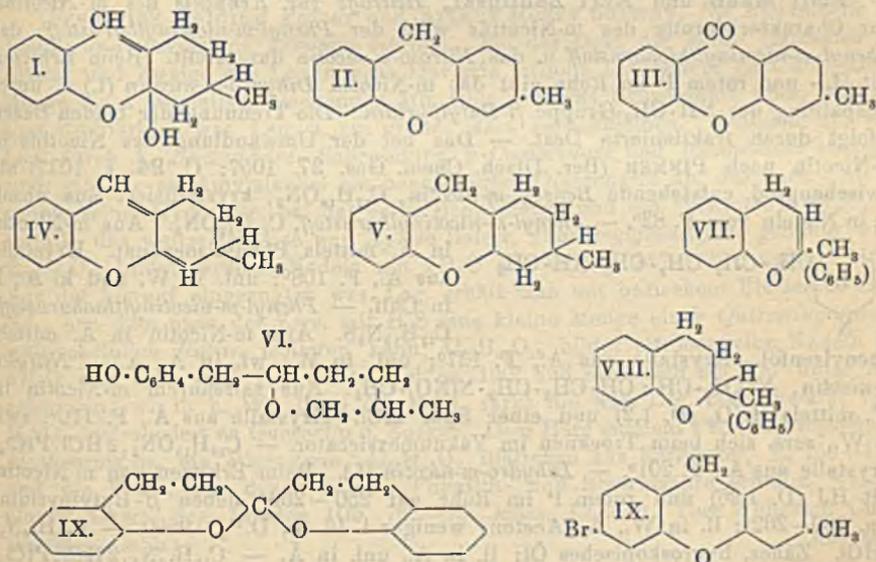
C. Neuberg, *Bemerkung über das Phytin.* Vf. verweist darauf, daß er in seinen älteren Arbeiten über das Phytin (Biochem. Ztschr. 5. 443; 9. 557; C. 1908. I. 2152; 1909. I. 1418) im wesentlichen nur das präformierte V. des Inositrings bewiesen hat, und daß er bezüglich der Konstitution die Zus. nach Anhydridformeln schon damals erwog. (Biochem. Ztschr. 61. 187–88. 8/4.) RIESSER.

Emil Fischer und Hans v. Neyman, *Nachtrag zur Notiz über ω -Chlor-methyl- und -Äthoxymethylfurfurol.* Das ω -Äthoxymethylfurfurol ist bereits früher (Journ. Chem. Soc. London 99. 1193; C. 1911. II. 553) von COOPER u. NUTTALL auf

ähnliche Weise hergestellt u. gekennzeichnet worden wie von den Vff. (vgl. S. 1433). Die Angaben über Herst. u. Eigenschaften des *Äthoxymethylfurfuroles* u. der *Äthoxymethylbrenzschleimsäure* sind im wesentlichen eine Bestätigung, in einigen Punkten eine Ergänzung der Beobachtungen von COOPER u. NUTTALL. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1323. 25/4. [14/4.])

BLOCH.

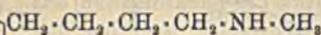
W. Borsche und A. Geyer, *Über partiell hydrierte Xanthene und eine neue Xanthensynthese*. Das dem 3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthylumchlorid entsprechende Carbinol I. (vgl. BORSCHÉ, LIEBIGS Ann. 393. 29; C. 1912. II. 1969) gibt, ebenso wie das o-Oxybenzal-m-methyl-R-hexanon, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ ein Gemisch von nahe verwandten Verb. Von diesen hat sich nur eine Verb. $C_{14}H_{12}O$ isolieren lassen, die nach ihrer B. und Analyse als 3-Methylxanthen (II.) anzusprechen ist. Sie liefert bei der Oxydation mit CrO_3 das 3-Methylxanthon (III.). Als primäres Rk.-Prod. entsteht bei der Einw. von $ZnCl_2$ auf das Carbinol das Dihydro-3-methylxanthen (IV.), das aber unter den Versuchsbedingungen nicht beständig ist und zum Teil unter Wasserstoffabgabe in das Xanthen (II.), zum Teil unter Wasserstoffaufnahme in das Tetrahydroderivat (V.) übergeht. Weder das Dihydroprod., noch das Tetrahydroprod. lassen sich aus den Mutterlaugen des Xanthens in reinem Zustand gewinnen. Die Tetrahydroverb. wird indes erhalten, wenn man o-Oxybenzal-m-methylhexanon nach PAAL zu o-Oxybenzyl-m-methylhexanon (VI.) reduziert und dieses mit $ZnCl_2$ destilliert. o-Oxybenzylacetophenon



Tetrahydroderivat des Diphenospiropyran (IX.) über (vgl. BORSCHÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 50; C. 1912. I. 811).

3-Methylxanthen (II.). Bei der Dest. des Salicylal-m-methyl-R-hexanons (oder des Carbinols aus Methyltetrahydroxanthylumchlorid) mit $ZnCl_2$ unter vermindertem Druck (12—15 mm) neben anderen Prodd. Blätter aus Methylalkohol, F. 121°. — *3-Methylxanthon* (III.). Aus dem Methylxanthen in Eg. mittels CrO_3 in W. Nadeln aus A., F. 98°. — *3-Methyl-6(?)-bromxanthen* (X.). Aus dem Methylxanthen u. Br in Chlf. Krystalle aus Chlf. + A., F. 172°. — *3-Methyl-6(?)-bromxanthon*, $C_{14}H_9O_2Br$. Nadeln aus Chlf. + A., F. 173°. — *o-Oxybenzyl-m-methyl-R-hexanon* (VI.). Aus o-Oxybenzal-m-methyl-R-hexanon in NaOH mittels Zinkstaub oder in Methylalkohol mittels H und Palladiumkolloid. Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. 138°. — *3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthen* (V.). Bei der Dest. des Oxybenzylmethylhexanons mit $ZnCl_2$ unter 15—20 mm Druck. Blättchen aus Methylalkohol, F. 75°. — *o-Oxybenzylacetophenon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 710; C. 98. I. 1187). Aus Salicylalacetophenon in Methylalkohol mittels H u. Palladiumkolloid. Gibt bei der Dest. mit $ZnCl_2$ unter 11 mm Druck das α -Phenyldihydrocumaran (VIII.). — Das α -Methyldihydrocumaran (VIII.) entsteht bei der Dest. des o-Oxybenzylacetons mit $ZnCl_2$ unter gewöhnlichem Druck. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1154—60. 25/4. [1/4.] Göttingen. Allgem. chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

Emil Maaß und Karl Zabliniski, Beiträge zur Kenntnis des m-Nicotins. Zur Charakterisierung des m-Nicotins wird der Phenyl-m-nicotinylharnstoff, der Phenyl-m-nicotinylthioharnstoff u. das Nitroso-m-nicotin dargestellt. Beim Erhitzen mit HJ- und rotem P im Rohr gibt das m-Nicotin Dihydro-m-nicotin (I.) u. unter Abspaltung der $NH \cdot CH_2$ -Gruppe β -Butylpyridin. Die Trennung der beiden Basen erfolgt durch fraktionierte Dest. — Das bei der Umwandlung des Nicotins in m-Nicotin nach PINNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1057; C. 94. I. 1037) als Zwischenprod. entstehende Benzoyl-m-nicotin, $C_{17}H_{18}ON_2$, krystallisiert aus absol. Ä. in Nadeln vom F. 82°. — Phenyl-m-nicotinylharnstoff, $C_{17}H_{19}ON_3$. Aus m-Nicotin



in Ä. mittels Phenylisocyanat. Krystalle aus A., F. 108°; unl. in W. und k. A., l. in Chlf. — Phenyl-m-nicotinylthioharnstoff, $C_{17}H_{19}N_3S$. Aus m-Nicotin in Ä. mittels

Phenylsenföf. Krystalle aus A., F. 137°; unl. in W., wl. in Ä., A. — Nitroso-m-nicotin, $NC_5H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2$. Aus salzsaurem m-Nicotin in W. mittels HNO_3 (D. 1,2) und einer Spur HCl. Krystalle aus Ä., F. 116°; zwl. in W., zers. sich beim Trocknen im Vakuumexsiccator. — $C_{10}H_{13}ON_2, 2HCl, PtCl_4$. Krystalle aus A., F. 201°. — Dihydro-m-nicotin (I.). Beim Erhitzen von m-Nicotin mit HJ (D. 1,96) und rotem P im Rohr auf 250—260° neben β -Butylpyridin Kp. 260—262°; ll. in W., A., Aceton; weniger l. in Ä., D. 15_4 , 0,9590. — $C_{10}H_{16}N_2, 2HCl$. Zähes, hygroskopisches Öl; ll. in A., unl. in Ä. — $C_{10}H_{16}N_2, 2HCl, PtCl_4$. Krystallpulver, F. 197°; ll. in h. W., swl. in A., Ä. — $C_{10}H_{16}N_2, 2HCl, 2AuCl_3$. Krystalle aus W., F. 138°; l. in A., unl. in Ä. — Octohydro-m-nicotin, $C_{10}H_{22}N_2$ (MAASZ, HILDEBRANDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3697; C. 1907. I. 51). Aus Dihydro-m-nicotin mittels Na + absol. A. — β -Butylpyridin, $NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Öl, Kp. 205—208°; unl. in W., l. in Ä. etc., D. 20_4 , 0,9797; besitzt einen an Kollidin erinnernden Geruch. — $C_9H_{13}N, HCl$. Krystalle aus W., F. 126°; sl. in W., l. in A., unl. in Ä. — $2C_9H_{13}N, 2HCl, PtCl_4$. Krystalle, F. 187—188° (Zers.); unl. in W. und Ä., l. in A. — $C_9H_{13}N, HCl, AuCl_3$. Krystalle, F. 95°; l. in A., wl. in Ä., unl. in W. — Pikrat, $C_9H_{13}N, C_6H_5O_7N_3$. Krystalle aus Ä., F. 89—90°; unl. in Ä., swl. in W., ll. in A. — β -Butylpiperidin, $NC_5H_{10} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Aus dem β -Butylpyridin mittels Na + A. Öl, Kp. 196—197°; unl. in W., l. in A., Ä., Chlf.; besitzt einen piperidinartigen Geruch; färbt sich an der Luft schwach gelblich. — $C_9H_{10}N, HCl$. Krystalle, F. 102°; ll. in W. und A., unl. in Ä. — *Pikrat*, $C_9H_{10}N, C_8H_9O_2N_3$. Krystalle, F. 124°; unl. in W., l. in Ä., sl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1164—73. 25/4. [1/4.]) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Em. Senft, *Über Phytomelane in der Alantwurzel (Inula Helenium)*. Bei der Unters. der Wurzeln von kultivierter *Inula Helenium* beobachtete Vf. in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen von HANAUSEK folgendes. Die Verteilung der Phytomelane ist vollkommen unregelmäßig. Diese Gebilde kommen gelegentlich in dem Rhizom, in dem Wurzelkopfe, in der Hauptwurzel u. in den Verzweigungen derselben vor. Andererseits findet man sie wieder entweder in der Rinde oder in dem Marke. Kultivierte Wurzeln anderer Herkunft waren wieder vollkommen frei von Phytomelanen. Offenbar handelt es sich bei dem V. von Phytomelanen in der Wurzel von *Inula Helenium* nicht um einen normalen Vorgang, sondern um pathologische Prozesse. (Pharm. Post 47. 207—9. 15/4. Wien. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) DÜSTERBERN.

Frederick Belding Power und Arthur Henry Salway, *Die Bestandteile der Blätter und Zweige von Daviesia latifolia*. Bei der Dest. des alkoh. Extraktes der Blätter und Zweige der Leguminose *Daviesia latifolia* mit Dampf geht eine kleine Menge eines aromatisch riechenden äth. Öles u. etwas Benzoesäure über, während eine strohfarbige wss. Lsg. u. ein grünes Harz zurückbleiben. Nachdem der wss. Lsg. durch Ä. Benzoesäure, Salicylsäure, *p*-Cumarsäure und Fumarsäure entzogen sind, gibt sie an Amylalkohol ein benzyliertes Disaccharid ab, das nach dem Ergebnis seiner Hydrolyse, bei der es in Benzoesäure und ein Disaccharid $C_{11}H_{20}O_{10}$ zerfällt, das weiter Glucose und Xylose liefert, *Dibenzoylglucoxylose* genannt wird; $C_{25}H_{38}O_{12}$ bildet farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus W., F. 147—148°, äußerst bitter. Aus der hierauf eingengten wss. Lsg. erhält man mit basischem Bleiacetat einen Nd., aus dem nach der Zers. mit H_2S eine kleine Menge eines *Quercetinglucosids*, wahrscheinlich *Rutin*, isolieren kann; $C_{27}H_{30}O_{16}$ bildet citronengelbe Nadeln mit $4H_2O$ aus sehr verd. A., sintert bei ca. 180° und zers. sich bei 200° unter Aufschäumen, wl. in h. W., ll. in A.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. blauschwarz; verd. H_2SO_4 hydrolysiert zu Quercetin u. Zucker. Dem Harz entzieht PAe. *Myricylalkohol*, *Henriacontan*, ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O$, Blättchen aus Essigester, F. 135—136°, und die Fette, aus denen Linol-, Palmitin- und Stearinsäure erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 767—78. März. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

G. D'Ippolito und A. Pugliese, *Über die angebliche Lokalisierung von Manganionen in den Wurzeln mit Rücksicht auf die Bildung von Proteinverbindungen*. Die Hypothese ACQUAS (Ann. di Botan. 11. 281. 416; vgl. auch S. 157 u. 478) über die Manganabscheidung in der Pflanzenwurzel und ihre Einw. auf die B. von Proteinverb. ist nach Vers. der Vf. aus rein chemischen Gründen unhaltbar. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 231—40. [März.] Modena. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) GRIMME.

Heinrich Fincke, *Glykolaldehyd als Assimilationszwischenprodukt*. Im wesentlichen nach Ztschr. f. Unters. Nahrgrs. u. Genußmittel 27. 8, S. 1288 referiert. Es

wird weiter ein Modell für die Entstehung der d-Glucose u. des Inosits aus Glykolaldehyd gegeben und ein Bild von der Verkettung des letzteren mit Äpfelsäure bezw. Weinsäure behufs B. von Tricarbaldehydsäure, Citronensäure und Aconitsäure entworfen. (Biochem. Ztschr. 61. 157—64. 8/4. [9/3.] Cöln.) BLOCH.

K. Landsteiner und **E. Präsek**, *Notiz zu der Mitteilung über Immunisierungsversuche mit Lipoproteinen*. Im Gegensatz zu IZAR u. MAMMANA (S. 1106) konnten Vf. mit Präparaten, die durch Einw. von Säurechloriden auf Eiweiß hergestellt waren, Immunisierungseffekte erzielen. Injektion eines mit Acetylchlorid (ohne Alkali) in der Wärme behandelten Eiweißes gab Seren, die auf dieses Präparat unter Komplementbindung reagierten, nicht aber auf ein mit Benzoylchlorid hergestelltes. Umgekehrt wirkten die Seren, die nach Injektion eines mit Benzoylchlorid behandelten Eiweißes erhalten wurden, zwar auf dieses Produkt, nicht aber auf das acetylierte. Nach SCHOTTEN-BAUMANN benzoiliertes Eiweiß scheint sich ebenso zu verhalten. (Biochem. Ztschr. 61. 191—92. 8/4. [10/3.] Wien. Prosektur des K. K. Wilhelminen-Spitals.) RIESSER.

P. Waentig und **O. Steche**, *Über die fermentative Hydroperoxydzersetzung*. (Zugleich Bemerkungen zu der Arbeit von L. Michaelis und H. Pechstein: „Untersuchungen über die Katalase der Leber“.) Bezugnehmend auf die Arbeit von MICHAELIS und PECHSTEIN (vgl. Biochem. Ztschr. 53. 320; C. 1913. II. 791) weisen Vf. darauf hin, daß die Verss. und Erörterungen von MICHAELIS u. PECHSTEIN nicht geeignet sind, die von Vffa. entwickelte Auffassung der Katalasewrkg. als einer Adsorptionskatalyse zu erschüttern. (Biochem. Ztschr. 60. 463—71. 21/3. [25/2.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie.) RONA.

Edward Stafford Edie, *Über die Widerstandsfähigkeit von Trypsinlösungen gegen Hitze*. (Vgl. MELLANBY und WOOLLEY, Journ. of Physiol. 47. 339; S. 999.) Trypsinlösungen von neutraler oder alkal. Rk. werden durch Kochen völlig inaktiviert. Saure Trypsinlsgg. behalten auch nach dem Kochen noch beträchtlich die Fähigkeit, Casein zu verdauen. In manchen Fällen ist überhaupt keine Schwächung der enzymatischen Wrkg. wahrzunehmen. Vergleicht man die Fähigkeit, Casein zu verdauen und die calcifizierte Milch zu koagulieren (vgl. l. c.), so wird offenbar letztere durch die Erhitzung mehr geschwächt. Vf. lokalisiert daher diese beiden Erscheinungsformen der Trypsinwrkg. in zwei verschiedene Gruppen des Trypsinmoleküls, von denen die caseinverdauende die thermostabilere ist. (Biochem. Journ. 8. 84—89. Februar. [12/1.] Univ. of Aberdeen.) FRANCK.

E. S. London, *Eine Bemerkung aus Anlaß der Arbeit von L. J. te Groen*. TE GROEN hat (S. 1001) auf Grund seiner Verss. den Schluß gezogen, daß der Darm die Fähigkeit besitzt, seinen Fermentbestand der Natur des Erregers zu adaptieren, soweit es die Enteroamylase betrifft. Vf. macht darauf aufmerksam, daß der genannte Autor nicht angegeben hat, daß er auf die Menge des Saftes, die in beiden Fällen auf die Reizung ausgeschieden ist, Rücksicht genommen hat. Außerdem muß Gewißheit vorliegen für das Überwiegen der Amylase über die anderen Darmsaftfermente, und ob das Überwiegen derselben nur bei Anwendung von Kohlenhydraten als Reizmittel erfolgt. Hat TE GROEN diese Umstände berücksichtigt, so hat der von ihm gezogene Schluß große Bedeutung, da er im Widerspruch steht zu fast allen Unterss. der letzten Zeit. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 511. 17/3. [12/2.]) GRIMME.

Oscar Groß, *Über den Einfluß des Blutserums des Normalen und des Alkaptonurikers auf Homogentisinsäure*. Normales Serum von Menschen u. Tieren bringt

zugesetzte *Homogentisinsäure* zum Verschwinden. Die Menge der „zerstörten“ Homogentisinsäure nimmt mit der Zeit zu, und zwar innerhalb der ersten 10 Stdn. nahezu proportional der Zeit, weiterhin erheblich langsamer. Diese Wrkg. des Serums charakterisiert sich als fermentativ, da sie bei längerem Erhitzen des Serums auf 50—60° gehemmt oder vernichtet wird. Als Abbauprod. der Homogentisinsäure scheint Aceton aufzutreten. Im Serum von Alkaptonurikern, das in 2 Fällen untersucht werden konnte, fehlte dies Ferment vollständig, so daß zugesetzte Homogentisinsäure quantitativ wiedergefunden wurde. (Biochem. Ztschr. 61. 165—70. 8/4. [10/3.] Greifswald. Med. Klinik d. Univ.)
RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Alex. Mc Dermott, *Chemische Wirkungen von Citromyces: Ausnutzung von Stickstoffverbindungen und Wirkung von Schwermetallen im Medium.* Vf. beschreibt die Ausnutzung von Harnsäure und Hippursäure, Harnstoff und Hexamethylentetramin als Stickstoffquelle für *Citromyces glaber* und *Pfefferianus* und die Wachstumsformen in diesen Medien. Manganacetat und Uranylacetat beschleunigen die Entw., FeCl_3 und ZnCl_2 setzen sie etwas herab. (Mycol. Zentralblatt 3. 159—60. Oktober 1913. Pittsburgh. MELLON-Inst. für industrielle Unterss. der Univ. Sep. vom Vf.)
GRIMME.

C. Neuberg und P. Rosenthal, *Über zuckerfreie Hefegärungen. XIV. Fortgesetzte Untersuchungen über die Carboxylase.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 51. 128; C. 1913. II. 57.) Die Verss. geben weitere Anhaltspunkte zur Charakterisierung der *Carboxylase* und ihrer Stellung im Komplex der Zucker spaltenden Fermente. Die schon bekannten Verschiedenheiten zwischen der Vergärung der Glucose und der Brenztraubensäuregärung bei Zusatz von Chlf. werden auch bei Vergleich mit der α -Fructosevergärung gefunden. — Die relative Beständigkeit der Carboxylase in Macerationssäften, in denen sie bis zu 14 Tagen nachweisbar ist, stellt sie ebenfalls in Gegensatz zur Zuckervergärung, die im gleichen Saft schon nach 3—4 Tagen verschwunden ist. In den A-, Ä- oder Acetonfällungen des Macerationssaftes ist die Carboxylase neben der Zymase vorhanden; erwärmt man den Macerationssaft vor der Fällung auf 50—51°, so enthält das nunmehr hergestellte Trockenpräparat nur noch Carboxylase. — Die Wärmetönung der Brenztraubensäurevergärung ist deutlich positiv.

Die Vergärung der *Oxalessigsäure* (vgl. NEUBERG u. KARZAG, Biochem. Ztschr. 37. 170; C. 1912. I. 363) gelingt auch mit Macerationssaft. Sie tritt bei Ggw. von Chlf., sowohl mit untergäriger wie mit obergäriger frischer Hefe ein, also unter Bedingungen, welche die Zuckervergärung ausschließen.

Oxybrenztraubensäure wurde durch eine untergärige Hefe nicht angegriffen, wohl aber durch obergärige unter CO_2 -Entwicklung. Dabei entsteht *Glykolaldehyd* nach der Gleichung: $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$. Das Ca-Salz der Oxybrenztraubensäure läßt sich, bei Ggw. von Borsäure als Puffer, ebenfalls vergären. Zusatz von Chlf. oder Toluol ändert daran nichts, während bei Anwendung von arseniger S. als Puffer Chlf. die Gärung unterdrückt; Toluol läßt sie auch dann unbeeinflusst. (Biochem. Ztschr. 61. 171—83. 8/4. 1914. [23/6. 1913.]* Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.)
RIESSER.

C. Neuberg und Joh. Kerb, *Zuckerfreie Hefegärungen. XV. Über die Bildung von n-Propylalkohol bei der Vergärung von α -Ketobuttersäure.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 47. 413; C. 1913. I. 554.) Bei der Vergärung von α -Ketobuttersäure wurde

Propylalkohol isoliert u. als Naphthylcarbaminsäureester identifiziert. Er entsteht durch Reduktion des primär gebildeten Propionaldehyds. (Biochem. Ztschr. 61. 184—86. 8/4. Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.)
RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. W. Rowe, *Die Sterilisierung von Adrenalinlösungen*. Auf Grund seiner Verss., die tabellarisch belegt werden, zieht Vf. folgende Schlüsse: Adrenalinchloridlsg. in Ampullen kann unbeschadet seiner Wirksamkeit 3 Stdn. auf die Temp. sd. Wassers erhitzt werden. Ebensovienig schadet eine siebenfache Sterilisierung von je 15 Minuten in sd. W. Einw. von Luft und Sterilisation bewirken kein Nachlassen der Wirksamkeit. Synthetisches Adrenalin ist weniger widerstandsfähig als natürliches. (Amer. Journ. Pharm. 86. 145—49. April. Detroit, Michigan. Unters.-Lab. von PARKE, DAVIS u. Co.)
GRIMME.

C. A. Wells, *Baumwollsaatmehl als menschliches Nahrungsmittel*. Baumwollsaatmehl hat sehr hohen Eiweißgehalt und zeichnet sich durch fast vollständige Verdaulichkeit aus. Im Vergleich mit Fleisch gibt es pro 0,5 kg 1619 Cal., während Rinderlendenfleisch oder Beefsteak nur 934, resp. 857 Cal. ergeben. Bei einem Einstandspreise von 20 c für die Fleischarten und 2 c für Baumwollsaatmehl kosten 1000 Cal. bei Fleisch 0,245, resp. 0,215 Dollar gegenüber 0,012 Dollar bei Baumwollsaatmehl. Vf. bespricht ausführlich die ökonomischen Vorteile einer Ernährung mit Baumwollsaatmehl besonders bei Diabetikern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 338—39. April. Chem. Lab. der Georgia Vers.-Station.)
GRIMME.

John C. Diggs, *Analysen zur Erforschung der Zusammensetzung verschiedener Sorten Konservenerbsen des Handels*. Vf. zeigt an der Hand eines reichhaltigen Tabellenmaterials, daß Erbsen einer und derselben Gegend sehr in ihrer Zus. differieren. Junge unreif geerntete Erbsen enthalten 18% mehr W. als ausgereifte, Drainage verringert den Gehalt an Rohfaser, der Zuckergehalt geht mit dem Fortschritt der Reifung zurück. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 310—13. April 1914. [19/11. 1913.] Indianapolis. Lab. des Indiana State Board of Health.)
GRIMME.

L. Maurantonio, *Mahlprodukte von Hartweizen aus der Gegend von Bari*. Im Verfolg früherer Arbeiten (vgl. S. 1208) bringt Vf. zahlreiche Analysen der verschiedensten Mahlprodd. zahlreicher Sorten spezifischer Barihartweizen zum Beweis der Güte des Getreidebaues jener Gegend. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 217—30. [März.] Acquaviva delle Fonti. Techn. Schule.)
GRIMME.

Medizinische Chemie.

Hans Winterstein, *Beiträge zur Kenntnis der Narkose*. II. Mitteilung. *Der Einfluß der Narkose auf den Gaswechsel des Froschrückenmarks*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 51. 143; C. 1913. II. 376.) In Verss. am isolierten Rückenmark vom Frosch wird gezeigt, daß Urethan in einer zur völligen Aufhebung der Erregbarkeit ausreichenden Konzentration eine erhebliche Herabsetzung des O₂-Verbrauches, A. dagegen eine Steigerung hervorruft. Daraus ergibt sich, daß Erregbarkeit und Oxydationsgeschwindigkeit voneinander unabhängig sind. Wo eine Verminderung der letzteren durch Narkotica vorkommt, ist sie als sekundäre Erscheinung zu betrachten, als Folge der Funktionshemmung. Auch nach vorangegangener Er-

stickung hemmt A.-Narkose die O_2 -Aufnahme nicht. Elektrische Reizung des narkotisierten Rückenmarks ruft nur dann eine Steigerung der Oxydationsprozesse hervor, wenn noch Erregbarkeit vorhanden ist.

Obwohl A. die Oxydationsprozesse nicht hindert, erholen sich erstickte Nervenzentren in Narkose bei reichlicher O_2 -Zufuhr dennoch nicht, sie scheinen sogar trotz dauernder O_2 -Zufuhr während der Narkose zu ersticken. Vf. meint, diesen Widerspruch durch die Annahme erklären zu können, daß zwischen den Oxydationsprozessen und den der Erregbarkeit und der Erregung zugrunde liegenden Prozessen noch andere zwischengeschaltet sind, die durch die Narkose beeinflußt werden. (Biochem. Ztschr. 61. 81—102. 8/4. [8/3.] Rostock. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Rudolf Unger, *Untersuchungen über den Einfluß von anorganischen Lösungen auf die Oxydationsprozesse und die Reflexerregbarkeit des isolierten Froschlherzens.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Größe des O_2 -Verbrauchs des isolierten Froschrückenmarks beträgt in 0,7%ig. NaCl-Lsg. bei einem O_2 -Druck von 1 Atm. im Mittel 230 cmm pro g und Stde., reduziert auf 0° und 760 mm Druck. Hypotonische Lsgg. und selbst destilliertes W. ändern die Oxydationsgröße des isolierten Rückenmarks nicht, wenn die Pia mater intakt ist; die Reflexerregbarkeit wird aber in meist reversibler Weise früher oder später aufgehoben. Hypertonische NaCl-Lsgg. steigern den O_2 -Verbrauch des von der Pia mater angegebenen Rückenmarks; die Reflexerregbarkeit ist zunächst gesteigert, dann aufgehoben.

Wird die Pia mater entfernt, so ändern sich die Verhältnisse wesentlich. In hypotonischer NaCl-Lsg. sinkt der O_2 -Verbrauch, und in hypertonischer bleibt die Steigerung aus. Die Pia wirkt als semipermeable, für NaCl nicht oder nur schwer durchgängige Membran, so daß in hypertonischer Lsg. eine Schrumpfung u. meßbare Gewichtsabnahme des Rückenmarks stattfindet, während nach Entfernung der Pia Salz und W. gleichmäßig diffundieren, und das Gewicht konstant bleibt. Das lipoidreiche Rückenmark selbst zeigt also keine Impermeabilität für NaCl.

Ca-Salze bewirken in jeder Konzentration eine Herabsetzung des O_2 -Verbrauchs; die Reflexerregbarkeit wird durch höhere Dosen reversibel aufgehoben. K-Salze zeigen in iso- u. hypotonischen NaCl-Lsgg. keinen merklichen Einfluß, in hypertonischen Lsgg. setzen sie den O_2 -Verbrauch herab. Die Reflexerregbarkeit wird schon durch geringe Konzentrationen aufgehoben, durch höhere irreversibel. Allgemein ist festzustellen, daß Oxydationsprozesse u. Reflexerregbarkeit voneinander unabhängig sind. — Ein Antagonismus von Na-, K- u. Ca-Ionen ist bezüglich des O_2 -Verbrauchs nicht vorhanden. (Biochem. Ztschr. 61. 103—24. 8/4. [4/3.] Rostock. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Paul Gerlach, *Der Einfluß verschiedener Ionen auf das Überleben des Zentralnervensystems von Säugetieren.* In Durchströmungsverss. an neugeborenen Kaninchen wie an ausgewachsenen Tieren wurde gezeigt, daß eine Lsg., die neben NaCl nur $CaCl_2$ enthält, genügt, um das Zentralnervensystem längere Zeit überlebend zu halten. Am günstigsten erwies sich eine Lsg. von 0,9% NaCl und 0,05% $CaCl_2$. Sie ist der Ringer- und Tyrodelsg. in dieser Hinsicht überlegen und gewährt die Möglichkeit, das Zentralnervensystem neugeborener, künstlich durchströmter Säugetiere 2 bis nahezu 3 Stdn. am Leben zu erhalten, das von erwachsenen Winterschläfern (Igel) länger als 1 Stde. Ggw. von K wirkt selbst in geringer Dosis schädlich auf das Überleben des Zentralnervensystems. Ca u. Na sind durch kein anderes Ion ersetzbar. Ba an Stelle von Ca wirkt stark giftig; Sr läßt die Reflexerregbarkeit schnell verschwinden, durch Zufuhr von NaCl- $CaCl_2$ -Lsg. wird sie wieder hergestellt. Mg wirkt wie ein Narkoticum, doch wird die Narkose durch

die NaCl-CaCl₂-Lsg. schnell wieder beseitigt. (Biochem. Ztschr. 61. 125—48. 8/4. [4/3.] Rostock. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Pharmazeutische Chemie.

J. D. Riedel, A.-G., *Untersuchung flüssiger galenischer Eisenpräparate*. Bestimmt wird die D., der Trockenrückstand, der Alkoholgehalt, der Eisengehalt, die Rk. u. besondere Bestandteile, wie Mn, Pepton, Chinin, As. Zur Eisenbest. verfährt man, ausgenommen bei der Eisenalbuminatfl. u. der apfelsauren Eisentinktur, wie folgt. Man verd. 20 ccm des fl. Eisenpräparates mit 20 ccm verd. H₂SO₄, erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Fl. nur noch wenig gefärbt erscheint und klar geworden ist, oxydiert sie durch 1% ig. KMnO₄ (bis die Rötung etwa 20 Sekunden bestehen bleibt), setzt 1—2 g KJ hinzu u. titriert nach einer Stde. mit $\frac{1}{10}$ -n. Thioisulfat zurück. In den versüßten Eisenalbuminatessenzen wird das Fe nach der vom Arzneibuch bei Liquor ferri albuminati angegebenen Vorschrift bestimmt. Zur Eisenbest. in der Tinctura ferri pomata erhitzt man 20 ccm derselben auf dem Wasserbade zur Entfernung des A., setzt zur h. Fl. 5 ccm 10% ig. H₂O₂ hinzu, schüttelt 1 Minute, läßt bis zur Beendigung der Gasentw. stehen, gibt 30 ccm verd. H₂SO₄ hinzu, erwärmt, bis das Schäumen nachläßt, zerstört etwa noch vorhandenes H₂O₂ durch 1% ig. KMnO₄-Lsg., setzt 1—2 g KJ zu und titriert wie oben. Die Eisenbest. in der Ferralbuminlg. wird ebenso ausgeführt wie vorstehend, nur ist es nötig, die Fl. zu filtrieren, weil bei der Zerstörung das Eiweiß nicht gel. wird. — Der Nachweis des Mn, Peptons und As wird qualitativ geführt. Die Best. des Chinins kann auf gravimetrischem oder volumetrischem Wege erfolgen. (RIEDEL'S Berichte 1914. 40—45. Berlin-Britz.)

DÜSTERBEHN.

Gilbert T. Morgan, *Organische Derivate des Arsens und Antimons*. Ein Sammelreferat über organische Derivate des As und Sb, die physiologisch stark wirksam sind und medizinische Verwendung finden. (Pharmaceutical Journ. 38. 537—40. 18/4; 567—71. 25/4. [7/4.*] Royal College of Science for Ireland.)

GRIMME.

J. D. Riedel, A.-G., *Zur Kenntnis des Eigelblecithins*. (Vgl. RIEDEL'S Berichte 1913. 16; C. 1913. I. 2172.) Zur Darst. von chemisch reinem Distearyllecithin erschöpft man zunächst hochprozentiges Lecithinalbumin nacheinander mit PAe u. Ä. u. trockenet das Prod. in Vakuum. Hierdurch erreicht man eine sorgfältige Trennung der Eigelbphosphatide vom Lecithin. Dieses so vorbehandelte Lecithinalbumin extrahiert man mit Methylalkohol (D. R.-P. Nr. 260886; C. 1913. II. 106), engt die methylalkoh. Lsg. im hohen Vakuum ein, füllt sie durch Aceton und wiederholt diesen Prozeß einige Male. Die klare methylalkoh. Lsg. kühlt man 3—4 Stunden in einer Kochsalz-Kältemischung ab, wobei sich eine geringe Menge eines schwerer l. Phosphatides abscheidet, filtriert durch eine Pukalzelle und verwandelt das so vorgereinigte Lecithin nach dem D. R.-P. Nr. 256998 (C. 1913. I. 1155) in Hydrolecithin, C₄₄H₉₀O₉NP. Durch Lösen dieses Hydrolecithins in Chlf. und Fällen der Lsg. mit Methylacetat erhält man schließlich *chemisch reines Distearyllecithin*, weißes, nahezu geruch- und geschmackloses, durchaus haltbares Pulver, so gut wie unl. in Aceton und Methylacetat, ll. in Chlf., wl. in k. Methylalkohol, A. und Essigester, leichter in der Hitze, scheidet sich aus der h. Essigesterlg. beim Erkalten krystallinisch ab. (RIEDEL'S Berichte 1914. 15—16. Berlin-Britz.)

DÜSTERBEHN.

J. D. Riedel, A.-G., *Über Sulfosalicylsäure und ihre Hexamethylentetraminsalze*. Die aus wss. Lsg. krystallisierte und unterhalb 100° getrocknete Sulfosalicylsäure

enthält 2 Mol. Krystallwasser u. schm. unscharf zwischen 108 und 115°, während die längere Zeit im Luftbade auf 100—105° erhitzte, wasserfreie S. bei ca. 135° zu sintern beginnt und sich spontan bei etwa 200° zers. Die leichte Löslichkeit der Sulfosalicylsäure in W. ist noch kein Beweis für die Abwesenheit von freier Salicylsäure, da die Sulfosalicylsäure bis zu 4% Salicylsäure enthalten kann, ohne merklich an Löslichkeit in W. zu verlieren. — Das *Hexal* (primäres) und *Neohexal* (sekundäres sulfosalicylsaures Hexamethylentetramin) enthalten je ein Mol. Krystallwasser. Das wasserhaltige Hexal (vgl. ANSELMINO und VON GUSNAR, Apoth.-Ztg. 28. 259; C. 1913. I. 1998) beginnt bei 135° zu sintern und zers. sich gegen 190° unter Aufschäumen, während das wasserhaltige Neohexal (D. R.-P. Nr. 266122 u. 266123; C. 1913. II. 1633) unter Zers. bei 180° schm. Das Hexal läßt sich im Vakuum bei 95—100° entwässern, das Neohexal dagegen nicht ohne gleichzeitige Zers. Wasserfreies Neohexal kann nur aus entwässerter Sulfosalicylsäure u. Hexamethylentetramin unter Verwendung von völlig wasserfreiem A. hergestellt werden; es krystallisiert in gedrunghenen Prismen und schm. wie das wasserhaltige Salz bei 180°. Wasserfreies Hexal sintert nicht mehr. (RIEDEL'S Berichte 1914. 17—23. Berlin-Britz.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

H. Wislicenus, *Über experimentelle Rauchsäden im „Rauchversuchshaus“ zu Tharandt*. Es werden die Ergebnisse von Verss. mit schwefliger Säure, hauptsächlich an Nadel- und Laubhölzern, mitgeteilt und diejenigen von Verss. mit *Fluorsilicium*, SiF_4 , damit verglichen. Die Verss. mit SO_2 zeigen, daß die bisher angenommene und im allgemeinen Durchschnitt wohl noch gültige Schädlichkeitsgrenze (1:500000) ganz ungeheuer ungünstig hinausgerückt wird, wenn der Zustand der maximalen Lebenstätigkeit der Pflanze durch die natürlichen Koeffizienten, Temp., Feuchtigkeit, starke Belichtung eingetreten ist. Ferner wird der untrennbare Zusammenhang von *Assimilationsvorgang und Schadenwerk. des spezifischen Pflanzengiftes SO_2* , sichergestellt. Die schweflige S. ist geradezu das charakteristische Reagens auf die tätige Assimilation. — Die Empfindlichkeit aller Pflanzen, wenigstens gegen sehr dünne Rauchgase, beginnt erst nach ziemlich vollständiger Ausbildung der Blattorgane bezw. Nadeln. — Bei den Räucherungen mit *Fluorsilicium*, bei welchen ein mittlerer Fluorgehalt von 1:200000 bis vielleicht 1:100000 zur Wrkg. kam, waren die Fichten mit gleichen Symptomen erkrankt, wie bei der SO_2 -Wrkg. Blattpflanzen und auch Eiche, Ahorn u. Buche waren sofort über die ganze Blattfläche vollkommen abgetötet. — Es wird weiter zur WIELER'Schen Theorie der Rauchsäden (Entkalkung kalkarmer Böden durch schweflige S. u. Schwefelsäure) Stellung genommen. (Bericht über die 57. Versamml. des Sächs. Forstvereins 1913. 78—93. Tharandt-Meißen.)

BLOCH.

Herman V. Tartar, *Über die Bewertung des Kalkschwefels als Insektenvertilgungsmittel*. Es wird zuerst die Wirkungsweise der Kalkschwefelbrühe hinsichtlich ihrer insektenvertilgenden Wrkg. besprochen. Diese Wrkg. ist hauptsächlich auf drei Eigenschaften der Brühe zurückzuführen: 1. auf ihre Fähigkeit, infolge des Polysulfidgehaltes große Mengen Sauerstoff aufzunehmen u. den Insekten dieses Lebenselement zu entziehen, 2. auf die Fähigkeit, das am Rand der Insekten abgeschiedene Wachs zu erweichen u. 3. auf die B. freien Schwefels bei ihrer Zers. — Wenn diese Annahme zutrifft, sind für die richtige Bewertung der Brühe Verff. heranzuziehen, welche eine quantitative Messung dieser drei Faktoren ermöglichen. Der Vf. macht dahingehende Vorschläge u. führt für den (durch Jodtitration meßbaren) Sauerstoffverbrauch die Bezeichnung „*Sauerstoffzahl*“ (= Anzahl g Sauerstoff,

absorbiert durch 100 g Kalkschwefel), für den gesamten freien Schwefel, welcher zur Abscheidung gelangt (über Verff. zur Messung desselben vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 271; C. 1910. II. 1681) die Bezeichnung „nutzbare Schwefelzahl“ ein, welche in % der ursprünglichen Kalkschwefelag. ausgedrückt wird. Für die wachserweichende Fähigkeit, welche ebensowohl auf einer Reduktionswrkg., als auf ätzalkalischer Wrkg. beruhen kann, existieren noch keine Verff. genauer analytischer Messung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 313—15. April. [10/1.] Chem. Lab. Agric. Experim. Station, Corvallis, Oregon.) BLOCH.

Sven Odén, *Zur Kolloidchemie der Humusstoffe*. Ausführlichere Wiedergabe der Resultate der gegen früher erweiterten u. ergänzten Verss. an Sphagnumhumus (vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 24; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 651; C. 1912. I. 1496) unter besonderer Hervorhebung der kolloidchemischen Verhältnisse. Ferner Stellungnahme zu der Veröffentlichung von EHRENBURG und BARR (vgl. S. 287). (Kolloid-Zeitschrift 14. 123—30. März 1914. [6/12. 1913.] Chem. Univ.-Lab. Upsala.) BLOCH.

Ph. de Vilmorin, *Versuche zur Bestimmung des Einflusses des Abblattens auf die Zuckererzeugung der Rübe*. Es wird eine Anleitung zur Ausführung der Verss. auf dem Versuchsfelde u. im Laboratorium gegeben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 644—45. März.) RÜHLE.

E. Grafe, *Zur Frage der Stickstoffretentionen bei Fütterung von Ammoniumchlorid*. (Vgl. S. 698.) An Menschen, Hunden und Schweinen ausgeführte Verss. haben ergeben, daß NH_4Cl vom Organismus ausgenutzt wird und eiweißsparend wirkt. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, daß man zunächst während einer Vorperiode, während welcher kein Eiweiß verabreicht wurde, den täglichen N-Verlust bestimmte, alsdann mehrere Tage lang NH_4Cl in stark verd. Lsg. u. in kleinen Einzelportionen verfütterte, u. daß man während einer Nachperiode wieder unter den Bedingungen der Vorperiode den täglichen N-Umsatz ermittelte. Die von den Befunden u. von den früheren Angaben von GRAFE u. SCHLÄPFER (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 1; C. 1912. I. 1728) abweichenden Ergebnisse von UNDERHILL u. GOLDSCHMIDT (Journ. of Biol. Chem. 15. 341; C. 1913. II. 1417) erklären sich dadurch, daß letztere Autoren das NH_4Cl trocken in Gelatinekapseln verfütterten, und daß NH_4Cl , in derartig hohen Konzentrationen verabreicht, toxisch wirkt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 75—107. 4/4. Heidelberg. Med. Klinik.) HENLE.

Analytische Chemie.

H. Winkelmann, *Einiges über den Wert von Rauchgasuntersuchungen*. Der Vf. weist auf die Notwendigkeit von Kontrollvorrichtungen für Dampfkessel hin, gibt eine Tabelle der Wärme- u. Kohlenverluste bei Dampfkesselfeuerungen und beschreibt die üblichen Rauchgasprüfer und ihre Arbeitsweise. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 212—15. 14/4. [26/2.]) JUNG.

Atherton Seidell, *Verbesserungen der Jodpentoxydmethode zur Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft*. Die Jodpentoxydmethode basiert auf der Gleichung $\text{J}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} = 5\text{CO}_2 + \text{J}_2$ und verläuft am besten bei 150—200°. Die zu untersuchende Luft wird zunächst durch KOH und H_2SO_4 geleitet und streicht sodann über fein gepulvertes J_2O_5 . Vf. beschreibt an der Hand einer Abbildung einen praktischen App. zur Best. von CO in Luft nach genannter Methode. Dieserhalb sei auf das

Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 321—32. April [10/1.] Washington, D. C. Hygien. Labor.) GRIMME.

Atherton Seidell und Philip W. Meserve, *Die Bestimmung kleiner Mengen schwefliger Säure in der Luft*. Die angestellten Verss. hatten vor allem den Zweck, ein Verf. zu ermitteln, welches in jedem Augenblick die *Best. der geringen Mengen schwefliger S. in der Luft von Eisenbahntunnels* gestattete. Es zeigte sich, daß sehr geringe Mengen von SO_2 in Luftproben von $2\frac{1}{2}$ l durch direkte Titration mit $\frac{1}{1000}$ -u. Jodlsg. unter Anwendung von Stärke als Indicator bestimmt werden konnten. Doch ist das Verf. bei der anzuwendenden starken Verdünnung unvollkommen, so daß ein zu kleiner Wert erhalten wird, weswegen ein Korrektionsfaktor von 1,3 angewendet werden muß. Wegen der allmählichen Oxydation der schwefligen S. müssen die Titrations innerhalb kurzer Zeit nach der Probenahme vollzogen werden. Die Ggw. von Feuchtigkeit in der Luft beschleunigt die Oxydation und vergrößert die Verluste sehr wesentlich. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 298—301. April 1914. [9/9.* 1913.] Hyg. Lab. Washington D. C.) BLOCH.

M. Siegfried und W. Pozzi, *Über die Bestimmung kleiner Bleimengen*. Vff. haben ein *colorimetrisches Verf. zur Best. kleiner Pb-Mengen*, z. B. im Leitungswasser, ausgearbeitet. Das Prinzip ist die Herstellung einer kolloidalen PbS -Lsg. durch Versetzen der zu prüfenden Fl. mit H_2S bei schwach salzsaurer Rk. und Ggw. von ein wenig Gummi arabicum. Die so erhaltene Braunfärbung wird mit der in einer Lsg. von bekanntem Pb-Gehalt auf gleiche Weise erhaltenen im Colorimeter von DUBOSCQ verglichen. Ggw. von Fe oder Mn beeinflußt die Resultate in keiner Weise. Probeanalysen gaben sehr befriedigende Resultate. (Biochem. Ztschr. 61. 149—56. 8/4. [6/3.] Leipzig. Chem. Abt. des physiolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

E. Salkowski, *Über den Nachweis von Quecksilber im Harn und den Organen nebst Beobachtungen über das Verhalten einiger unlöslicher Quecksilberverbindungen im Organismus*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 401; C. 1911. II. 790.) Zur Veraschung des Harns empfiehlt es sich, unter Zusatz der gesamten erforderlichen Menge an HCl und KClO_3 direkt auf dem Wasserbade einzudampfen. Für 500 ccm menschlichen Harns braucht man ungefähr 20 g KClO_3 und 40 ccm HCl (D. 1,126). Magen- u. Darminhalt, bezw. Faeces werden erst mit W. zu einem Brei angerieben u. dann unter Zusatz von KClO_3 und HCl eingedampft. Bei der Veraschung von Organen hat sich eine vorübergehende Pepsinverdauung als praktisch erwiesen.

Für die Herstellung des Quecksilberjodidbeschlags ist es, besonders bei Ggw. nur kleiner Mengen Hg, sehr zweckmäßig, das Reagensglas mit ein wenig Jodnaphur anzufüllen u. dann erst die das Hg tragenden Kupferbleche hineinzubringen.

Die Resorption von Hg-Verbb. wird bei Kaninchen durch die Art der Nahrung merklich beeinflußt. Man muß, um Hg im Harn nachweisen zu können, von einer Verb. mehr geben bei Weißkohlfütterung als bei Fütterung mit Rüben oder mit Hafer, Kartoffeln und Milch. Der Grund ist vielleicht in einer vermehrten B. von Mercaptid und HgS bei Weißkohlfütterung zu suchen. — Die Tanninverb. des paranucleinsäuren Hg wird leichter resorbiert als das cholsaure Hg, auch wenn dieses mit Tannalin kombiniert wird. Auch vom Fleischfresser (Hund) wird die Verb. vertragen und resorbiert. (Biochem. Ztschr. 61. 27—40. 8/4. [28/2.] Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

J. D. Riedel, A.-G., *Untersuchungsergebnisse und Prüfungsvorschriften für Malzextrakte*. Es werden die Gesichtspunkte und Untersuchungsmethoden mitgeteilt, nach denen die verschiedenen Malzextrakte hergestellt u. geprüft werden. Zugleich

werden die Wertbest. einiger Malzextrakte anderer Herkunft angefügt. Bestimmt werden die opt. Drehung, der Trockenrückstand, der Aschegehalt, die Alkalität der Asche, der Säuregrad, der Gehalt an N-Substanz, an nicht reduzierenden, N-freien Extraktivstoffen, Maltose und Dextrin, sowie der Diastasegrad. Der *Diastasegrad* drückt die Menge Maltose aus, welche die in 100 g Malzextrakt enthaltene Diastase aus Stärke innerhalb einer halben Stunde zu bilden vermag. Gutes Malzextrakt besitzt einen Diastasegrad von ca. 40. (RIEDEL'S Berichte 1914. 33—40. Berlin-Britz.)
DÜSTERBEHN.

O. v. Spindler, *Einige analytische Beobachtungen über die Frauenmilch*. Im Verlaufe seiner Unterss. hat Vf. folgendes festgestellt. Frauenmilch enthält im Gegensatz zur Kuhmilch normalerweise relativ beträchtliche Mengen von Katalasen. Die Katalasen sind nur zum Teil im Serum gel.; ein anderer Teil derselben scheint an das Milchlipp gebunden zu sein. Die D.D. des Milchserums und Milchfettes zeigen große Schwankungen; deshalb wird weder die Formel von FLEISCHMANN, noch eine andere analoge Formel bei der Frauenmilch anwendbar sein. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 52. 235—40. 16/4. Zürich.)
DÜSTERBEHN.

W. O. Walker, *Schnellmethode zur Bestimmung von Casein in Milch*. Im Anschluß an seine erste Veröffentlichung (vgl. S. 1118) teilt Vf. mit, daß sich als Konservierungsmittel für Milch sehr gut Kreosot in einer Menge von 5 ccm auf 1 Pint (= 0,568 l) bewährt hat. Beim Aufbewahren im Dunkeln hielten sich die Proben monatelang. Kreosot hat keinen Einfluß auf die Caseinbest., bei der Fettbest. nach BABCOCK nimmt man die Hälfte H_2SO_4 mehr. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 356. April. Kingston Ontario. School of Mining. GORDON Hall of Chemistry.)
GRIMME.

W. B. Cowie, *Wertbestimmung von Nux vomica*. Nach einer kritischen Besprechung der einschläglichen Analysenmethoden gibt Vf. nachstehendes *Verf. zur Best. des Alkaloidgehaltes von Nux vomica-Präparaten*. 10 ccm der zu untersuchenden Fl. werden nach Zusatz von 10 ccm 5%ig. Eg. durch Erwärmen A.-frei gemacht, abkühlen auf 60° F, in einen 50 ccm-Zylinder spülen, mischen mit 5 bis 10 ccm $FeCl_3$ -Lsg. und auffüllen zur Marke. 25 ccm Filtrat (= 5 ccm Ausgangsmaterial) mit einer Lsg. von 2,5 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ in 12,5 ccm W. versetzen und dreimal mit je 10 ccm Chlf. ausschütteln. Chlf. verdampfen u. Rückstand (Gesamtalkaloid) bei 100° bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Lösen in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, Indicator Cochenille, zur Trockne verdampfen, in 4 ccm verd. H_2SO_4 gel. u. auf 12,5 ccm auffüllen. Nach Zusatz von 1,5 ccm HNO_3 (D. 1,375) 20 Min. auf 25° erwärmen, im Scheidetrichter mit 12,5 ccm 10%iger NaOH (oder soviel bis Trübung entsteht) versetzen und dreimal mit je 10 ccm Chlf. ausschütteln. Lösungsmittel verdampfen, Rückstand bei 100° trocknen, nach dem Wiegen in $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 gel. und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titrieren (Indicator Cochenille). (Pharmaceutical. Journ. [4] 38. 545—46. 18/4. [8/4.*] Edinburgh.)
GRIMME.

E. Monroe Bailey, *Einige Reaktionen der Chrysophansäure mit Berücksichtigung ihres Nachweises in Medizinalzubereitungen*. Chrysophansäure, Dioxymethylantrachinon, $C_{15}H_{10}O_4$, ist l. in Alkalien mit tiefcherryroter Farbe. Erhitzt man die alkal. Lsg. mit wenig Zinkstaub, so schlägt unter Reduktion die Farbe in Gelb um, gelinde Oxydation mit H_2O_2 regeneriert die ursprüngliche Farbe. Chrysophansäure geht unverändert in den Harn über, so daß an den Rkk. desselben nachgewiesen werden kann, ob chrysophansäurehaltige Drogen (Rhabarber, Senna etc.) eingenommen waren. Rhabarber wird oft mit Curcuma verfälscht, moderne Abführmittel enthalten oftmals Phenolphthalein, deshalb gibt Vf. einen Analysengang

zum Nachweis genannter Stoffe nebeneinander in Medizinalzubereitungen. Das alkoh. Extrakt wird durch Erwärmen mit W. alkoholfrei gemacht, mit wenig HCl angesäuert u. mit Ä. ausgeschüttelt. Die gelbe äther. Lsg. wird mit 2,5%ig. NH₃ ausgeschüttelt, wobei eine rote wss. Lsg. resultiert, die außer von Chrysophansäure durch Curcumin, Hämatoxylin u. Phenolphthalein bedingt sein kann. Liegen nur Curcumin u. Hämatoxylin vor, so wird beim Stehen über Nacht bei 40–50° die rote Färbung verschwinden. Zur näheren Unters. säuert man an und schüttelt mit Ä. aus, konzentriert die äther. Lsg. u. tränkt damit Filtrierpapierstreifen. Anfeuchten mit konz. HCl. Hämatoxylin erzeugt eine Rotfärbung. Anfeuchten mit einer Lsg. von HCl + B(OH)₃. Rotfärbung zeigt Curcumin an. Anfeuchten mit verd. NH₃. Rotfärbung durch Chrysophansäure oder Phenolphthalein. Zur Differenzierung der beiden letzteren destilliert man die äther. Lsg. ab, erhitzt den Rückstand mit 4 bis 5 ccm 25%ig. NaOH und wenig Zinkstaub. Chrysophansäure wird reduziert, wobei eine gelbe Lsg. entsteht. Wird die verd. Lsg. mit wenig H₂O₂ versetzt, so entsteht sofort wieder die charakteristische Rotfärbung der Chrysophansäure, während das Reduktionsprod. des Phenolphthaleins unter gleichen Umständen nicht oxydiert wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 320–21. April 1914. [1/12. 1913.] New Haven. Analyt. Lab. der Landwirtschaftl. Vers.-Station für Connecticut.) GRIMME.

Technische Chemie.

William Mason, *Eine neue Theorie des Ammoniaksodaprozesses*. Nach Ansicht des Vfs. entspricht der Vorgang der vollständigen Carbonisation allen Ammoniaks der Gleichung: $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Dabei wird ein Teil des Na₂CO₃ in so konz. Lsg. ausgefällt, daß der übrige Anteil in Lösung bleibt u. als Natriumbicarbonat in der zweiten Phase des Carbonisationsvorganges ausgefällt wird. (Chem.-Ztg. 38. 513. 21/4. Oxford.) JUNG.

H. Hof, *Überführung der Endlaugen der Chlorkaliumfabrikation in einen tragfähigen Bergeversatz*. Calciniertes Kieserit vermag konz. Chlormagnesiumlaugen W. zu entziehen u. eignet sich daher zur Wasserbindung aus Endlaugen. Die Wasseraufnahme des Kieserits findet bis zur B. des Heptahydrats statt. (Chem.-Ztg. 38. 512–13. 21/4. Lab. d. gewerkschaftl. Mansfeldschen Kaliwerke zu Wansleben a. See.) JUNG.

Robert Reindel, *Beobachtungen beim Brennen von Porzellan*. Studien über den Zusammenhang zwischen der Zus. des Porzellans und der Zus. der Ofengase mit Analysen der Ofengase und Kritik der Porzellanöfen. (Sprechsaal 47. 285 bis 287. 23/4. Keramische Fachschule Selb.) BLOCH.

C. F. Burgess und L. F. Richardson, *Die Verwendung von Cyankalium für galvanische Bäder*. Eingehende Unterss. über die Ursachen für das Fleckigwerden von galvanischen Silberüberzügen haben gezeigt, daß die Flecke von einer Masse durchwachsen sind, die hygroskopisch ist, und in welcher sich Cyanid nachweisen ließ. Die Fleckenbildung wird sonach größtenteils durch Cyanidverbb. verursacht. Theoretisch läßt sich die Fleckenbildung leicht durch elektrochemische Vorgänge, ähnlich dem Rosten von Eisen, erklären. Messing u. Silber bilden ein elektrochemisches Paar u. der in den Aushöhlungen des Silberüberzuges eingeschlossene Elektrolyt liefert den weiteren Bestandteil einer elektrolytischen Zelle. Bei weiteren Unterss. der Eigenschaften verschiedener Cyanide hat sich ergeben, daß Cyankalium W. nur halb so rasch aufnimmt als Cyannatrium, und daraus ergibt sich, daß die häufig empfohlene Anwendung von Cyannatrium statt Cyankalium zur Vermeidung

der Fleckenbildung auf falscher Voraussetzung beruht. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 211—12. 14/4. [18/3.])
JUNG.

Henry P. Stevens, *Der Einfluß der stickstoffhaltigen und harzigen Bestandteile auf die Vulkanisierungsfähigkeit von Kautschuk*. Im Anschluß an frühere Unterss. von BEADLE und STEVENS (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 11. 61; 12. 46; C. 1912. II. 1408; 1913. I. 1796) berichtet Vf. über weitere Verss. zur Ermittlung des *Einflusses der N-haltigen und harzigen Bestandteile des Kautschuks auf dessen Vulkanisierbarkeit*. Für alle Verss. wurden Teile desselben Felles (sheet) von ungeräuchertem ostasiatischem Plantagenkautschuk benutzt. Die verschiedenen Muster wurden aus diesem Material in der folgenden Weise erhalten: 1. Probe: unbehandelt. 2. Das Material wurde in einer zur Abscheidung des unlöslichen Bestandteils unzureichenden Menge Benzol quellen gelassen und der Kautschuk durch freiwilliges Abdunstenlassen wiedergewonnen. 3. Durch Behandeln eines Teiles der Probe 2 in einem Pfeifdermischer wurden die Häutchen der unlöslichen Bestandteile teilweise aufgeschlossen. 4. Die Felle wurden in Benzol quellen gelassen und aus dem unteren, die Gesamtmenge der unlöslichen Bestandteile enthaltenden Anteil der Quellung der Kautschuk durch freiwilliges Abdunstenlassen des Lösungsmittels wiedergewonnen. 5. In der gleichen Weise wie bei Probe 4 wurde der Kautschuk aus dem von Unlöslichem vollkommen freien Anteil der Quellung gewonnen. 6. Ein Teil der Probe 5 wurde auf der Mischwalze mit 3% Pepton (RIEDEL) vermischt. 7. Ein Teil der von Unlöslichem freien Benzolquellung wurde mit 3% Pepton, in W. gelöst, emulgiert und dann der Kautschuk durch freiwilliges Abdunstenlassen des Benzols gewonnen. 8. In gleicher Weise wie bei 7 wurden 3% Casein, in möglichst wenig Ammoniak gelöst, zugesetzt. 9. Ein Teil der Probe 5 wurde auf der Mischwalze mit 3% Stärke vermischt. 10. Ein Teil der Probe 5 wurde mit 10% Bleiglätte versetzt. 11. Ein Teil der Probe 5 wurde statt 3 Stdn., wie alle anderen Muster, 8 Stdn. lang vulkanisiert. 12. Die ursprünglichen Felle wurden durch lange fortgesetztes Quellenlassen mit Aceton in der Kälte entharzt. Der Harzgehalt sank dabei von 2,5% auf 0,2%. 13. Einem Teil der Probe 12 wurde die extrahierte Menge Harz wieder zugesetzt.

Nr. des Musters	Bezeichnung	I. Wider- stand geg. Dehnung	II. Bleibende Dehnung	III. Vulkani- sations- koeffizient
1.	Unbehandelter Kautschuk	178	25,6	2,86
2.	In Benzol gequollen	182	24,4	2,83
3.	Desgl. u. auf d. Pfeifdermaschine bearbeitet	163	33,2	2,68
4.	Mit Überschuß an Unlöslichem	267	12,4	3,62
5.	Frei von Unlöslichem	55	Bruch	1,15
6.	Desgl., mit Pepton versetzt	165	20,0	3,22
7.	Desgl., mit emulgiertem Pepton versetzt .	166	23,6	2,89
8.	Desgl., mit Casein	106	57,2	1,76
9.	Desgl., mit Stärke	73	Bruch	1,42
10.	Desgl., mit Bleiglätte	308	8,8	3,02
11.	Desgl., fast die dreifache Zeit vulkanisiert	158	24,0	2,16
12.	Entharzter Kautschuk	213	18,0	2,71
13.	Desgl., mit Heveaharz versetzt	184	20,0	3,12
14.	Desgl., mit Jelutongharz versetzt	181	22,0	2,58
15.	Desgl., mit Kolophonium versetzt	156	31,6	2,85
16.	Ein Teil von 4 entharzt	280	12,8	3,34
17.	Ein Teil von 5 entharzt	66	Bruch	1,08

14. Ein Teil der Probe 12 wurde mit einer der extrahierten Menge Heveaharz entsprechenden Menge Jelutongharz versetzt. 15. Ein Teil der Probe 12 wurde entsprechend mit Kolophonium versetzt. 16. Ein, wie Probe 4, einen Überschuß an Unlöslichem enthaltendes Muster wurde wie Probe 12 vom Harz befreit. 17. Ein, wie Probe 5, keine unlöslichen Anteile enthaltendes Muster wurde wie Probe 12 vom Harz befreit. Diese Probe enthielt nur Spuren von N und harzigen Substanzen, bestand also aus praktisch reinem Kautschuk-KW-stoff. Sie war ungefärbt u. durchscheinend. Sämtliche Muster wurden mit 7% Schwefel auf heißer Mischwalze gemischt und die ausgezogenen Felle in der gewöhnlichen Weise 3 Stdn. lang (mit Ausnahme von 11) vulkanisiert. Nach einwöchiger Ruhe der vulkanisierten Probe wurde die physikalische Untersuchung vorgenommen und der Vulkanisationskoeffizient bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen unter I. geben die Belastung in Grammen pro Quadratmillimeter Querschnitt an, die erforderlich war, um die Proben auf das Fünffache der ursprünglichen Länge zu dehnen. Die Zahlen unter II. geben die prozentuale bleibende Verlängerung an, unmittelbar nach fünfmaliger Dehnung jeden Musters bei maximaler Belastung von 200 g/qmm. Die Vulkanisationskoeffizienten (III.) wurden ermittelt durch Best. des im Rückstand nach 10-stdg. Extraktion mit Aceton im BEADLE-STEVENSSchen Extraktionsapp. im Rückstand verbleibenden Schwefels.

Die Ergebnisse zeigen das folgende: Das Quellen in Benzol hat keinen merklichen Einfluß. Die mechanische Behandlung des gequollenen Kautschuks in der Pfeiderermaschine ergibt einen etwas langsamer vulkanisierenden Kautschuk. Das unlösliche Substanz im Überschuß enthaltende Muster vulkanisiert schneller und weist einen höheren Vulkanisationskoeffizienten auf, als das unbehandelte Muster. Das Umgekehrte ist bei dem von Unlöslichem befreiten Muster der Fall. Künstlich zugesetztes Protein wirkt, wie das natürliche, vulkanisationsbeschleunigend, doch ist die Wrkg. bei verschiedenen Eiweißstoffen nicht gleichwertig. Casein wirkt weniger vulkanisationsbeschleunigend als Pepton. Auch Stärke wirkt etwas vulkanisationsbeschleunigend doch noch weniger als Casein. Nach 8-stdg. Dauer der Vulkanisation ist, bei Abwesenheit von Proteinsubstanzen, der Vulkanisationsgrad niedriger als bei normalem Kautschuk nach 3-stdg. Dauer der Vulkanisation. Bei Ggw. von Bleiglätte scheint es ohne Einfluß zu sein, ob Proteinstoffe zugegen sind, oder nicht. Die Ggw. von Harzen übt nur einen geringen Einfluß auf die Vulkanisation aus, doch zeigen die entharzten Muster eine weit geringere Haltbarkeit als die harzhaltigen. (Kolloid-Zeitschrift 14. 91—96. Febr.) ALEXANDER.

Patente.

Kl. 12q. Nr. 273809 vom 17/11. 1911. [7/5. 1914].

Walter Junghanns, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3-Brom-2-aminoanthrachinon*, darin bestehend, daß man 2-Aminoanthrachinon in Ggw. von organischen Verdünnungsmitteln, wie Nitrobenzol, Eg., bei Abwesenheit oder unter Zusatz von W. mit 1 Mol. Brom behandelt. Das 3-Brom-2-aminoanthrachinon bildet, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, gelbe Nadelchen oder Blättchen, F. ca. 300°, wl. in organ. Fl., l. in H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe.

Kl. 12q. Nr. 273810 vom 11/7. 1913. [6/5. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267212; C. 1913. II. 2067.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminoderivaten des Anthrachinons*. Es wurde gefunden, daß das

im Hauptpat. beschriebene Verf. zur Herst. von 2-Aminoanthrachinon durch Erhitzen mit Ammoniak in Ggw. von Bariumchlorid auf andere Anthrachinonsulfosäuren anwendbar ist, und daß hierbei wesentlich bessere Ausbeuten erhalten werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von 1-Aminoanthrachinon aus Anthrachinon-1-sulfosäure, 1,5-Diaminoanthrachinon aus Anthrachinon-1,5-disulfosäure, von 2,6-Diaminoanthrachinon aus Anthrachinon-2,6-disulfosäure oder 2-Aminoanthrachinon-6-sulfosäure, von 1-Amino-5-phenylaminoanthrachinon aus 1-Phenylaminoanthrachinon-5-sulfosäure.

Kl. 22c. Nr. 273685 vom 15/11. 1913. [4/5. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189940; C. 1907. II. 2011.)

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallocyanine und deren Leukoderivaten. Es wurde gefunden, daß man zu den Kondensationsprodd. des Hauptpatents auch gelangen kann, wenn eine Mischung eines Gallocyanins mit einem Diamin bei gewöhnlicher Temp. längere Zeit durchgerührt wird. Es wird so für die Kondensationsprodd. aus Diaminen und den Gallocyaninen aus Gallussäure ermöglicht, je nach Belieben in wss. Natriumcarbonatlg. l. oder unl. Prodd. darzustellen, je nachdem die Einwirkungsdauer von Diamin auf Gallocyanin kürzere oder längere Zeit ausgedehnt wird, oder ob in einem Verdünnungsmittel, wie A., oder ohne ein solches gearbeitet wird. Kürzer dauernde Einw. oder Arbeiten in einem Verdünnungsmittel liefert Verbb., in denen die CO₂H-Gruppe im Gallocyanin intakt geblieben ist, während sie bei länger andauernder Einw. von Diamin auf Gallocyanin abgespalten wird. Ferner ermöglicht diese Arbeitsweise ein einfacheres Ausgestalten der Apparatur und Ersparnis an Dampf. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Aminodimethylanilin* einerseits und der Gallocyanine aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäure, bezw. Gallussäuremethylester andererseits.

Kl. 23a. Nr. 273555 vom 28/1. 1913. [2/5. 1914].

August Hering, Nürnberg, Verfahren zum Entwässern von Fetten, Ölen, Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten, bei welchem der Kreislauf der Fl. durch einen beheizten Behälter mittels einer Dampfmaschine bewirkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erwärmung der zu entwässernden Fl. Heißwasser und zum Betrieb der Pumpe Niederdruckdampf verwendet wird. Auf diese Weise ist es möglich, ohne Änderung des Dampfdruckes die Hubzahl der Pumpe für das Öl durch einfache Drosselung zu regulieren u. außerdem durch den Dampf mittels Luftsaugdüse ein regulierbares, ebenfalls von den übrigen Apparaten unabhängiges Vakuum zu erzeugen. Andererseits gestattet die zur Erwärmung des Öles dienende Heißwassereinrichtung eine in allen Grenzen einstellbare, zum Teil auch selbsttätige Regulierung der Öltemp.

Kl. 28a. Nr. 273652 vom 15/12. 1911. [2/5. 1914].

Anhydatt-Leder-Werke A.-G., Hersfeld, Hessen-Nassau, Verfahren zur Herstellung von Leder, dadurch gekennzeichnet, daß man eine mit einem fl. Entwässerungsmittel (z. B. Alkohol) wasserfrei gemachte Haut unmittelbar oder nachdem man sie vorher einem Gerbverf. unterworfen hat, in eine geschmolzene M., wie künstlicher Asphalt (Petrolgoudron), Paraffin, Ceresin u. dgl., oder Gemische derselben bringt, deren F. über der Anwendungstemp. des Leders und unter der für die Erhitzung der Hautstruktur schädlichen Temp. liegt.

Kl. 29b. Nr. 273800 vom 25/5. 1913. [6/5. 1914].

Richard Willstätter, Berlin-Dahlem, Verfahren zur Herstellung von mit Wasser,

Alkohol oder Salzlösungen fällbaren Lösungen aus Cellulose oder cellulosehaltigen Stoffen in konzentrierter Salzsäure. Es wurde gefunden, daß Salzsäure von ungewöhnlich hoher Konzentration, die sich zwar nicht im Handel befindet, aber durch Aufbesserung der technischen Sorten mit Chlorwasserstoff bei niedriger Temp. gewonnen werden kann, sehr rasch und reichlich *Cellulose, Hydro-, Hydrat- und Oxycellulosen*, sowie Cellulose, die in gebundener Form vorliegt, in Lsg. bringt; aus Holz u. anderen cellulosehaltigen Stoffen wird ungefähr ebenso rasch u. vollständig die Cellulose herausgelöst. Die geeigneten Säuren z. B. von 40,8 u. 41,4% Chlorwasserstoff liefern 12—15%ige Cellulose- oder homogene Mischungen mit Cellulose. Die Chlorwasserstoffsäure wirkt bei niedriger u. bei gewöhnlicher Temp. nur ziemlich langsam hydrolytisch abbauend auf die Cellulose ein. Daher läßt sich die Polyose durch Absaugen von Chlorwasserstoff mit oder ohne Verdünnen oder unmittelbar durch Verd., z. B. mit A., W., Salzsgg., verd. SS. oder Alkalien, als elastische oder gelatinöse M. ausfällen, oder sie läßt sich beim Auspressen durch Düsen in Fadenform bringen. Die Lsgg. sind geeignet zur Zellstoffgewinnung, zur Darstellung von Celluloseestern und zur Herstellung elastischer Massen, für Films, Ersatzmittel von Seide u. dgl.

Kl. 30 r. Nr. 273538 vom 4/12. 1910. [4/5. 1914].

Richard Friedrich, Oberschlema i. Sa., *Verfahren zur Gewinnung der Emanation radioaktiver natürlicher Wässer.* Die Wässer werden an ihrem Gewinnungs-ort in Sammelbehälter geleitet, in denen sie von ihrer Emanation befreit werden, die sodann als freies Gas nach der Verwendungsstelle (Inhalatorium) abgeleitet wird.

Kl. 29 b. Nr. 273936 vom 17/6. 1913. [8/5. 1914].

Ernest Berl und Max Isler, Tubize-Brüssel, *Verfahren zum Verspinnen von Nitrocellulosesequellungen zum Zwecke der Herstellung von Fäden, künstlichem Roßhaar, künstlichem Stroh, Filmbändern u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß Kolloiden, die mit Nitrocellulose von 20—30% Wassergehalt in bekannter Weise hergestellt sind, durch wss. Alkohollsgg. von 25—30 Volumprozent A. und bei einer die Siedetemp. des Äthers nicht übersteigenden Temperatur zum Erstarren gebracht werden.

Kl. 30 u. Nr. 273770 vom 16/3. 1912. [6/5. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von desinfizierenden Boluspräparaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Tonerde mit schwer- oder unl. Schwermetallverb. imprägniert, oder daß man diese Verb. in der Masse erzeugt.

Kl. 32 b. Nr. 273707 vom 20/9. 1911. [5/5. 1914].

Schott & Gen., Glaswerk, Jena, *Verfahren zur Herstellung eines Glases, das chemischen Einwirkungen verhältnismäßig gut widersteht*, und mindestens zur Hälfte aus Kieselsäure besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Bestandteile 4 bis 15% Tonerde, 3—11% Kalk, 5—15% Borsäure u. 4—14% Alkali in einem solchen gegenseitigen Verhältnis verwendet werden, daß die Gesamtmenge von Tonerde u. Kalk mindestens die Hälfte und höchstens das Fünffache des Borsäuregehalts beträgt.

Kl. 39 b. Nr. 273362 vom 23/3. 1913. [2/5. 1914].

Gummi (Foreign) Limited, Westminster, England, *Verfahren zur Herstellung homogener Massen aus Kolloiden, Glycerin und Mineralölen*, darin bestehend, daß diesen Stoffen vor der Härtung mit Bichromaten Dextrin zugesetzt wird.

Kl. 39 b. Nr. 273708 vom 26/5. 1912. [4/5. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250920; C. 1912. II. 1172.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatzmittel brauchbaren Produkts.* Es wurde gefunden, daß durch Zusatz von natürlichem *Kautschuk* zu dem *KONDAKOW*-schen Prod. ein brauchbarer Kautschukersatz hergestellt werden kann. Das sonst krümelige und sehr schnell verharzende Material wird durch Mischen mit geringen Mengen dieses Körpers haltbar und technisch brauchbar.

Kl. 39 b. Nr. 273774 vom 1/4. 1913. [6/5. 1914].

Julius Ephraim, Berlin, *Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften des synthetischen Kautschuks,* darin bestehend, daß klebriger und verunreinigter synthetischer *Kautschuk* bei Abwesenheit von Luft mit Schwefel, gegebenenfalls nach Zusatz sauerstoff- oder stickstoffhaltiger Beimengungen, so lange erhitzt wird, daß eine eigentliche Vulkanisation des Kautschuks noch nicht eintritt.

Kl. 40 a. Nr. 273709 vom 16/11. 1907. [8/5. 1914].

Carl Kantz Witwe, Christine geb. Körner, Braunfels (Kr. Wetzlar), *Verfahren zum Entzinnen von Weißblechgut mittels Chlors in einem geschlossenen Behälter unter Beseitigung und Fernhaltung aller Feuchtigkeit,* dadurch gekennzeichnet, daß das Gut mit einem trockenen kalten Chlorluftgemisch behandelt wird, das hergestellt ist aus unmittelbar aus dem fl. Zustand verdampftem Chlor und ebenfalls unmittelbar aus dem fl. Zustand verdampfter Luft.

Kl. 42 e. Nr. 273693 vom 5/2. 1913. [6/5. 1914].

Hermann Rabe, Charlottenburg, *Meßvorrichtung für Flüssigkeiten,* bei der die Stauhöhe vor einem nach oben sich verengenden Schlitz als Maß für die Messung dient. — Der Schlitz ist entweder in der Zufußleitung oder in der Abfußleitung angebracht.

Kl. 42 i. Nr. 273726 vom 6/6. 1913. [7/5. 1914].

Karl Heinemann, Pirna a. Elbe, Sachsen, *Gaßanalytischer Apparat zum Behandeln von Gasen mit abgemessenen Mengen eines flüssigen Reagenses.* Es wird eine gemessene Menge Reagensflüssigkeit mit immer neuen Mengen des zu untersuchenden Gases behandelt, bis die ganze Menge des Reagenses umgewandelt ist. Um diesen Augenblick scharf beobachten zu können, muß man für eine möglichst kräftige Durchmischung des Reagenses mit dem zu untersuchenden Gas Sorge tragen, und dies geschieht dadurch, daß die Reagensflüssigkeit in einem oben und unten kommunizierenden Rohrpaar durch ein anderes Gas, das gegen das Reagens indifferent sein muß, in derselben Weise in Bewegung gesetzt wird, wie dies bei der sogenannten Mammutpumpe geschieht. Die Anordnung kann vorteilhaft so getroffen werden, daß auch das zu untersuchende Gas eine Bewegung der Fl. nach demselben Prinzip hervorbringt.

Kl. 48 b. Nr. 273654 vom 27/3. 1913. [4/5. 1914].

Ernst Bernheim, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf Eisen, Stahl oder sonstigen Metallen durch Erhitzen der Werkstücke in Berührung mit den Überzugmetallen oder deren Legierungen in kleinverteiltem Zustande mit oder ohne Beigabe von inerten Materialien, wie Sanden.* Dem Überzugsmaterial werden Metalle oder Metallegierungen beigegeben, die einen höheren F. und eine größere spezifische Wärme als das Überzugsmaterial besitzen. Als solche kommen z. B. Aluminium oder Aluminiumlegierungen, oder Magnesium, Nickel oder deren Legierungen, einzeln oder kombiniert, in Betracht.

Kl. 75c. Nr. 273843 vom 18/7. 1912. [8/5. 1914.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 247849; C. 1912. II. 172.)

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Verfahren zum Überziehen von Körpern aus Kohle u. dgl. mit Nickel und ähnlichen Metallen*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Körper zuerst nach dem Verf. des Hauptpat. mit Kupfer überzieht u. auf diesen Überzug dann einen galvanischen Nickelüberzug aufbringt.

Kl. 80b. Nr. 273877 vom 29/10. 1912. [8/5. 1914.]

Heinrich Becher, Charlottenburg, *Verfahren der Herstellung von ausschlagfreiem, hydraulischem Mörtel unter Verwendung von Bariumsalz*, dadurch gekennzeichnet, daß der Kalk mit Sand und Bariumfluorid zusammen in der Wärme gelöst wird. In der feuchten Wärme zersetzt sich das Fluorid teilweise u. spaltet Flußsäure ab, durch die der Sand geätzt u. Kieselsäure aufgeschlossen wird. Dadurch gewinnt der Mörtel hydraulische Eigenschaften.

Kl. 85a. Nr. 273660 vom 27/4. 1910. [5/5. 1914.]

Halvor Breda, G. m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren zum Austreiben von Kohlensäure aus Wasser durch Zerstäuben desselben in einem Behälter in Gegenwart von Luft*, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft dem Wasser durch Strahlapparate zugeführt wird, bevor das W. in einem mit Gasaustrittsöffnungen versehenen Behälter zerstäubt wird.

Kl. 85a. Nr. 273885 vom 7/1. 1910. [9/5. 1914.]

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Klärung und Sterilisation von Trinkwasser*, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem zu reinigenden Wasser durch Zusatz von Permanganaten u. Manganoxydulsalzen, und zwar unter Verwendung von Permanganat in solchen Mengen, die zur Abtötung der Keime nicht genügen, kolloidale Lsgg. von Manganoxyden herstellt u. sodann das W., je nachdem Permanganat oder Manganoxydul darin vorwaltet, über reduzierte oder oxydierte Manganoxyde filtriert.

Bibliographie.

- Aberhalden, E.**, Abwehrfermente des tierischen Organismus gegen körper-, blutplasma- und zellfremde Stoffe. 3., vermehrte Auflage. Berlin 1913. 8. XV und 229 SS. mit 1 Tafel und 11 Figuren. Leinenband. Mark 6,80.
- Bertrand, G.**, et **Thomas, P.**, Guide pour les manipulations de Chimie Biologique. 2. édition, augmentée. Paris 1913. 8. XXVIII et 468 pg. av. 60 figures. relié. Mark 7,50.
- Braun, M.**, Technische Gewinnung von Cellulose aus Holz, mit besonderer Berücksichtigung der Ablaugenverwertung. Münster 1913. 8. 78 SS. Mark 2.
- Deegener, H.**, Chemisch-technische Rechnungen. Berlin 1913. XII. 159 SS. m. 4 Figuren. Leinenband. Mark 0,90.
- Dekker, J.**, Die Gerbstoffe. Botanisch-chemische Monographie der Tannide. Berlin 1913. gr. 8. XIII und 636 SS. mit 3 Figuren. Mark 20.
- Diels, O.**, Einführung in die Organische Chemie. 4. Tausend. Leipzig 1913. gr. 8. XII u. 315 SS. m. 34 Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Encyclopédie de Science Chimique appliquée aux Arts Industriels**, publiée sous la direction de **C. Chabrié**. (Environ 12 volumes.) Vol. III: **Sabatier, P.**, La catalyse en Chimie organique. Paris 1913. gr. in-8. relié. Mark 10.

- Grossmann, H., Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts und ihre Trennung von den anderen Elementen. Stuttgart 1913. (Aus der Sammlung „Die Chemische Analyse“ von MARGOCHES.) gr. 8. 140 SS. Mark 5.
- Guertler, W., Metallographie. Ausführliches Lehr- u. Handbuch der Konstitution u. der physikalischen u. technischen Eigenschaften der Metalle u. metallischen Legierungen. (2 Bände in 6 Teilen u. Ergänzungsband: Bibliographie.) Bd. I: Die Konstitution. Teil 2: Binäre Legierungen mit Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkon, Bor, Aluminium, Erdmetallen, Erdalkalimetallen, Alkalimetallen und Gasen. Heft 1: Konstitution des Systems Eisen-Kohlenstoff, sowie der sonstigen binären Kohlenstofflegierungen. Berlin 1913. gr. 8. XL u. 648 SS. mit 3 Tafeln und 159 Figuren. Mark 40.
Band I. Teil 1. 1912. 1232 SS. mit 9 Tafeln (3 color.) und 329 Figuren. Mark 60.
- Haas, P., and Hill, T. G., Introduction to the Chemistry of Plant-products. New York 1913. 8. XII and 401 pg. with figures. cloth. Mark 11,20.
- Krandauer, M., Bierbrauerei. Hilfsbüchlein für Praktiker u. Studierende. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1914. 8. XI u. 330 SS. mit 45 Figuren. Leinenband. Mark 4.
- Lenhard, F. W., Zur Kenntnis der schwefelhaltigen Derivate des Anthrachinons. Freiburg 1911. 8. 118 SS.
- Levi, L., Essais chimiques des Marchandises. Paris 1913. 8. 156 pg. av. 31 figures. Mark 3.
- Mackenzie, J. E., The Sugars and their Derivatives. London 1913. 8. 258 pg. with figures. cloth. Mark 7,80
- Reichert, E. T., The Differentiation and Specificity of Starches in relation to Genera, Species etc.; Stereochemistry applied to protoplasmic Processes and Products, and as a strictly scientific basis for the Classification of Plants and Animals. 2 parts. Washington 1913. 4. 972 pg. with plates and figures. Mark 30.
- Reports, Annual, on the Progress of Chemistry for 1912, issued by the Chemical Society. Volume 9. London 1913. 8. IX and 344 pg. cloth. Mark 5.
- Sambuc, Précis de Chimie Minérale. 2. edition. Paris 1914. 8. cart. Mark 6.
- Scheithauer, W., Shale Oils and Tars and their Products. Translated from the German by C. Salter. New York 1913. 8. VIII and 183 pg. with figures. cloth. Mark 17,50.
- Schennen, H., und Jüngst, F., Lehrbuch der Erz- und Steinkohlensaufbereitung. Stuttgart 1913. gr. 8. XX u. 728 SS. mit 14 Tafeln u. 523 Figuren. Mark 30.
- Smith, H. H., The Fermentation of Cacao. London 1913. 8. 372 pg. cloth. Mark 10,40.
- Swarts, F., Cours de Chimie Inorganique. 2. édition, augmentée. (2 parties.) Ptie. I: Métalloïdes Gand 1914. gr. in-8. XII et 444 pg. av. figures. Mark 10.
- Tables, Annual, of Constants and Numerical Data, Chemical, Physical and Technological. Published by the International Congress of Applied Chemistry. Volume II: 1911. Chicago 1913. 4. 800 pg. Mark 32.
- Weinschenk, E., Grundzüge der Gesteinskunde. 3. Auflage. (2 Teile.) Teil I: Allgemeine Gesteinskunde als Grundlage der Geologie. Freiburg 1913. 8. XI u. 273 SS. mit 6 Teln und 138 Figuren. Mark 6,60.
- Winkler, C., Vorträge und Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden. Herausgegeben von O. Brunck. Berlin 1913. 8. 90 SS. Mark 3.