

## Apparate.

K. Gebhard, *Laboratoriumsautoklaven mit Rührwerk*. Um bei Autoklaven mit Rührwerk die durch mangelhafte Dichtung zwischen Deckel und Rührer entstehenden Schwierigkeiten zu vermeiden, empfiehlt der Vf. für Laboratorien Autoklaven, die nach dem Prinzip der in der Technik verwendeten Autoklaven mit Kühlung gebaut sind. Der Autoklav (Fig. 46) besteht vollständig aus Phosphorbronze und ist auf 120 Atm. geprüft. *a* sind Stopfbüchsen, *b* ist die Wasserkühlung. Das W. tritt bei *c* ein und bei *d* aus. Angetrieben wird das Rührwerk durch einen kleinen Heißluftmotor. Der Autoklav wird von der Höchster Gießerei L. SCRIBA, G. m. b. H., Höchst a. M., gebaut. (Chem.-Ztg. 38. 515. 21/4. Inst. f. med. Forsch. Dr. LEWIS H. MARKS, Frankfurt a. M. Gut-leutstr. 294.)  
JUNG.

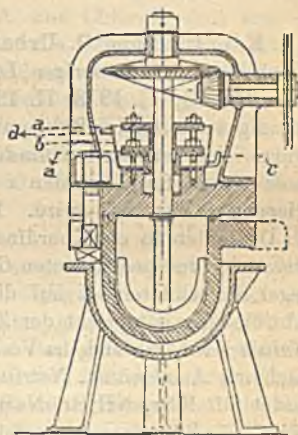


Fig. 46.

Herr, *Über akustische Zeitsignale*. Es wird eine neue *Signalvorrichtung* beschrieben, die unabhängig vom Uhrwerk das Zeitsignal elektromagnetisch gibt. Der Vertrieb der Signaluhr erfolgt durch die Ges. f. Laboratoriumsbedarf m. b. H., BERNHARD TOLMACZ & Co., Berlin N 4, Chausseestr. 25. (Chem.-Ztg. 38. 529—30. 23/4.)  
JUNG.

W. Jaeger und H. von Steinwehr, *Das Quecksilberwiderstandsthermometer als reproduzierbare, empirische Temperaturskala*. Die Platinwiderstandsthermometer haben den Nachteil, daß sie individuell verschieden sind, u. daß daher ihre Konstanten in jedem einzelnen Falle bestimmt werden müssen. Dies fällt bei dem Quecksilberwiderstandsthermometer fort, sofern man reines Hg benutzt, und es in Quarzglas einschließt. Es eignet sich allerdings nicht zur absoluten Messung einer bestimmten Temperatur, sondern zur genauen Messung kleinerer oder größerer Temperaturdifferenzen in einem Bereich von  $-30$  bis  $+300^{\circ}$ . Das hier benutzte Thermometer besteht in einer W-förmig gebogenen Quarzcapillare von etwa 1 m Länge u. einem Querschnitt von 0,9 qmm. An den Enden der Capillare sind etwas weitere Quarzröhren angeschlossen, die zur Aufnahme der Pt-Elektroden dienen. Genaue Messungen ergaben, daß die Widerstandsverhältnisse derartiger Thermometer bei verschiedenen Temperaturen innerhalb der Meßgenauigkeit (wenige Milliontel) völlig gleich sind, so daß eine einmalige Eichung bei einer einzigen Temperatur, z. B.  $0^{\circ}$ , genügt, um jedes beliebige Instrument zu eichen. (Ann. der Physik [4] 43. 1165—85. 16/4. [26/1.] Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.)  
SACKUR.

H. Greinacher, *Das Ionometer und seine Verwendung zur Messung von Radium- und Röntgenstrahlen*. Der Konstruktion liegt im Prinzip die BRONSONSche Meßanordnung zugrunde, bei der der Gleichgewichtszustand eines sich mit Hilfe einer schwach ionisierten Luftstrecke kontinuierlich entladenden Elektrometers beobachtet wird. Hierbei wird aber nicht, wie sonst üblich, das Elektrometer dem Luftwiderstand, sondern der Ionisierungskammer parallel geschaltet. Infolgedessen mißt man hier Spannungen, die ohne weiteres mit dem Blättchenelektroskop gemessen werden können, so daß ein Quadrantelektrometer mit zugehöriger Hilfsbatterie entbehrlich wird. Der App. kann zur Messung von Radium- u. Röntgenstrahlen verwendet werden, sowie auch zur Messung des lichtelektrischen Stroms und der Ionisierung durch chemische Reaktionseffekte. (Physikal. Ztschr. 15. 410 bis 415. 15/4. [März.] Zürich. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Cornec und G. Urbain, *Anwendung der Kryoskopie zur Bestimmung von Doppelsalzen in wässriger Lösung*. Nachdem früher (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 490; 30. 63; C. 1913. II. 1360) auf kryoskopischem Wege die Umsetzung vollständig verlaufender Rkk. untersucht worden war, werden jetzt in ähnlicher Weise einige sich nur *unvollständig abspielende Vorgänge* untersucht. Von zwei gleichmolekularen Lsgg. werden  $x$  und  $100 - x$  ccm zusammengegossen, worauf der Gefrierpunkt bestimmt wird. Die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen werden als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingetragen, dessen Abszisse  $x$  ist. Die Abweichung der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung von der nach der Mischungsregel berechneten ist auf die B. einer Verb. zurückzuführen. Das Maximum der Abweichung entspricht der Zus. der Verb. Untersucht wurden *Cadmiumjodid* und *Kaliumjodid*, die sich im Verhältnis 1 : 2 vereinigen. Analoge Doppelsalze werden auch mit *Ammonium-*, *Natriumjodid* u. *Jodwasserstoffsäure* gebildet. *Cadmiumbromid* bildet mit KBr,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , NaBr und HBr in wss. Lsgg. ebenfalls Salze, die im Verhältnis 1 : 2 zusammengesetzt sind, während *Cadmiumchlorid* mit KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , NaCl u. HCl im Verhältnis 1 : 1 zusammentritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1118 bis 1121. [20/4.\*].) MEYER.

Oskar Lóránt, *Über die Grenzflächenspannungen an der Trennungsfäche zweier Lösungsmittel*. Die Hauptergebnisse der Unters. sind die folgenden. Die durch verschiedene Messungen, u. zw. mittels Steighöhen- u. Tropfengewichtsmethode erhaltenen Resultate von Oberflächenspannungen an der Trennungsfäche flüssig-gasförmig und Grenzflächenspannung einer an W. oder wss. Salzlsg. angrenzenden Fl. stimmen gut miteinander überein. Aus der Oberflächenspannung einer an Luft angrenzenden Fl. kann die Grenzflächenspannung derselben Fl. zu der Trennungsfäche von W. nicht berechnet werden. Die Grenzflächenspannung zwischen Ä., Nitrobenzol, Chlf.,  $\text{CCl}_4$  und wss. Lsgg. verschiedener Elektrolyte wird einerseits durch die Qualität der Ionen, in erster Reihe Anionen, andererseits durch die Konzentration der Salzlsg. bestimmt. Schreibt man die Grenzflächenspannungen von 1-n. K-Salze an der Trennungsfäche der untersuchten vier organischen Stoffe ihrer Größenordnung gemäß, so erhält man beim Ä. und Nitrobenzol die Reihe Cl,  $\text{SO}_4$ , Br, J, SCN, wovon die ersten drei die Grenzflächenspannung des reinen W. an der Grenzfläche der genannten Stoffe erhöhen, die letzten zwei dieselbe erniedrigen. Bei Chlf. gestaltet sich die Reihe  $\text{SO}_4$ , Cl, Br, J, SCN, bei Kohlenstofftetrachlorid Br, Cl,  $\text{SO}_4$ , J, SCN, wobei bei beiden letzteren Stoffen die ersten vier Anionen die Grenzflächenspannung des W. erhöhen, das letztere es erniedrigt.

Die Wrkg. der Konzentration der Salzlsgg. auf den Wert der Grenzflächenspannung äußert sich darin, daß die Spannung in einigen untersuchten Fällen symbat, in anderen Fällen antibat der Konzentration verläuft. Bei einigen Systemen (Chlf.— $H_2SO_4$ ) konnte bei steigender Konzentration der Salzlsg. ein Maximum der Grenzflächenspannung konstatiert werden; bei anderen (Nitrobenzol— $K_2SO_4$ — $H_2SO_4$ ) erwies sich die Spannung von der Konzentration unabhängig. — Wirken auf die Grenzflächenspannung Nitrobenzol-W. zu gleicher Zeit zwei Elektrolyte, deren jeder einzelne erhöhend auf die Spannung einwirkt, so addiert sich ihre Wrkg., und die resultierende Spannung ist im großen und ganzen gleich der Summe der einzelnen Wrkgg. Befinden sich zwei antagonistische Elektrolyte in der Lsg., so wird in einigen Fällen die erhöhende Tendenz des ersten Elektrolyten durch Ggw. des zweiten geschwächt; in anderen Fällen ist die erniedrigende Wrkg. des Elektrolyten bei einer Salzlsg. bedeutend ausgesprochener als an der Trennungsfläche des reinen W.—*Oleinsäures Natrium* erniedrigt die Grenzflächenspannung in  $\frac{1}{10}$  n. wss. Lsg. auf den  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$  Teil des Wertes der Spannung in der Trennungsfläche von W. Ähnlichen, doch bedeutend geringeren Einfluß übt A. und Chloralhydrat aus. — *Wässrige Hühnereweißlsg.* wirkt auch erniedrigend auf die Grenzflächenspannung, u. zw. an der Trennungsfläche einer anderen Fl. in bedeutend stärkerem Maße als an Luft angrenzend. Die Grenzflächenspannung von normalem tierischen *Blutserum* an der Trennungsfläche der genannten organischen Fl. ist infolge seines Eiweißgehaltes kleiner als die des reinen W. u. scheint einen charakteristischen Größenwert zu besitzen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 157. 211—50. 30/4. Budapest. Physikal. Inst. der Kgl. ungar. tierärztl. Hochschule.)

RONA.

O. Lehmann, *Über die bei den im Zustande der Knospung befindlichen flüssigen Krystallen beobachteten Saugwirkungen (Myelinformen)*. (Vgl. SS. 514. 1394.) Im Innern der Myelinformen herrscht nicht, wie man früher annahm, ein Überdruck, sondern vielmehr ein Unterdruck; in der Tat wird bei den geschlossenen Myelinformen des *Phrenosins W.* stark eingesogen, sobald an ihrer Oberfläche eine Öffnung entsteht. Die geschlossenen Formen entstehen im allgemeinen aus einem viscosen Fl.-Tropfen, der in der Lsg. schwimmt. Vf. gibt ein Verfahren an, um unter dem Mikroskop die Entstehung der offenen Myelinformen im einzelnen zu verfolgen. Sie bilden dabei eine Art Schwamm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1100 bis 1103. 20/4.)

BYK.

Walter Strube, *Über Zeitreaktionen bei Kolloiden*. Ausführliche Beschreibung der mit D. VORLÄNDER über Zeitrkk. des kolloiden Arsentrisulfids, der Kohlensäure und ihrer Salze, und über Zeitrkk. bei der Zers. des Berlinerblaus durch Alkali- u. Erdalkalihydroxyd angestellten Verss. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 172. 1612; C. 1913. I. 777; II. 4). Zeitrkk. sind zu beobachten einerseits bei der Umsetzung des freien *Kohlendioxyds* mit Basen, andererseits bei der Rk. zwischen l. Carbonaten und solchen Metallchloriden, welche unl. Carbonate bilden. (Ztschr. f. Naturw. [Halle] 85. 127—91. April. Halle a/S.)

BLOCH.

H. v. Wartenberg, *Thermochemie*. Bericht über Veröffentlichungen vom Oktober 1913 bis April 1914. (Fortschr. d. Chemie, Physik. u. physik. Chemie 9. 225—32. 1/5.)

BLOCH.

Henry E. Armstrong und F. P. Worley, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen*. XXXI. — *Sulfosäuren und Schwefelsäure als hydrolysierende Agenzien — eine Erörterung der Konstitution der Schwefel- und anderer mehrbasischer Säuren und der Natur der Säuren*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 561; C.

1913. II. 1845.) Nach einer Besprechung der *Eigenschaften der Schwefelsäure* wird die hydrolytische Aktivität mehrerer organischer Sulfosäuren bestimmt, indem die *Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion* bei 25° in wss. Lsg. unter dem katalytischen Einflusse dieser SS. bei verschiedenen Verdünnungen gemessen wird. Die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante  $K' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} \cdot 10^5$  der untersuchten SS ist aus folgenden Tabellen zu ersehen:

Säure	Verhältnis von S. zum Wasser; A : H <sub>2</sub> O =				
	30	40	50	60	80
Schwefelsäure . . . . .	1380	867	624	487	335
Benzolsulfosäure . . . . .	1067	713	525	413	287
Benzol-o-disulfosäure . . . . .	—	—	1157	—	—
Benzol-p-disulfosäure . . . . .	—	—	—	—	—
Benzol-m-disulfosäure . . . . .	—	—	1493	—	734
1,3,5-Benzoltrisulfosäure . . . . .	—	—	—	—	—
Chlorbenzol-p-sulfosäure . . . . .	—	—	499	—	—
Brombenzol-p-sulfosäure . . . . .	—	—	481	—	—
Jodbenzol-p-sulfosäure . . . . .	—	—	489	—	—
p-Dichlorbenzolsulfosäure . . . . .	—	—	474	—	—
p-Dibrombenzolsulfosäure . . . . .	—	—	484	389	276
p-Dijodbenzolsulfosäure . . . . .	—	—	—	—	293
Toluol-p-sulfosäure . . . . .	1000	677	507	402	283
1,3,5-Toluoltrisulfosäure . . . . .	—	—	—	—	—
Mesitylsulfosäure . . . . .	—	—	439	—	—
α-Bromcampher-β-sulfosäure . . . . .	—	—	—	—	—

Säure	Verhältnis von S. zum Wasser; A : H <sub>2</sub> O =				
	100	150	200	500	1000
Schwefelsäure . . . . .	256	—	117	—	—
Benzolsulfosäure . . . . .	220	—	98,9	—	—
Benzol-o-disulfosäure . . . . .	452	273	195	—	—
Benzol-p-disulfosäure . . . . .	522	—	215,3	—	—
Benzol-m-disulfosäure . . . . .	533	312	220	—	—
1,3,5-Benzoltrisulfosäure . . . . .	982	—	365,5	—	—
Chlorbenzol-p-sulfosäure . . . . .	216	—	97,7	—	—
Brombenzol-p-sulfosäure . . . . .	208	—	95,2	—	—
Jodbenzol-p-sulfosäure . . . . .	214	—	97,4	—	—
p-Dichlorbenzolsulfosäure . . . . .	209	—	96,9	—	—
p-Dibrombenzolsulfosäure . . . . .	212	—	97,8	—	—
p-Dijodbenzolsulfosäure . . . . .	223	—	101,3	—	—
Toluol-p-sulfosäure . . . . .	217,4	—	98,7	37	18
1,3,5-Toluoltrisulfosäure . . . . .	950	—	361	—	—
Mesitylsulfosäure . . . . .	203	—	92,7	—	—
α-Bromcampher-β-sulfosäure . . . . .	201,3	—	94,3	—	—

Es ergibt sich, daß die Polysulfosäuren von außerordentlicher Stärke sind, und zwar ist die *Benzol-m-disulfosäure* mehr als zweimal so stark, die *Trisulfosäure* mehr als dreimal so stark als die *Monosulfosäure*. Demnach hat die einzelne Sulfogruppe in den verschiedenen Säuren denselben Wert, wenn die Verdünnung in bezug hierauf ebenfalls denselben Wert hat. Dementsprechend ist auch die scheinbare Hydratation der Disulfosäure, nach den früher beschriebenen Methoden berechnet, fast doppelt so groß wie die der Monosulfosäure.

Es wird dann weiter der *Einfluß der Konstitution und der Verdünnung auf die Stärke der Säuren* besprochen und die *Konstitution der Schwefelsäure* erörtert. Es wird dargelegt, daß Schwefelsäure sich wie eine einbasische S., wie eine Sulfosäure, verhält und nur bei sehr großen Verdünnungen eine zweite, aber viel schwächere Aktivität aufweist. Das Problem der Struktur der Sulfosäuren u. der Schwefelsäure wird mit der *Krystalstruktur der Sulfosäuren* in Verb. gesetzt (s. die folgende Abhandlung u. S. 2000) u. durch Modelle veranschaulicht, die im Original nachzusehen sind. Aus dem Schwefelsäuremodell ergibt sich die Nichtsymmetrie dieser Verb. und das einbasische Verhalten. Zum Schluß wird die Natur der Acidität diskutiert und die ARMSTRONGSche Theorie von der Hydronanlagerung noch einmal dargelegt, nach der die Acidität einer S. eine Funktion des gesamten Säuremoleküls ist und nicht einzelner Teile desselben, wie es von der Iontentheorie gefordert wird. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 90. 73—100. 28/4. [22/1.—26/2.\*].) MEYER.

Henry E. Armstrong und F. P. Worley, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen. XXXII. Der Einfluß von Sulfonaten auf die hydrolytische Aktivität von Sulfosäuren: ein Beitrag zur Erörterung des Einflusses der Neutralsalze.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Sulfosalze sind infolge der Stärke der SS, von denen sie sich ableiten, und infolge ihrer strengen Neutralität besonders für eine Unters. über Neutralsalzwirkung geeignet. Dazu kommt noch, daß sie meistens gut löslich sind. Es wurde bei 25,0° der *Einfluß des Kalium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink- und Cadmiumtoluol-p-sulfonates* auf die *Aktivität der Toluol-p-sulfosäure* untersucht, indem die *Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion* unter dem Einflusse von Gemischen der S. mit einem dieser Salze gemessen wurde. Es werden aber nur einige Versuchsdaten wiedergegeben. Aus den drei mitgeteilten Tabellen geht hervor, daß die Wirkung des Salzes auf den dritten Teil zurückgeht, wenn seine Konzentration auf die Hälfte herabsinkt, daß ferner der Einfluß des Salzes um so größer ist, je kleiner das Verhältnis der anwesenden S. ist, und daß schließlich die Wrkg. äquivalenter Mengen verschiedener Salze nicht erheblich verschieden ist. Die Erhöhung der Aktivität der S. durch die anwesenden Salze wird auf den dehydratisierenden Einfluß des Salzes zurückgeführt. Gegen die *Iontentheorie von Arrhenius*, sowie die Darlegungen von H. St. TAYLOR (Meddel. K. Vetensk. Nobelinstitut 2. Nr. 37. C. 1913. II. 1547) u. a. wird polemisiert und zu zeigen versucht, daß nur die Hydrolationstheorie von ARMSTRONG diese u. ähnliche Tatsachen ungezwungen zu erklären vermag. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 101—11. 28/4. [21/1. bis 26/2.\*]) MEYER.

## Anorganische Chemie.

K. Foersterling und V. Freedericksz, *Dispersion und Absorption von amorphem und metallischem Selen.* Nach der früher beschriebenen Methode (Ann. der Physik [4] 34. 780; C. 1911. I. 1626) wurden Messungen an Selenspiegeln angestellt, die durch Aufgießen auf eine Glasplatte hergestellt waren. Der amorphe Spiegel wurde durch Erhitzen auf 180° in einen metallischen verwandelt. Die Messungsergebnisse werden tabellarisch mitgeteilt. (Ann. der Physik [4] 43. 1227—34. 16/4. [27/1.] Göttingen. Phys. Inst. Mathem. Abt.) SACKUR.

Fritz Ephraim, *Herrn Wilhelm Biltz zur Antwort.* Polemik auf polemische Bemerkungen von BILTZ (S. 453). (Ztschr. f. physik. Ch. 86. 506—7. 3/2. 1914. [8/12. 1913.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

R. W. Wood, *Eine Bemerkung über das Verhältnis zwischen den Intensitäten der D-Linien des Natriums*. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden D-Linien des Natriums  $D_2/D_1$  wird gewöhnlich zu 1,3–1,5 angegeben. Da dies Verhältnis bei der Beobachtung einer sehr schwachen Na-Flamme größer erschien, wurde eine rohe Messung der Intensitäten ausgeführt, die ergab, daß die Intensität von  $D_2$  3–4 mal so groß ist wie die von  $D_1$ . Der bisher angenommene kleinere Wert von  $D_2/D_1$  ist auf die stärkere Absorption von  $D_2$  durch die Flamme zurückzuführen. Die schwache Na-Flamme, mit der das Verhältnis 3–4 gefunden wurde, wurde im Mekerbrenner erzeugt. (Physikal. Ztschr. 15. 382–83. 15/4. [15/3.] Paris.) BUGGE.

Norton A. Kent, *Über einige Lithiumdubletts und ihre Aufspaltung im Magnetfelde*. (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. PASCHEN und BACK, Ann. der Physik [4] 39. 897; 40. 960; C. 1913. I. 374. 2083.) Die untersuchten vier Lithiumlinienpaare sind sämtlich richtige Seriedubletts entsprechend denjenigen der anderen Alkalien. Sie spalten in hohen Feldern als n. Zeemantripletts auf. Als Lichtquelle wurden Geißleröhren und Bogenlampen im Vakuum verwandt. (Physikal. Ztschr. 15. 383–85. 15/4. [21/3.] Tübingen.) BYK.

Paul Pascal und A. Jouniaux, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Elektrometallurgie des Aluminiums. II*. Die in der vorhergehenden Abhandlung (Bull. Soc. Chim. de France. [4] 13. 439; C. 1913. II. 124) wiedergegebenen Messungen der thermischen Eigenschaften der bei der Al-Darstellung gebrauchten Schmelzen stimmen nicht vollständig mit den Ergebnissen einer Unters. von FEDOTIEFF und ILJINSKI (Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 113; C. 1913. I. 1396) überein. Eine Wiederholung der Vers. mit bedeutend größeren Mengen bestätigt aber die damaligen Ergebnisse.

Es werden nun die D.D. der bei der Al-Darstellung in Betracht kommenden Schmelzen bestimmt, die insofern von Interesse sind, als Al bei gewöhnlicher Temp. leichter als Kryolith, bei höheren Temp. aber schwerer ist, so daß sich das geschmolzene Metall unter der Schmelze sammeln kann. Die D. des Aluminiums nimmt von 2,46 bei 658° bis auf 2,37 bei 925° ab. Bei 1000° dürfte sie 2,35, bei 1100° 2,32 sein. Die D. des Kryoliths beträgt bei 972° 2,185, geht dann bei ca. 995° durch ein Maximum von 2,220 und sinkt bis auf 2,129 bei 1075°. Es werden dann die D.D. der binären Systeme Kryolith-Kiesel-, Kryolith-Fluorit und Kryolith-Tonerde bestimmt und schließlich auch die der ternären Systeme aus Kryolith-Fluorit-Tonerde. Die gefundenen Ergebnisse werden graphisch dargestellt u. auf die Aluminiumdarstellung angewendet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 312 bis 321. 5/4. [26/2.] Faculté des Sciences, Lille.) MEYER.

S. Radcliff, *Extrahierung des Radiums aus den Erzen von Olary*. Die bei Olary (Australien) gefundenen radioaktiven Erze sind Gemenge von Ilmenit, Magnetit und Rutil mit einem geringen Gehalt von Carnotit und (wahrscheinlich) Tcheffkinit. Zur Verarbeitung auf Radium wird das trocken zerkleinerte Erz zunächst magnetisch konzentriert. Die Konzentrate (ca. 30% des Erzes) werden mit der 3fachen Menge  $\text{NaHSO}_4$  geschmolzen, und die zerkleinerte Schmelze wird nach einer Schlämme- methode mit k. W. in der Weise behandelt, daß ein grobes, fast kein Radium und Uran mebr enthaltendes Material auf dem Boden des Bottichs zurückbleibt, während die überfließende Trübe Ra, Pb und Ba als Sulfate (sowie  $\text{SiO}_2$ ) suspendiert enthält, und Uran, seltene Erden, Eisen etc. in Lsg. gehen. Aus dem Überlauf setzt sich nach ca. 12 Stdn. ein Schlamm ab, der auf Ra verarbeitet wird, während die überstehende klare Fl. zur Gewinnung von Uran weiterbehandelt wird. — Die klare Lsg., welche alles Uran enthält, wird mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{NaHCO}_3$

unter Umrühren erhitzt, der Nd. (Fe etc.) durch Absetzenlassen u. mittels Vakuumfilter entfernt, die uranhaltige Lsg. mit  $H_2SO_4$  angesäuert, erhitzt und mit  $NH_3$  versetzt. Das so gefällte Ammoniumuranat wird in konischen Absetzbottichen etc. eingedickt, getrocknet, in Muffelöfen entwässert und durch Waschen mit h. W. von Na-Salzen befreit. Nach dem Trocknen erhält man ein Prod., das ca. 75%  $U_3O_8$  enthält (außerdem u. a. 9%  $Fe_2O_3$ , 1,57% seltene Erden, 8% Na Salze). — Zur Gewinnung des Radiums wird der eingedickte Schlamm aus den Absetzbottichen mit der Hälfte seines Trockengewichtes an konz.  $H_2SO_4$  mehrere Tage lang stehen gelassen und dann so lange mit W. gewaschen, bis die Waschwässer nur noch eine schwache  $H_2SO_4$ -Rk. erkennen lassen. Der gewaschene Schlamm wird in Stahlgefäßen mit überschüssiger 20%ig. Sodalsg. gekocht, mit W. bis zum Verschwinden der  $H_2SO_4$ -Rk. ausgewaschen (2 Tage bei einer Charge von 200 kg) und in w. verd. HCl eingetragen. Die klare Lsg. wird abgehebert, und das Pb, Ba und Ra als Sulfat gefällt. Zur vollständigen Extrahierung des Ra wird die Behandlung des Schlammes nach nochmaligem Auswaschen in der beschriebenen Weise ein zweites Mal wiederholt. Das Rohsulfat wird mit Soda in Graphitiegeln geschmolzen, die Schmelze mit h. W. digeriert, der unl. Rückstand vom metallischen Pb befreit, ausgewaschen und mit HCl erhitzt. Nach Entfernung der  $SiO_2$  (durch Eindampfen der Lsg. zur Trockne, Befeuchten des Rückstandes mit S. und Digerieren mit h. W.) wird die Chloridlsg. mit HCl gesättigt und Ba und Ra fast frei von Verunreinigungen gefällt. Das Gemisch der Carbonate von Ba und Ra wird schließlich zur Fraktionierung in HBr gel. Das beim Schmelzen des Rohsulfats abgetrennte aktive Blei kann eventuell auf Polonium verarbeitet werden. Seine Aktivität erwies sich als ca. doppelt so hoch wie die des 3 Monate alten Uranoxyds. Von dem Gesamtgehalt der Erze an Ra gehen bei der Aufarbeitung mehr als 15% verloren. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 229—32. 16/3. 1914. [19/11.\* 1913.] Sydney.)

BUGGE.

K. Endell und B. Rieke, Über das Verglimmen einiger Oxydgel beim Erhitzen. Das Verglimmen der Oberfläche (Temperaturstrahlung) mancher Hydroxyde (Gele) erscheint nach WÖHLER (Kolloid. Zeitschr. 11. 241; C. 1913. I. 886) als letzte Etappe auf dem Wege freiwilligen Verlustes an Oberflächenenergie durch stetige Verdichtung bei Temperatursteigerung. Vff. berichten über einschlägige Verss., bei denen 5 g Substanz in kleinen Porzellantiegeln mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von ca. 80° in der Minute im elektrischen Platinfolieofen erhitzt, und die Temp. alle 10 Sekunden mit dem Platinrhodiumthermoelement abgelesen wurden. Titan-säuregel, in der Kälte gefällt, dessen W.-Gehalt von 5.—28. Tage von 39 auf 16,9% sank, verglimmt beim Erhitzen, zeigt einen exothermen Effekt bei ca. 670° und enthält dann etwa 1% W. In der Kälte gefällt mit 8,5% W. nach 2-stdg. Trocknen bei 110°, zeigt es einen starken exothermen Effekt bei 400° und enthält bei 650° noch 0,8% W. Das Verglimmen bleibt hier aus, weil die Wärmeabgabe bei so niedriger Temp. einsetzt, daß die Temperatursteigerung nicht bis ins Gebiet der sichtbaren Strahlung gelangt. Eisenoxydgel, in der Hitze gefällt, verglimmt bei vorsichtigem Erwärmen deutlich, bei ca. 450° setzt eine sehr starke Wärmetönung ein, die eine Temperatursteigerung von ca. 80° hervorruft. Der W.-Gehalt sinkt durch das Verglimmen von 8 auf 0,5%. An in der Kälte gefälltem Eisenoxydgel läßt sich weder Verglimmen noch Wärmetönung erkennen. Chromoxydgel, heiß gefällt, zeigt eine bei 500° einsetzende u. sich bis 610° hinziehende Wärmetönung und Verglimmen. — Der Vorgang der Wärmeabgabe ist irreversibel u. entspricht einer gewissen Kornvergrößerung verbunden mit der Abgabe von Oberflächenenergie. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 246—49. 15/4. Berlin.) ETZOLD.

## Organische Chemie.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die Verwendung von Manganoxydul für die Katalyse der Säuren: Darstellung der Aldehyde und der Pentamethylenketone. Bildung der Cyclopentylamine.* (Forts. von S. 1640; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 561; C. 1912. I. 1290.) Zur Darst. der Aldehyde leitet man die zu reduzierende S. zusammen mit dem doppelten Volumen Ameisensäure bei 300—360° über MnO. Auf diese Weise erhält man aus Isovaleriansäure in einer Ausbeute von 50% *Isovaleraldehyd*, aus n. Capronsäure in der gleichen Ausbeute *Capronaldehyd*, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·CHO, aus Önanthsäure in einer Ausbeute von über 60% *Heptanal*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>·CHO, aus Caprylsäure mit derselben Ausbeute *Octanal*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>·CHO, Kp.<sub>760</sub> 167—170° ohne merkliche Zers., aus Pelargonsäure in einer Ausbeute von ca. 70% *Nonylal*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>·CHO, Kp.<sub>760</sub> 185° ohne wesentliche Zers., aus Phenylelessigsäure in einer Ausbeute von über 50% *Phenyläthanal*. — *Adipinsäure* spaltet sich beim Überleiten über Thorerde bei 350° in H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und Cyclopentanon, welches letzteres zu ca. 25% von einem grünlichbraunen, oberhalb 250° sd. Kondensationsprod. begleitet ist. Die B. dieses Kondensationsprod. wird nahezu völlig vermieden, wenn man die Thorerde durch MnO ersetzt. *Cyclopentanon*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O, farblose, nach Minzen riechende Fl., Kp. 130°, zl. in W., wird durch CaCl<sub>2</sub> aus der wss. Lsg. abgeschieden. Oxim, F. 53,5°, Kp. 196° ohne Zers., zl. in W., ll. in A. und Ä. — In analoger Weise erhält man aus  $\beta$ -Methyladipinsäure das  $\beta$ -Methylcyclopentanon, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O = CH<sub>3</sub>·CH·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, farblose, nach Minzen riechende, opt.-inakt. (rac.) Fl., Kp. 144°, l. in W., verbindet sich mit NaHSO<sub>4</sub>. Oxim, Krystalle, die zwischen 60 und 70° schm. und aus einem Gemisch der beiden Stereoisomeren bestehen. Die  $\beta$ -Methyladipinsäure läßt sich leicht durch Oxydation von p-Methylcyclohexanol oder p-Methylcyclohexanon mittels konzentrierter HNO<sub>3</sub>, der 25% W. zugesetzt sind, erhalten.

Unterwirft man die obengenannten Oxime der Reduktion durch H in Ggw. von Ni bei 180°, so erhält man unter Entw. von NH<sub>3</sub> ein Gemisch der drei Amine, in welchem das sekundäre vorherrscht. — *Cyclopentylamin*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>, farblose Fl. von starkem Geruch. Kp. 106°, mischbar mit W., Rk. stark alkal. Sulfat ist ll. in W., unl. in A. — *Dicyclopentylamin*, (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH, farblose, widerlich riechende Fl., Kp. 205—210°, Rk. stark alkal., färbt sich allmählich an der Luft; Phenylharnstoff, (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>N·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, farblose Krystalle aus A., F. 128°. — *Tricyclopentylamin*, (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>N, stark alkal. reagierende Fl. von widerlichem Geruch, die sich an der Luft rasch färbt, Kp. ca. 320°. —  $\beta$ -Methylcyclopentylamin, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>, farblose, laubartig und ammoniakalisch riechende Fl., Kp. 124—125°, ll. in W. — *Di- $\beta$ -methylcyclopentylamin*, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NH, farblose, widerlich riechende Fl., Kp. 220 bis 225°, Rk. stark alkal. Phenylharnstoff, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>N·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, weiße Krystallwarzen aus A., F. 73°. — *Tri- $\beta$ -methylcyclopentylamin*, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>N, sich an der Luft stark bräunende Fl., Kp. oberhalb 340°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 985 bis 991. [6/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

A. Mailhe, *Über die Katalysatoren der Säuren.* Entgegnung auf die Ausführungen von J. B. SENDERENS (S. 869). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 321—24. 5/4.)

DÜSTERBEHN.

A. Mailhe, *Katalytische Darstellung neuer Ketone.* Leitet man ein Gemisch der Dämpfe von Benzoesäure und Phenylelessigsäure bei 170—180° über eine Schicht von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so erhält man *Phenylbenzylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Krystalle, F. 60°. Ein Gemisch von Benzoesäureanhydrid und Phenylelessigsäure liefert das gleiche



gemischte Keton, daneben aber auch gewisse Mengen von Bzl. und Benzophenon. — Aus Benzoesäure und Hydrozimtsäure erhält man *Benzylacetophenon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Blättchen, F. 72°, Kp. 360°. — Die 3 Toluylsäuren liefern im Gemisch mit Phenyllessigsäure *m-Tolylbenzylketon*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Blättchen, F. 42° (Semicarbazon, F. 168°), *o-Tolylbenzylketon*, Fl., Kp. 318—320°, und *p-Tolylbenzylketon*, Blättchen, F. 110° (Oxim, F. 130—131°). — In der gleichen Weise erhält man aus den 3 Toluylsäuren und Hydrozimtsäure *m-Tolylhydrocinnamylketon*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Fl., Kp. 345—347°, *o-Tolylhydrocinnamylketon*, angenehm riechende Fl., Kp. 330—340° (Oxim, F. 85°), und *p-Tolylhydrocinnamylketon*, Krystalle, F. 69°. Wenn kein Überschuß von Hydrozimtsäure verwendet wird, läßt sich die B. von *Hydrocinnamylketon*, Kp. 347° (Oxim, F. 94°) nahezu völlig vermeiden.

Ein Gemisch von Anissäure und Essigsäure liefert beim Überleiten über  $Fe_2O_3$  *Anisylmethylketon*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , Blättchen, F. 33°, verbindet sich mit  $NaHSO_3$ , gibt die Rk. von KUTSCHEROW wie das Aceton. — *Anisyläthylketon*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , aus Anissäure und Propionsäure in Ggw. von  $Fe_2O_3$ , weiße Nadeln, F. 29°. — *Propylanisylketon*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_3H_7$ , aus Anissäure und Buttersäure, Fl., Kp. 275°. — *m-Aminoacetophenon*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , aus m-Aminobenzoesäure und Essigsäure, Krystalle, F. 90°, verbindet sich mit  $NaHSO_3$ , gibt die Rk. von KUTSCHEROW in derselben Weise wie Aceton und mit alkoh. Kalialauge und Chlf. die Carbylaminreaktion. — Mandelsäure und Essigsäure liefern das *Phenylpropanol-1-on-2*,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CO \cdot CH_3$ , Kp. 205—207°, verbindet sich mit  $NaHSO_3$ , gibt die Rk. von KUTSCHEROW in ähnlicher Weise wie Aceton, bildet beim Überleiten über fein verteiltes Cu bei 350° das *Diketon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ , stechend riechende Fl., Kp. 214—215°, verbindet sich mit  $NaHSO_3$ . — In analoger Weise erhält man aus Mandelsäure und Propionsäure das *Phenyl-1-butanol-1-on-2*,  $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CO \cdot C_2H_5$ , Kp. 215°, bildet beim Überleiten über Cu das *Diketon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$ , Kp. 227—228°. — Zimtsäure und Essigsäure bilden beim Überleiten über  $Fe_2O_3$  *Cinnamylmethylketon*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ , weiße Blättchen, F. 41°, verbindet sich mit  $NaHSO_3$ , gibt die Rk. von KUTSCHEROW und addiert Brom. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 324—26. 5/4.) DÜSTERBEHN.

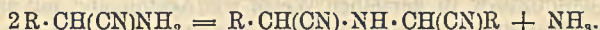
A. Mailhe, *Über einige Anwendungen der katalytischen Methoden*. *Propion* läßt sich bei 140—150° durch H in Ggw. von Ni in *Diäthylcarbinol*,  $C_2H_5 \cdot CHO \cdot C_2H_5$ , Kp. 116°, verwandeln. Dieses Carbinol geht, wenn es zusammen mit  $NH_3$  bei 350—380° über Thorerde geleitet wird, in das *primäre Amin*,  $(C_2H_5)_2CH \cdot NH_2$ , Kp. 90°, über. Ersetzt man das  $NH_3$  durch  $H_2S$ , so gelangt man zum *Mercaptan*,  $(C_2H_5)_2CH \cdot SH$ , Kp. 105°. Leitet man das *Propionoxim*, Kp. 165°, zusammen mit H über Ni, so erhält man ein Gemisch des primärenamins,  $(C_2H_5)_2CH \cdot NH_2$ , u. des *sekundären Amins*,  $[(C_2H_5)_2CH]_2NH$ , widerlich riechende Fl., Kp. 170°; Phenylharnstoff, Krystalle, F. 177°. — *Butyron* liefert bei der Hydrierung in Ggw. von Ni bei 150° *Dipropylcarbinol*,  $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CHOH$ , stark nach Minzen riechende Fl., Kp. 152—154°. Durch Überleiten zusammen mit  $NH_3$  über Thorerde bei 350° liefert dieses Carbinol *Aminodipropylmethan*,  $(C_3H_7)_2CH \cdot NH_2$ , Kp. 140°, durch Überleiten mit  $H_2S$  über Thorerde bei 350—380° ein Gemisch von *Hepten-3*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , Kp. 97—98°, u. *Dipropylmethanmercaptan*,  $(C_3H_7)_2CH \cdot SH$ , Kp. 135—138°, neben etwas Dibutyrylsulfid. Durch Hydrierung des *Butyronoxims* in Ggw. von Ni bei 200° erhält man 5 Tle. Aminodipropylmethan (s. o.) und 1,5 Tle. des *sekundären Amins*,  $[(C_3H_7)_2CH]_2NH$ , Kp. 230°.

*Isobutyron* liefert bei der Hydrierung in Ggw. von Ni bei 140—150° *Diisopropylcarbinol*,  $(C_3H_7)_2CHOH$ , nach Minzen und Campher riechende Fl., Kp. 130 bis 133°. Wird dieses Carbinol zusammen mit  $NH_3$  über Thorerde geleitet, so

geht es teilweise in das primäre Amin über, während es in Ggw. von  $H_2S$  und Thorerde ein Gemisch des *Äthylen-KW-stoffs*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH : C(CH_3)_2$ , Kp. 82—84°, und des *Mercaptans*,  $[(CH_3)_2CH]_2CHSH$ , Kp. 110—113°, liefert. *Isobutyroxim* geht bei der Hydrierung in Ggw. von Ni in ein Gemisch des *primärenamins*,  $[(CH_3)_2CH]_2CH \cdot NH_2$ , Kp. 125°, u. des *sekundärenamins*,  $[(C_3H_7)_2CH]_2NH$ , Kp. 210 bis 213°, über. — *Isovaleron* liefert bei der Hydrierung in Ggw. von Ni bei 150° *Diisobutylcarbinol*,  $(C_4H_9)_2CHOH$ , Fl. von sehr angenehmem, campherartigem Geruch, Kp. 173—175°. Beim Überleiten dieses Carbinols zusammen mit  $H_2S$  über Thorerde entsteht das *Dimethyl-2,6-hepten-3*, Kp. 132—134°, und das *Diisobutylmethanmercaptan*,  $(C_4H_9)_2CH \cdot SH$ , Kp. 155—158°, gibt mit den Hg-Salzen einen gelben Nd. Das *Isovaleronoxim*, Kp. 205°, geht bei der Hydrierung in Ggw. von Ni bei 200° in ein Gemisch des *primärenamins*,  $(C_4H_9)_2CH \cdot NH_2$ , Kp. 164—166°, und des *sekundärenamins*,  $[(C_4H_9)_2CH]_2NH$ , Fl. von widerlichem Geruch, Kp. 248 bis 251° (Phenylharnstoff, F. 183°), über. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 327 bis 329. 5/4.)

DÜSTERBEHN.

A. Snessarew, *Synthesen in der Reihe der  $\alpha$ -Iminonitrile*. Zur Darst. der  $\alpha$ -Iminonitrile wurde die Fähigkeit der  $\alpha$ -Aminonitrile  $NH_3$  abzuspalten u. in die entsprechenden Iminoverbb. überzugehen benutzt:



Zur Darst. der *Aminonitrile* bediente sich der Vf. wss. Lsgg. äquivalenter Mengen KCN und  $NH_4Cl$ , welche er auf die Aldehyde, bezw. Ketone einwirken ließ. Die Aminonitrile wurden zwecks Reinigung mit HCl-Gas in die HCl-Salze übergeführt und nach Waschen der Ä.-Lsg. mit KOH zers. —  *$\alpha$ -Aminoisobuttersäure*, HCl-Salz, F. 144—146°; Kp. des *Aminonitrils* 51—52°. — *Tetramethyl- $\alpha$ -iminoacetonitril* ( *$\alpha$ -Iminoisobutyronitril*)  $(CH_3)_2C(CN) \cdot NH \cdot C(CN)(CH_3)_2$ , erhalten durch mehrstäufiges Stehenlassen des Aminonitrils; lange Nadeln, F. 48°; ll. in W.,  $CH_3OH$ , A., Bzl. u. Ä. F. des *HCl-Salzes* 104—105,5°, unl. in Ä., ll. in A. u. W. Als Nebenprod. entsteht eine Verb. vom F. 199—200°; feine Nadelchen, wl. in Bzl., ll. in A.; wss. Lsg. reagiert sauer; wahrscheinlich hat hier eine Kondensation unter Zutritt von W. stattgefunden. Läßt man das  $\alpha$ -Aminoisobuttersäurenitril 4—5 Min. lang sieden u. darauf stehen, so erhält man bloß das Iminonitril, frei von dem Nebenprod., *Nitroso- $\alpha$ -iminobutyronitril*, aus der  $HNO_3$ -Lsg. des Iminonitrils und  $KNO_2$ ; F. 51—52°, unl. in W., ll. in A. u. Ä. —  *$\alpha$ -Aminoisocapronitril*, *HCl-Salz*, F. 168—171°; das Salz enthielt auch die Iminoverb., von welcher es durch Waschen der äth. Lsg. des HCl-Salzes mit W. befreit wurde (Iminonitrilsalze werden dabei zers.). —  *$\alpha$ -Iminodiisocapronitril*,  $C_4H_9 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot C_4H_9$ , erhalten unter oben beschriebenen Bedingungen aus dem Aminonitril; F. 68—70°; daneben bildet sich ein öliges Stereoisomere. *HCl-Salz*; weißes, feinkristallinisches Pulver, F. 151—153°, l. in A. — *Phenylaminoessigsäurenitril*, *HCl-Salz*, F. 178° unter Zers.; l. in W. und A., unl. in Ä. — *N-Benzylphenyliminoacetonitril*,  $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ , F. aus Bzl. 193—194°, unl. in W. u. Ä., wl. in A., zl. in Bzl. *HCl-Salz*; F. 269—270° unter Zers. Die Kondensation des Phenylaminoessigsäurenitrils verläuft komplizierter, als bei den fetten Aminonitrilen. —  *$\alpha$ -Aminocyclohexancarbonsäurenitril*,  $C_6H_{10} \cdot C(CN)(NH_2)$ , aus Cyclohexanon, KCN und  $NH_4Cl$ ; farbloses Öl von Amingeruch; ll. in W., A. u. Ä. *HCl-Salz*; F. 187 bis 189° unter Zers., l. in W. und A., unl. in Ä. —  *$\alpha$ -Iminodicyclohexancarbonsäurenitril*,  $C_3H_{10}(CN) \cdot NH \cdot (CN) \cdot C_6H_{10}$ , F. 26—27°, unl. in W., ll. in A. u. Ä. *HCl-Salz*, F. 119—122° unter Zers. (unscharf), l. in  $CH_3OH$  und A., unl. in Ä. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 206—17. 1/4; Journ. f. prakt. Ch. 89. 361—71. Organchem. Lab. d. Univ. Moskau.)

SCHÖNFELD.

A. Snessarew, *Über den Mechanismus der Streckerschen Reaktion*. (Vgl. vorst. Ref.) STADNIKOW (Diss.) verwirft die Ansicht ERLÉNMEYERS (LIEBIGS Ann. 200. 128) über die B. von Iminonitrilen durch Kondensation von Aminonitrilen unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und nimmt an, daß dieselben durch Wechselwirkung der Aminonitrile und der  $\alpha$ -Oxynitrile entstehen. Dieser Ansicht haben sich auch andere Autoren (POLSTROW, FRANZEN u. a.) angeschlossen. Bei Beurteilung der Frage, wie die Nebenbildung der  $\alpha$ -Iminonitrile bei der Rk. von STRECKER verläuft, muß man jedoch, in Anbetracht der Unbeständigkeit der  $\alpha$ -Aminonitrile (die Existenzdauer der bekannten Aminonitrile ist in einer Tabelle zusammengestellt), der großen Leichtigkeit mit der sie  $\text{NH}_3$  abspalten, u. der geringen Geschwindigkeit der Rk. mit Oxynitrilen zu dem Ergebnis gelangen, daß für die Ablehnung der Ansichten von E. ERLÉNMEYER kein tatsächlicher Grund vorliegt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 217—22. 1/4.; Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 372—77.)

SCHÖNFELD.

Adolf Windaus und Arthur Ullrich, *Über die Einwirkung von Kupferhydroxyd-Ammoniak auf Traubenzucker*. 50 g Traubenzucker ließ man mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  aus 150 g  $\text{CuSO}_4$  u. 200 cem 25%ig.  $\text{NH}_3$  3 Jahre lang stehen. Nach Ablauf dieser Zeit waren im Reaktionsprod. Oxalsäure u. Imidazol-4-carbonsäure,  $\text{N}:\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (ca. 2 g), nachzuweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 366—68. 24/4. Innsbruck. Univ.-Inst. f. angew. med. Chemie.)

HENLE.

Wilhelm Schneider und Gustav Hüllweck, *Thermochromie bei Silbersalzen von Allylthiourethanen*. Das Silbersalz des Allylthiourethans,  $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{ONS} = \text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}(\text{SAg})(\text{OC}_2\text{H}_5)$  (vgl. SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2961; C. 1912. II. 2066, wo die Verb. Allylsulfurethan bezeichnet war), kann aus Chlf. + A. kristallisiert werden und bildet prismatische Nadelchen vom F.  $170^\circ$ . Die gereinigte Verb. ist nicht nur allgemein in halogenierten KW-stoffen (Brombenzol, Jodäthyl usw.) ll., sondern auch in Ä., während das Rohprod. einen in Ä. unl., silber- und schwefelhaltigen, amorphen, bei ca.  $89^\circ$  schmelzenden Bestandteil enthält. Das reine Silbersalz ist ziemlich beständig, nur im Sonnenlicht färbt es sich allmählich schwarz. Es zeigt in auffallendem Grade *Thermochromie*. Der allmählich eintretende und reversible Farbwechsel spielt sich in der Nähe der Zimmertemp., und zwar in einem Intervall von nur etwa 30 Graden ab. Das Salz ist bei  $0^\circ$  fast farblos, bei  $+15^\circ$  hellgelb, bei  $+30^\circ$  citronengelb. Die mit Hand- oder Fingerwärme hervorzubringende Erscheinung eignet sich als Vorlesungsversuch. Im Schmelzfluß tritt bald Zers. ein unter Schwärzung. — Auch die Silbersalze der homologen Thiourethane aus Allylsenfölen und Methylalkohol, resp. Propylalkohol (vgl. nachfolgendes Ref.) zeigen Thermochromie, wenn auch weniger schön und auffallend, als die Silberäthylverb. Während die Erscheinung beim Silbersalz der Methylverb. wie beim Äthylester bis kurz vor dem F. reversibel bleibt, ist dies beim Salz des Propylesters nur bis etwa  $65\text{--}70^\circ$  der Fall; bei etwa  $70^\circ$  tritt ein plötzlicher Sprung in der bisher stetig verlaufenden Farbänderung ein, von Hellgelb in Dunkelgelb, und ist dann durch Abkühlen nicht mehr zum Abblässen zu bringen. Die Lsgg. der drei Silbersalze in Chlf., Ä. oder A. sind stark gelb gefärbt, ohne daß die Färbung von der Temp. merklich beeinflußt wird. — Diese Thermochromieerscheinungen hängen wohl mit reversiblen Konstitutionsänderungen durch Isomerisation zusammen. Zu ihrem Zustandekommen dürfte die Doppelbindung der Allylgruppe wesentlich sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1246 bis 1248. 25/4. [8/4.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.)

BLOCH.

Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck und Werner Steibelt, *Untersuchungen über Senföle. V. Thiourethane und Thiourethanäther aus*

einigen natürlich vorkommenden Senfölen. Es wurde eine Anzahl derartiger Thiourethanverbb. hergestellt, und zwar Derivate des Allylsenföls, des Cheirolins u. des Benzylsenföls. Alle untersuchten Thiourethane liefern mit ammoniakal. Silberlsg. Silbersalze, welche mit Halogenalkylen zur Rk. gebracht werden können. — Auf den Allyliminothiolkohlensäureester ist Myrosin ohne Einfluß. Durch Silbernitrat wird der Ester zers.; dabei wird ein Gemisch unl. Silbersalze gebildet, dessen Hauptbestandteil Mercaptansilber zu sein scheint. Während also das Senfölglycosid Sinigrin durch Silbernitrat unter B. von Glucose und Senfölsilbersulfat zers. wird, zerfällt der ähnlich gebaute Allyliminothiolkohlensäureester vorwiegend unter Ablösung des Schwefels vom N-haltigen Rest des Mol.  $[C_3H_5 \cdot N : C(OC_2H_5)(SC_2H_5)]$ .

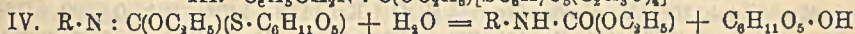
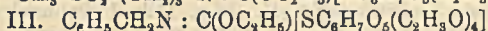
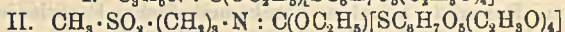
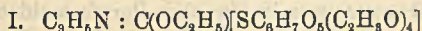
Experimenteller Teil. Derivate des Allylsenföls. (Bearbeitet von Gustav Hüllweck.) *Allylthiocarbaminsäuremethylester*,  $C_6H_9ONS = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot OCH_3$ ; mit Methylalkohol bei 110—120° (6 Stdn.) hergestellt; hellgelbe, schwach lauchartig riechende Fl.; Kp.<sub>14</sub> 101—106°; mit Wasserdampf flüchtig; wl. in k. KOH. — *Ag*· $C_6H_9ONS$ ; gelblichweiße Prismen (aus Chlf. + A.); wird bei —10° fast farblos, bei 65° hellgelb, bei 100° citronengelb (vgl. vorsteh. Ref.); F. 157°; unl. in W. und Ä.; geht mit Jodalkylen und Ä. im Wasserbad nach 7 Stdn. in *Ester der Allyliminothiolkohlensäure* über; *Dimethylester*,  $C_6H_{11}ONS = C_3H_5 \cdot N : C(SCH_3) \cdot (OCH_3)$ ; farbloses, an der Luft verharzendes Öl; Kp.<sub>13</sub> 70—75°. — *O-Methyl-S-äthylester*,  $C_7H_{13}ONS$ ; Kp.<sub>12</sub> 76—80°; gleicht dem Dimethylester in den Eigenschaften vollkommen. — *O-Methyl-S-propylester*,  $C_8H_{15}ONS$ ; Kp.<sub>14</sub> 91—95°. — *Derivate des Allylthiocarbaminsäureäthylesters*; aus dem *Ag*-Salz desselben entsteht mit Jodmethyl und Ä. der *O-Äthyl-S-methylester der Allyliminothiolkohlensäure*,  $C_7H_{13}ONS = C_3H_5 \cdot N : C(SCH_3)(OC_2H_5)$ ; Kp.<sub>13</sub> 76—80°. — *O-Äthyl-S-propylester*,  $C_8H_{17}ONS$ ; Kp.<sub>16</sub> 101—105°. — *Allylthiocarbaminsäurepropylester*,  $C_7H_{13}ONS$ ; dargestellt mit Propylalkohol bei 119—120°; schwachgelbes, unangenehm lauchartig riechendes Öl; Kp.<sub>12</sub> 119—123°. — *Ag*· $C_7H_{13}ONS$ ; Rhomben (aus Chlf. + A.); ist bei Zimmertemp. gelblichweiß, bei —10° farblos, bei 70° dunkelgelb (vgl. auch vorstehendes Ref); F. 135°; ll. in Ä.; unl. in W.; liefert mit Propyljodid den *Allyliminothiolkohlensäuredipropylester*,  $C_{10}H_{19}ONS$ ; farbloses, mit Luftsauerstoff verharzendes Öl; Kp.<sub>13</sub> 111—115°. — *Allyliminothiolkohlensäure-O-propyl-S-allylester*,  $C_{10}H_{17}ONS$ ; mit Allyljodid dargestellt; Kp.<sub>12</sub> 112—116°.

Derivate des Cheirolins. (Bearbeitet von Werner Steibelt.) [*Methylsulfonpropyl*]-*thiocarbaminsäureäthylester*,  $C_7H_{15}O_3NS_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$ ; aus Cheirolin mit absol. A. bei 120° nach 5 Stdn.; Nadeln (aus 50° w. W.); F. 71°; ll. in Bzl. und Chlf., wl. in Ä., unl. in Lg. — *Ag*· $C_7H_{15}O_3NS_2$ ; Nadeln (aus Chlf. + A.); F. 150°; ist nicht thermochem.; bildet mit Jodäthyl [*Methylsulfonpropylimino*]-*thiokohlensäurediäthylester*,  $C_9H_{19}O_3NS_2 = CH_3 \cdot SO_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot N : C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ ; sll. Nadeln (aus W.); F. 43°. — [*Methylsulfonpropyl*]-*thiocarbaminsäuremethylester*,  $C_6H_{13}O_3NS_2$ ; mit Methylalkohol bei 120° dargestellt; Spieße (aus W. oder A.); F. 86°. — *Ag*· $C_6H_{13}O_3NS_2$ ; schwach gelbliche, rhombische Tafeln (aus Chlf. + A. oder Ä.); F. 141°.

Derivate des Benzylsenföls. (Bearbeitet von Douglas Clibbens.) Die von GADAMER beobachtete Anwesenheit des Benzylsenföls (Kp.<sub>12</sub> 124—125°) im Samen von Tropaeolum Majus wurde durch Isolierung des Benzylsenföls in Substanz bestätigt. — *Benzylthiourethan (Benzylthiocarbaminsäureäthylester)*,  $C_{10}H_{19}ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$ ; mit A. bei 120—130° dargestellt; als Nebenprodd. entsteht durch Zers. des Thiourethans ein sich in Krystallen abscheidendes Gemenge von Benzylthioharnstoff und Benzylharnstoff; Öl; Kp.<sub>0,3-0,4</sub> 125—130°; wird durch aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu Benzylurethan entschweifelt; beim Kochen mit Jodäthyl tritt Isomerisierung zum *Äthyl-N-benzylthiocarbamat*,  $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot SC_2H_5$ , ein; Nadeln (aus PAe.); F. 66°; liefert

beim Kochen mit alkal. Bleislg. kein Bleisulfid. — *Silbersalz des Benzylthiourethans*, Ag·C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ONS; Nadeln (aus Chlf. + h. A.); F. 179°; ist kaum lichtempfindlich u. nicht thermochrom; sl. in Jodäthyl, Tetrachloracetylen u. Brombenzol, ll. in Bzl., Toluol u. Xylol, ll. in Ä. bei 100°, unl. in W.; liefert beim Kochen mit Jodäthyl *Benzyliminothiolkohlensäurediäthylester*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ONS = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N : C(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); Öl; Kp.<sub>18</sub> 164—165°; wird in Benzollsg. durch HCl-Gas unter Abspaltung von Äthylchlorid in Äthyl-N-benzylthiocarbamat übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1248—58. 25/4. [8./4.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

Wilhelm Schneider, Douglas Clibbens, Gustav Hüllweck und Werner Steibelt, *Untersuchungen über Senfölglycoside. III. Synthetische Glucoside aus Thiourethanen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2634; C. 1913. II. 1484.) *Thiourethansilbersalze* setzen sich mit *Acetobromglucose*, beide gel. in Chlf., zu Tetraacetylglucosiden um, welche sich von hypothetischen Iminothiolkohlsäuren ableiten, u. welche den acetylierten Zuckerrest am Schwefel gebunden enthalten. Es wurden so die Tetraacetylverb. der drei Glucoside aus Allylthiourethan, aus dem Thiourethan des Cheirolins und aus Benzylthiourethan synthetisiert. Doch gelang es nicht, die acetylfreien Glucoside in einwandfreiem, reinem Zustand zu gewinnen. Nur beim Glucosid des Cheirolins scheint die acetylfreie Verb. ziemlich rein und unzers. vorzuliegen, wenn auch nur amorph. In den beiden anderen Fällen wurden nach der Verseifung durch Barytwasser sowohl, als auch durch alkoh. NH<sub>3</sub> nur amorphe, durch Zersetzungsprodd. stark verunreinigte Präparate erhalten, welche stets zu reich an Schwefel waren. Die freien Thiourethanglucoside sind gegen die Verseifungsmittel außerordentlich empfindlich. Bei der Verseifung des Tetraacetylbenzylthiourethanglucosids durch Barytwasser wurde das Auftreten von Benzylurethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>·NH·CO·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, beobachtet. Es ist also wahrscheinlich, daß die Glucoside primär in schwefelfreie Urethane (nach Umlagerung aus ihrer Pseudof orm) einerseits u. in eine bisher noch unbekannte schwefelhaltige Zuckerverb., die *Thioglucose*, andererseits zerfallen nach Gleichung IV. In der Tat wurde ge-

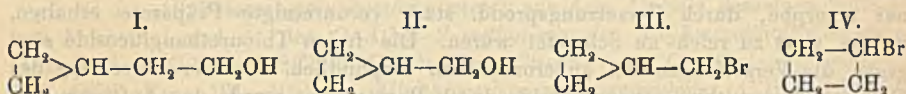


funden, daß der Schwefelgehalt sich in dem ätherunl., zuckerhaltigen Anteil anreicherte, und aus dem Verseifungsprod. des Tetraacetylallylthiourethanglucosids mit alkoh. NH<sub>3</sub> konnte durch Umlösen aus A. eine amorphe, stickstofffreie Verb. erhalten werden, deren Schwefelgehalt auf die Formel C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>S + H<sub>2</sub>O stimmt. Weiter aber konnte aus sämtlichen, durch alkoh. NH<sub>3</sub> aus den drei Tetraacetylglucosiden erhaltenen Verseifungsprodd. eine Silberverb. isoliert werden, welche in allen drei Fällen offensichtlich die gleiche war und sich durch ihre Eigenschaften (z. B. Wasserlöslichkeit) und Elementarzus. als das *Silbersalz der noch unbekanntes Thioglucose*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>·SAg, erwies.

*Tetraacetylallylthiourethanglucosid*, C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>O<sub>10</sub>NS (I.); mitbearbeitet von Gust. Hüllweck; Nadeln (aus wenig A.); F. 99°; sl. in Methylalkohol, Ä., Chlf. und Bzl., wl. in Lg., unl. in W.; liefert beim Kochen mit alkal. Bleislg. langsam Bleisulfid, mit FEHLINGScher Lsg. Schwefelkupfer; [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> in A. (c = 3,8890, 2 dm-Rohr, α = -1,394°) = -17,92°; [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> in Acetylentetrachlorid (c = 1,7160, 2 dm-Rohr, α = -0,05°) = -1,46°. — *Thioglucose*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>S; amorphes Pulver mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O (aus 99%ig. A.). — Ag·C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>S; gelbbraunes Pulver mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O; ll. in W.; zers. sich bei 80° unter Schwärzung; beim Kochen der wss. Lsg. entsteht Bleisulfid und ein Silberspiegel. — *Tetraacetylglucosid aus Cheirolinthiourethan*,

$C_{21}H_{33}O_{12}NS_2$  (II.); mitbearbeitet von Werner Steibelt; büschelförmig angeordnete Nadeln (aus Ä.); F. 113°; ll. in h. A., zll. in Methylalkohol, wl. in W.;  $[\alpha]_D^{20}$  in Acetylentetrachlorid ( $c = 2,7345$ , 2 dm-Rohr,  $\alpha = -0,255^\circ$ ) =  $-4,66^\circ$ ; wird von alkoh.  $NH_3$  in das *Glucosid des Cheirolinthiourethans*,  $C_{18}H_{21}O_8NS_2$ , übergeführt; amorph-flockige M. von bittersüßlichem Geschmack; zerfließt an der Luft durch Wasseranziehung;  $[\alpha]_D^{22}$  in W. (0,0514 g gel. zu 1,3376 g) =  $-116,77^\circ$ . — *Tetraacetylbenzylthiourethanglucosid*,  $C_{24}H_{31}O_{10}NS$  (III.); mitbearbeitet von Douglas Clibbens; Krystalle (aus A.); F. 126°; ll. in Bzl. und Chlf., wl. in Ä. u. Lg., unl. in W.;  $[\alpha]_D^{16}$  in Acetylentetrachlorid ( $c = 4,5880$ , 2 dm-Rohr,  $\alpha = -0,32^\circ$ ) =  $-3,49^\circ$ ; liefert mit alkoh.  $NH_3$  *Benzylthiourethanglucosid*,  $C_{18}H_{23}O_8NS$ ; amorph; schmeckt schwach süßlich, ist an der Luft zerfließlich und sehr zersetzlich;  $[\alpha]_D^{15}$  in W. ( $c = 1,0315$ , 2 dm-Rohr,  $\alpha = +0,64^\circ$ ) =  $+31,02^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1258—69. 25/4. [8/4.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

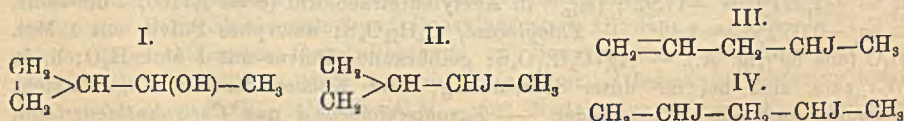
N. Demjanow und J. Demjanow, *Über Isomerisationserscheinungen bei Umwandlungen des Trimethylencarbinols*. I. Mitteilung. Vf. wollten den bisher unbekanntem Alkohol (I.) darstellen und untersuchen. Zu diesem Zwecke sollte vom Alkohol (II.) ausgegangen werden, der weiter das Bromid III. und mittels Mg und Formaldehyd nach GRIGNARD den gewünschten Alkohol (I.) geben sollte. Hierbei traten jedoch außerdem bestimmte Isomerisationen des Trimethylencarbinols auf.



V.  $\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_2OH \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}$  Trimethylencarbinol (II.) gibt mit rauchender HBr in der Kälte ein Bromid  $C_6H_7Br$ , Kp.  $74,6$  108—109°, D.  $0,14370$ , D.  $22,5$  1,4042,  $n_D^{22,5} = 1,47348$ ; die Struktur dieses

Bromids ist nach Ansicht der Vf. III., eventuell unter Beimischung von IV. Das Bromid wurde nach GRIGNARD mit Mg und Paraformaldehyd in der Kälte behandelt; aus dem Rohprod. konnten durch mehrfache Fraktionierung folgende Verb. isoliert werden: 1. *KW-stoff*  $C_8H_{14}$ , Kp. 112—114°, nach besonderer Reinigung Kp. 114—116°; 2. *Verbindung*  $C_6H_{10}O$ , Kp. 138—140°, D.  $0,8822$ , D.  $22$  0,8660,  $n_D^{22} = 1,4322$ ; für die Alkoholstruktur dieser Verb. sprechen seine Oxydationsprodd., mittels Chromsäuregemisch erhalten: ein *Aldehyd* und ein *Ester*  $C_{10}H_{10}O_2$ . — Bei der Oxydation der Verb.  $C_6H_{10}OH$  mit  $KMnO_4$ -Lsg. konnte 1. ein nichtoxydiertes Produkt isoliert werden: *Verbindung*  $C_6H_{10}O$  (V.) (*Phenylurethanverb.*, F. 64°), D.  $0,9155$ , D.  $18$  0,9096,  $n_D^{18} = 1,443$ , was dafür spricht, daß das Ausgangsprod. III. tatsächlich als Beimischung das Bromid IV. enthält; 2. eine *Verbindung*  $C_8H_{12}O_3$ , ein Homologes des Glycerins, dessen Entstehung durch eine anderweitige Isomerisation zu erklären ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 42—53. 24/2. Moskau. Chem. Lab. des Landwirtsch. Inst.) FRÖHLICH.

N. Demjanow und S. Pinegin, *Über das Methyltrimethylencarbinol und einige seiner Umwandlungen*. I. Mitteilung. *Methyltrimethylencarbinol*,  $C_6H_{10}O$  (I.), aus 17 g Acetyltrimethylen in 283 cem absol. A. u. 28 g Natrium; Kp.  $75,5$  122,5°, D.  $19$  0,8856,  $n_D^{19} = 1,4285$ ; Ausbeute 50%. Als Nebenprod. entsteht eine geringe Menge



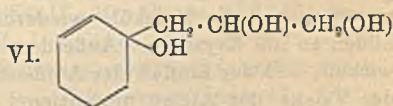
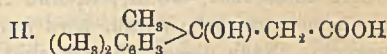
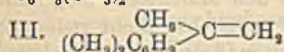
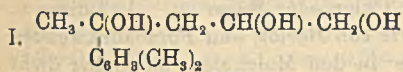
einer höher sd. *Verbindung*, das wahrscheinlich ein entsprechendes *Pinakon* ist. — Bei der Einw. von rauchender HJ (bei 0° gesättigt) auf das Carbinol entsteht ein Gemisch von Jodiden, durch teilweise Aufspaltung des Ringes u. Anlagerung von HJ an die entstandene Doppelbindung zu erklären. Das Einwirkungsprod. konnte in folgende Verbb. zerlegt werden: 1. *Verbindung*  $C_6H_9J$  (II. oder III.),  $Kp_{35}$  68°,  $D_{15}^{20}$  1,586,  $D_{20}^{20}$  1,579,  $n_D^{20} = 1,521$ , und 2. *Verbindung*  $C_6H_{10}J_2$  (IV.),  $Kp_{35}$  147°,  $D_{15}^{20}$  2,172,  $D_{20}^{20}$  2,163,  $n_D^{20} = 1,600$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 54—58. 24/2. Moskau. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Inst.)

FRÖHLICH.

N. Demjanow und S. Pinegin, *Über das Methyltrimethylenamin und die Einwirkung von salpetriger Säure auf dasselbe. Methyltrimethylenamin*,  $C_6H_{11}N$  (vgl. nebenst. Formel), durch Reduktion des Oxims vom Acetyltrimethylen nach PERKIN: 22 g des Oxims wurden in 400 ccm absol. Alkohol mit 25 g Natrium in der Hitze reduziert; mit Wasserdampf wird das Amin abgetrieben und in HCl aufgefangen.  $Kp_{745}$  94,2—94,8°,  $D_{23}^{23}$  0,8019,  $n_D^{23} = 1,4265$ . — *Chlorhydrat*,  $C_6H_{11}N \cdot HCl$ , Krystalle aus Ä. —  $[C_6H_{11}N \cdot HCl]_2PtCl_4$ , orangefarbige Krystalle aus W. — Entgegen früheren Beobachtungen, daß sich salpetrige Salze bestimmter Amine isomerisieren zu Verbb. — Carbinolen — mit einem Kohlenstoff mehr im Ring, konnte dieser Vorgang hier nicht beobachtet werden: es wurde unter analogen Bedingungen das Methyltrimethylenamin wieder zurück erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 58—61. 24/2. Moskau. Chem. Lab. des Landwirtsch. Inst.)

FRÖHLICH.

J. Mazurewitsch, *Untersuchung der Eigenschaften tertiärer aromatischer und hydroaromatischer Allylalkohole*. Die Arbeit ist eine Fortsetzung älterer Arbeiten (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 973; C. 1911. II. 1921). Die tertiären Alkohole wurden einer Oxydation mit  $KMnO_4$  in wss. Lsg. nach WAGNER unterworfen. 4-Methylallyl-1,2-xylylcarbinol gibt 2-o-Xylylpentan-2,4,5-triol,  $C_{13}H_{20}O_3$  (I.), F. 98—102°, Krystalle aus Ä., u.  $\beta$ -o-Xylylmethyläthylenmilchsäure. —  $AgC_{13}H_{18}O_3$ , wl. in W.; das Kalium-, sowie Natriumsalz sind ll. in A. u. W.; das Calcium- u. Bariumsalz sind krystallinisch u. ll. in W. — 4-Methylallyl-1,3-xylylcarbinol gibt  $\alpha$ -m-Xylylpentan-2,4,5-triol,  $C_{13}H_{20}O_3$ , sirupöse M., u.  $\beta$ -m-Xylylmethyläthylenmilchsäure (II.);  $AgC_{13}H_{18}O_3$ , wl. in W. — Kaliumsalz, ll. in A. — Bariumsalz, ll. in absol. A., krystallinisch. — Die rohe S. gibt beim Kochen mit  $CaCO_3$  das Calciumsalz der  $\beta$ -Methyl-m-xylylzimtsäure,  $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2$ . — Bei der trockenen Dest. der  $\beta$ -m-Xylylmethyläthylenmilchsäure (II.) entsteht Methyl-m-xylyläthylen,  $C_{11}H_{14}$  (III.);  $Kp.$  194—200°. — 2-Methylallyl-1,4-xylylcarbinol gibt 2-p-Xylylpentan-2,4,5-triol,  $C_{13}H_{20}O_3$ , sirupöse M., und  $\beta$ -p-Xylylmethyläthylenmilchsäure;  $AgC_{12}H_{16}O_3$ .



Die Oxydation der tertiären Carbinole verläuft anders, wenn sie in Ggw. einer großen Menge KOH verläuft; unter diesen Bedingungen entsteht aus 4-Methylallyl-1,2-xylylcarbinol: 1,2-Dimethylbenzoesäure-(4) (*p*-Xylylsäure),  $C_9H_{10}O_2$ , F. 162—163°, Krystalle aus W., und aus 2-Methylallyl-1,4-xylylcarbinol die

entsprechende *1,4-Dimethylbenzoesäure*-(2) (*Isoxylylsäure*),  $C_9H_{10}O_2$ . —  $KC_9H_9O_2$ , krystallinisch, ll. in W. —  $AgC_9H_9O_2$ .

Ferner wurde vom Vf. die Abspaltung von  $H_2O$  aus den tertiären Alkoholen obiger Reihe untersucht, wobei Derivate des Butadiens entstehen. Die Abspaltung wurde in einzelnen Fällen durch Einw. mit Essigsäureanhydrid ausgeführt, in anderen durch Herst. der entsprechenden Chlorverb. mittels gasförmiger  $HCl$  in äth. Lsg. und Abspaltung von  $HCl$  mittels Pyridin, wobei die Chlorverb. vorher nicht gereinigt wurde. Die sich bildenden Butadienderivate wurden jedoch nicht in reinem Zustande erhalten. Aus dem Zwischenprod., 4-Chlor-m-xylylpenten (IV.), entsteht mit Pyridin bei  $135-140^\circ$ : *1-Methyl-m-xylyl-1,3-butadien*,  $C_{13}H_{18}$  (V.), Kp.  $230-233^\circ$ , Kp.<sub>21,5</sub>  $120-121^\circ$ ,  $D_{21}^{21}$  0,9097,  $n_D^{21} = 1,53233$ . Aus dem Zwischenprod. 4-Chlor-p-xylylpenten entsteht analog *1-Methyl-p-xylyl-1,3-butadien*,  $C_{13}H_{18}$ , Kp.<sub>20</sub>  $117,5^\circ$ ,  $D_{21}^{21}$  0,9062,  $n_D^{21} = 1,53690$ . Die Schwierigkeit in der Herst. reiner Prodd. liegt in der großen Fähigkeit derselben, mit dem Sauerstoff der Luft zu reagieren, unter B. harziger Prodd.

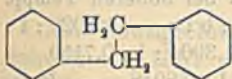
*Allyl- $\alpha$ -phenylnaphthylcarbinol*,  $C_{20}H_{18}O$ , aus  $\alpha$ -Phenylnaphthylketon u. Bromäthyl mit Mg in äth. Lsg.; F.  $65-67^\circ$ , Krystalle aus Lg. — *Bromid*,  $C_{20}H_{18}OBr_2$ , aus dem Carbinol mit Brom in  $CS_2$ -Lsg., leicht zersetzliche M. — *Allyl- $\alpha$ -phenylnaphthylcarbinol* gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ -Lsg.:  *$\alpha$ -Naphthoesäure*. —  $AgC_{11}H_7O_2$ .

Analog den obigen Verss. wurde auch das *Allyl- $\alpha$ -phenylnaphthylcarbinol* mit gasförmiger  $HCl$  in das Chlorid übergeführt (leicht zersetzliches Prod.), und dieses mit Pyridin auf  $150^\circ$   $1\frac{1}{2}$  Stdn. lang erwärmt; das entstehende  *$\alpha$ -1-Phenylnaphthyl-1,3-butadien*,  $C_{10}H_{16}O$ , ist jedoch nicht ganz einheitlich, da es sich scheinbar an der Luft sehr schnell oxydiert. — Durch Oxydation von *Allylcyclohexanol* mit  $KMnO_4$  entstehen folgende Verb., je nach den Versuchsbedingungen: *1-Cyclohexanolpropan-2,3-diol*, *Cyclohexanolessigsäure*, F.  $62-64^\circ$  (?), u. *Adipinsäure*, F.  $148,5$  bis  $150^\circ$ . — *1-Allyl-3,5-dimethylcyclohexanol* gibt bei der Oxydation *2,5-Dimethylcyclohexanolpropan-2,3-diol*,  $C_{11}H_{20}O_3$  (VI.), F.  $125-126^\circ$ , Tafeln aus absol. Ä. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 13—38. 24/2. 1914. [15/9. 1913.] Kiew. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Henry E. Armstrong, R. T. Colgate und E. H. Rodd, *Morphologische Untersuchungen an Benzolderivaten. V. Die Beziehung zwischen Krystallform und molekularer Struktur: Bestätigung der Barlow-Popeschen Annahme des „Valenzvolumens“*. (IV. vgl. E. H. RODD, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 292; C. 1913. II. 1741.) Die vorhergehenden systematischen Unterss. beschäftigten sich mit der Best. des morphologischen Charakters einer größeren Anzahl von *Benzolderivaten*, um Beziehungen zwischen der Änderung der *Krystallform* und der *molekularen Konfiguration* aufzufinden. Es wurden vor allem Verb. vom Typus  $C_6H_3R_1R_2SO_2X$  untersucht, wo  $R_1$ ,  $R_2$  und  $X$  entweder Chlor oder Brom ist. Auf diese u. ähnliche organische Verb. wird nun die *Theorie von Barlow und Pope* anzuwenden gesucht. Nach dieser Theorie sind die Atome in den Molekülen möglichst dicht gepackt, und die Moleküle wiederum lagern sich möglichst dicht zusammen und bilden so die Krystalle. Außerdem haben BARLOW und POPE die Annahme entwickelt, daß der Einfluß der Atome sich in Wirkungssphären äußert, deren Volumen der Valenz der Atome proportional ist, und daß das auf eine Valenz bezogene Volumen, das *Valenzvolumen*, in allen Fällen konstant ist. Ein Fortschritt in der Erörterung krystallographischer Daten besteht bei BARLOW und POPE darin, daß sie an Stelle der Achsenverhältnisse die *Äquivalenzparameter* einführen. Durch die Äquivalenzparameter  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , und das Valenzvolumen  $W$  sind die Dimensionen des Raumes bestimmt, in dem die Krystalleinheiten dicht gepackt untergebracht werden



können. Die Äquivalenzparameter des orthorhombischen Benzols sind  $x : y : z = 3,101 : 3,480 : 2,780$ . Es werden dann die Äquivalenzparameter für eine größere Anzahl von Benzolderivaten besprochen, ferner der Einfluß einfacher Radikale vom gleichen Valenzvolumen wie Wasserstoff auf die Krystallform und der Einfluß des Radikals  $\text{SO}_2\text{Cl}$  auf den  $x$ -Parameter. Weiterhin wird die Wrkg. von mehreren Radikalen gleichen Valenzvolumens (7),  $\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CN}$ , auf den  $x$ -Parameter untersucht. Diese Darlegungen werden durch photographische Wiedergabe von Atom- und Molekülmodellen und durch graphische Zeichnungen erläutert. Aus alledem wird der Schluß gezogen, daß die Annahme von BARLOW und POPE von der nahen Beziehung zwischen Krystallform und molekularer Struktur zutrifft, und daß sich ihre Schlüsse am Benzol und seinen Derivaten bestätigen lassen. Auf Grund dieser Erwägungen wird für das Benzol eine neue Konstitutionsformel aufgestellt, bei der je drei C-Atome in einer Ebene liegen. Die vierten Valenzen jedes C-Atoms erstrecken sich senkrecht zu dieser Ebene und parallel zueinander zu je dreien nach verschiedenen Richtungen. Jeder dieser Valenzen wird durch eine korrespondierende Valenz der anderen Ebene das Gleichgewicht gehalten. Im Anschluß hieran ergibt sich für das Dibenzyl die nebenstehende Formel, durch welche ausgedrückt wird, daß die beiden mittleren C-Atome in verschiedenen Ebenen liegen.



Formel, durch welche ausgedrückt wird, daß die beiden mittleren C-Atome in verschiedenen Ebenen liegen.

*Dijodbenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{J} : \text{J} = 1 : 2 : 5$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,851 : 1 : 0,673$ ,  $\beta = 95^\circ 46'$ . — *Dichlorbenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,8342 : 1 : 0,5700$ ,  $\beta = 97^\circ 14,5'$ . — *Chlorbrombenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Br} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,8352 : 1 : 0,5630$ ,  $\beta = 97^\circ 27'$ . — *Bromchlorbenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Cl} : \text{Br} = 1 : 2 : 4$ ), orthorhombisch,  $a : b : c = 0,8182 : 1 : 0,5750$ . — *Dibrombenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 2 : 4$ ), orthorhombisch,  $a : b : c = 0,8134 : 1 : 0,5685$ . — *Dibrombenzolsulfofobromid* ( $\text{SO}_2\text{Br} : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 2 : 4$ ), orthorhombisch,  $a : b : c = 0,7997 : 1 : 0,5627$ . — *Dichlorbenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 3 : 4$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,6330 : 1 : 1,1540$ ,  $\beta = 105^\circ 1'$ . — *Bromchlorbenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Br} : \text{Cl} = 1 : 3 : 4$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,600 : 1 : 1,1390$ ,  $\beta = 106^\circ 9'$ . — *Bromchlorbenzolsulfofobromid* ( $\text{SO}_2\text{Br} : \text{Br} : \text{Cl} = 1 : 3 : 4$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,6012 : 1 : 1,1410$ ,  $\beta = 105^\circ 29'$ . — *Bromchlorbenzolsulfofobromid* ( $\text{SO}_2\text{Br} : \text{Br} : \text{Cl} = 1 : 3 : 4$ , zweite Form), monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,2931 : 1 : 0,5855$ ,  $\beta = 77^\circ 30'$ . — *Dibrombenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 3 : 4$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,2823 : 1 : 0,5762$ ,  $\beta = 76^\circ 0'$ . — *Jodchlorbenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{J} : \text{Cl} = 1 : 3 : 4$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,1764 : 1 : 1,0294$ ,  $\beta = 85^\circ 29'$ . — Zweite Form: monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,5964 : 1 : 0,5823$ ,  $\beta = 85^\circ 21'$ . — *Dijodbenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{J} : \text{J} = 1 : 3 : 4$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,5968 : 1 : 0,5832$ ,  $\beta = 85^\circ 42'$ .

*Dibrombenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 2 : 6$ ), monosymmetrisch,  $a : b : c = 2,1688 : 1 : 1,9006$ ,  $\beta = 78^\circ 19'$ . — *Dichlorbenzolsulfofobromid* ( $\text{SO}_2\text{Br} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4$ ), triklin,  $a : b : c = 0,58416 : 1 : 0,79742$ ,  $\alpha = 85^\circ 27'$ ,  $\beta = 89^\circ 33'$ ,  $\gamma = 54^\circ 32'$ . — *Bromchlorbenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Br} : \text{Cl} = 1 : 3 : 5$ ), monosymmetrisch (pseudokubisch),  $a : b : c = 1,3522 : 1 : 2,01367$ ,  $\beta = 89^\circ 8,5'$ . — *Dibrombenzolsulfochlorid* ( $\text{SO}_2\text{Cl} : \text{Br} : \text{Br} = 1 : 3 : 5$ ), monosymmetrisch (pseudokubisch),  $a : b : c = 1,0696 : 1 : 0,4951$ ,  $\beta = 90^\circ 57'$ . — *Toluolparasulfochlorid*, triklin,  $a : b : c = 0,7669 : 1 : 1,1251$ ,  $\alpha = 96^\circ 44'$ ,  $\beta = 116^\circ 44'$ ,  $\gamma = 84^\circ 28'$ . — *Benzolorthodisulfochlorid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,5066 : 1 : 0,9061$ ,  $\beta = 90^\circ 6'$ . — *Benzolmetadisulfochlorid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,854 : 1 : 0,586$ ,  $\beta = 86^\circ 5'$ . — *Metanitrobenzolsulfochlorid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,1989 : 1 : 0,4269$ ,  $\beta = 89^\circ 23'$ . — *Benzolmetadisulfonamid*, orthorhombisch,  $a : b : c = 2,5086 : 1 :$

0,9787. — *Benzolparadisulfochlorid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,2261 : 1 : 0,6242$ ,  $\beta = 105^\circ 35'$ . — *Benzolparadisulfofobromid*, orthorhombisch,  $a : b : c = 2,5084 : 1 : 1,0890$ . — *Benzolsulfanilid*, tetragonal,  $a : c = 1 : 2,4324$ . — *Benzolsulfoorthotoluidid*, orthorhombisch,  $a : b : c = 0,7780 : 1 : 0,5910$ . — *Benzolsulfofoparatoluidid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,5028 : 1 : 1,8269$ ,  $\beta = 96^\circ 3'$ . — *Toluolparasulfanilid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,5424 : 1 : 0,8980$ ,  $\beta = 99^\circ 11'$ . — *Benzolsulfometaxylylidid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,7357 : 1 : 1,3484$ ,  $\beta = 97^\circ 25'$ . — *Benzolsulfoparaxylylidid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,7644 : 1 : 1,2344$ ,  $\beta = 101^\circ 56'$ . — *Toluolparasulfoorthotoluidid*, orthorhombisch,  $a : b : c = 0,7725 : 1 : 0,9404$ . — *Toluolparasulfofoparatoluidid*, anorthisch,  $a : b : c = 1,0525 : 1 : 0,9830$ ,  $\alpha = 74^\circ 52'$ ,  $\beta = 77^\circ 3'$ ,  $\gamma = 88^\circ 25'$ . — *Benzolsulfomethylanilid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 2,6940 : 1 : 1,9302$ ,  $\beta = 100^\circ 15'$ . — *Benzolmetadisulfoanilid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,497 : 1 : 0,772$ ,  $\beta = 86^\circ 24'$ . — *Benzolparadisulfanilid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,4645 : 1 : 0,1935$ ,  $\beta = 93^\circ 41,5'$ . — *Propionanilid*, orthorhombisch,  $a : b : c = 1,0428 : 1 : 2,1655$ . — *Butyranilid*, tetragonal und bei höheren Temp. orthorhombisch. — *Parabromformanilid*, orthorhombisch,  $a : b : c = 1,1028 : 1 : 1,4100$ . — *Parabromacetanilid*, orthorhombisch,  $a : b : c = 1,3904 : 1 : 0,7159$ . — *Parabrompropionanilid*, orthorhombisch,  $a : b : c = 0,4465 : 1 : 0,8948$ . — *Parabrommethylacetanilid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,5546 : 1 : 0,9719$ ,  $\beta = 109^\circ 53'$ . — *2,4-Chlorbromacetanilid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,8144 : 1 : 0,6722$ ,  $\beta = 76^\circ 55'$ . — *2,4-Bromchloracetanilid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 0,8214 : 1 : 0,7074$ ,  $\beta = 77^\circ 46'$ . — *Parachloracetanilid*, orthorhombisch-hemimorph,  $a : b : c = 1,3263 : 1 : 0,6804$ . — *Parabrommethylacetanilid*, monosymmetrisch,  $a : b : c = 1,4063 : 1 : 1,5686$ ,  $\beta = 95^\circ 35'$ . (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 90. 111—73. 28/4. [22/1.—26/2.\*])

MEYER.

L. Benda, *Über die Reduktion der 3,5-Dinitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure*. 3,4,5-Triaminophenyl-1-arsinsäure,  $C_6H_{10}O_3N_3As$ , B. aus 92,4 g 3,5-Dinitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 53; C. 1912. I. 801) in 1400 ccm W. und 200 ccm 10-n. NaOH bei gewöhnlicher Temp. mit 3050 ccm einer salzsauren Eisenchlorürlsg. (aus 1050 ccm einer Eisenchlorürlsg. von 19,6% vol. Fe mit 2000 ccm W.) und Hineinfiltrieren in überschüssige  $H_2SO_4$  (1 Gew.-Tl.  $H_2SO_4$  von 66° Bé. : 1 Tl. W.); fast farblose Nadelchen, aus 150 Tln. sd. W., oder aus h. W. + 1-n. HCl + 1-n. Lauge; enthält 1 Mol. Krystallwasser; swl. in k. W., etwas leichter in sd. W.; in A. auch in der Hitze kaum l.; sl. in verd. Mineralsäuren, Ätzalkalien, Alkalicarbonaten, wl. in der Kälte in Natriumacetatlg., in der Wärme ll., ebenso in 50%ig. Essigsäure. Die salzsaure Lsg. gibt mit Nitrit eine gelbliche Diazoverb., die mit Resorcin orange, mit R-Salz leuchtend blautschiebig-rot kuppelt. Die alkal. Lsg. gibt mit Ferricyankalium, sowie mit Natriumhypochlorit rote, unbeständige Färbungen. Die ammoniakalische Lsg. reduziert  $AgNO_3$  langsam. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich auf Zusatz eines Tropfens  $HNO_3$  braun; diese Färbung schlägt rasch über Olivgrün nach Reinblau um; zers. sich bei 170—175° unter Schwarzfärbung; läßt sich leicht in das Hexaminoarsenobenzol überführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1316—18. 25/4. [6/4.] Mainkur. Lab. von L. CASSELLA & Co.)

BUSCH.

Cousin und Volmar, *Über die Salicylsäurenitrile*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences S. 1750.) Nachzutragen ist folgendes. *Trioxytriphenylglyoxalin*. Chlorhydrat,  $C_{21}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl + H_2O$ , schwärzt sich auf dem MAQUENNESchen Block bei 155° unter geringer Gasentw., erstarrt dann wieder u. zers. sich völlig bei 220°. Gibt mit den Alkaloidreagenzien Ndd. Das wasserfreie Chlorhydrat,  $C_{21}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$ , schm. auf dem MAQUENNESchen Block bei 217—220° unter Zers.; es ist in k. W. kaum u. kolloidal l. Das Chlorplatinat enthält anscheinend 1 Mol.

Krystallwasser. Das Pikrat schm. auf dem Hg-Bade bei 231°, auf dem MAQUENNEschen Block bei 226—228°. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 374—83. 16/4.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 414—21. 5/5.) DÜSTERBEHN.

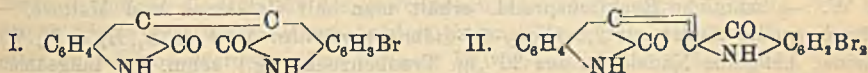
Ph. de Vilmorin und F. Levallois, *Über das ätherische Öl von Lophanthus Rugosus*. Die in Ostasien einheimische Pflanze liefert bei der Wasserdampfdest. in der Regel über 1,5% eines ambrafarbenen, dicklichen, bei -15° nicht krystallisierenden äth. Öles.  $D_{20}^{15} \cdot 0,962-0,967$ ,  $[\alpha]_D = +4^{\circ}89'$  bis  $+6^{\circ}19'$ , l. in allen Verhältnissen in 95%ig. A., l. in etwa 1,2 Tln. 90%ig. A., in 4,5 Tln. 85%ig. A., in 23 Tln. 70%ig. A., reagiert neutral, enthält keine freien Phenole u. ist nahezu frei von Aldehyd. VZ. höchstens 3,7, nach der Acetylierung 7,4. Der Hauptbestandteil ist *Methylchavicol*; daneben enthält das Öl etwas Esdragol u. d-Limonen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 342—45. 5/4. Verrières-le-Buisson. Lab. von VILMORIN, ANDRIEUX & Co.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Biochemische Synthese des Glykol-β-monoglucosids mit Hilfe von Emulsin*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences S. 1662.) Nachzutragen ist folgendes. F. des Glucosids 104° (korr.) in geschlossener Capillare. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 383—88. 16/4.) DÜSTERBEHN.

A. Tschitschibabin und S. Jelgasin, *Zur Frage der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Äthern und von Kohlenwasserstoffen*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 39—41. — C. 1914. I. 669.) FRÖHLICH.

M. Tschilikin, *Benzyllderivate des Anthrachinons*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1055—58. 25/4. [6/3.]. — C. 1914. I. 1508.) SCHMIDT.

A. Wahl und P. Bagard, *Synthesen in der Gruppe der Indigoide. I. Derivate des Isoindigotins und Indirubins*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1913. II. 53.) Nachzutragen ist folgendes. *Monobromisoindigotin (Monobrom-5-bisindol-3,3-indigo)*,  $C_{16}H_{10}O_2N_2Br$  (I.), aus Oxindol u. Bromisatin in Eg.-Lsg. unter



Zusatz von einem Tropfen HCl, braune Krystalle aus Benzoesäureäthylester, ist dem nicht substituierten Isoindigotin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich und unterscheidet sich von diesem durch seine größere Löslichkeit. — *Dibromisoindigotin (Dibrom-5,7-bisindol-3,3-indigo)*,  $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ , aus Oxindol u. Dibromisatin. — *Methylisoindigotin (Methyl-5-bisindol-3,3-indigo)*,  $C_{17}H_{12}O_2N_2$ , aus Oxindol u. Methylisatin. — *Nitroisoindigotin (Nitro-5-bisindol-3,3-indigo)*,  $C_{16}H_9O_2N_3$ , aus Oxindol u. Nitroisatin. Diese Substitutionsprodd. des Isoindigotins besitzen eine Färbung, welche derjenigen des Isoindigotins sehr ähnlich ist; die Lsgg. sind rotbraun, in dünner Schicht orangegelb gefärbt.

*Dibromindirubin (Dibrom-5,7-indol-2-indol-3-indigo)*,  $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$  (II.), aus Oxindol und Dibromisatinchlorid in sd. Benzollsg., Krystalle aus Benzoesäureäthylester. — *Nitroindirubin (Nitro-5-indol-2-indol-3-indigo)*,  $C_{16}H_9O_2N_3$ , aus Oxindol u. Nitroisatinchlorid. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 329—36. 5/4.) DÜSTERB.

A. Wahl und P. Bagard, *Synthese in der Gruppe der Indigoide. II. Neue Synthesen des Thioindigoscharlachs und Indirubins*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 336—42. 5/4. — C. 1913. I. 1606.) DÜSTERBEHN.



den: a) die Klebefähigkeit nach DALÉN (Mitt. K. Techn. Vers.-Anst. Berlin 12. 149), b) der Feuchtigkeitsgehalt durch 4stdg. Erhitzen einer guten Durchschnittsprobe auf 105°, c) der Aschengehalt durch Veraschen des Rückstandes von b, d) die Acidität durch Titration einer Lsg. von bekanntem Gummigehalt mit  $\frac{1}{100}$ -n. KOH. (Acidität = Milligramme KOH auf 1 g Gummi.)

Nach den Ergebnissen der Prüfungen dürfte Mikuadagummi dem echten Cordofangummi nicht nachstehen, Ilula- u. Musanagummi sind ebenfalls recht brauchbare Prodd., Mituvangoiegummi ist tragantbähnlich und könnte event. zur Papierleimung Verwendung finden, das Gummi aus Bismarckburg dürfte als billiges Klebgummi benutzt werden können, während die Probe aus Iringa wertlos zu sein scheint. Die Begutachtung bezieht sich nur auf einwandfrei gesammelte Proben. (Der Pflanze 9. 485—93. Kaiserl. B. L. Inst. Amani.) ALEXANDER.

Th. Marx, *Über die Koagulation des Milchsaftes von Manihot Glaziovii*. Vf. beabsichtigt die für die Koagulation des Milchsaftes von Manihot Glaziovii nach der Lewamethode in Betracht kommenden Reagenzien systematisch auszuprobieren, um den Einfluß des Koagulanz auf die Qualität des Kautschuks zu ermitteln. In der vorliegenden Abhandlung wird über Verss. mit Magnesiumsulfat u. mit Chlorcalcium berichtet. Das neuerdings (Gummi-Zeitung 27. 1532) von der Kautschukzentralstelle für die Kolonien empfohlene Magnesiumsulfat erwies sich als gänzlich unbrauchbar. Die Verss. mit Chlorcalcium ergaben, daß bei den zurzeit gebräuchlichen Gemischen aus Chlorcalcium u. Essigsäure durch Anwendung verdünnter Lsgg. an den Gesteuerungskosten gespart werden kann. Die Konz. der Lsgg. muß den örtlichen Verhältnissen der Pflanzungen angepaßt werden. Lsgg., die neben 0,5—1%  $\text{CaCl}_2$  die gleiche Menge Essigsäure enthielten, erwiesen sich als brauchbar. Durch den Zusatz von roher Carbonsäure zur Chlorcalciumlg. kann die erforderliche Menge  $\text{CaCl}_2$  vermindert werden. Da aber rohe Carbonsäure bedeutend teurer ist, empfiehlt es sich, so lange reines  $\text{CaCl}_2$  zu verwenden, bis nachgewiesen wird, daß die Qualität des Kautschuks durch den Carbonsäurezusatz dem Mehraufwand entsprechend verbessert wird. Der in vielen Plantagen noch übliche Zusatz von Mwengeresaft u. von zu Muß gekochten Früchten u. Pflanzenteilen beeinflußt die Qualität des gewonnenen Kautschuks sehr ungünstig. Der auf solche Weise gesammelte Kautschuk ist gegen Wärme sehr empfindlich und neigt stark zum Klebrigwerden. (Der Pflanze 10. 149—56. März. [Dez. 1913.] Kaiserl. B. L. Inst. Amani.) ALEXANDER.

Newton W. Barritt, *Über die Koagulation des Latex von Hevea brasiliensis und deren Beziehungen zur Festigkeit des Kautschuks*. Vf. berichtet über Verss. zur Koagulation von frischem Hevealatex in Lsgg. mit wechselndem Gehalt an SS. u. Salzen. Die angewandten Salzkonzentrationen schwankten zwischen  $\frac{1}{100}$ -n. u.  $\frac{1}{2}$ -n., die Säurekonzentrationen zwischen  $\frac{1}{600}$ -n. u. 2-n. Die Ergebnisse dieser Verss. zeigen, daß die physikalischen Eigenschaften des Hevealatex von der Konzentration der SS. und Salze im Serum zur Zeit der Koagulation abhängig sind. Die Unterschiede der Qualität des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Kautschuks, insbesondere die Unterschiede zwischen Fine Hard Para u. Plantagenkautschuks sind nach Ansicht des Vfs. auf diesen Umstand zurückzuführen. Die Richtigkeit dieser Auffassung soll durch technische Vulkanisationsverss. geprüft werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 289—93. 14/3.) ALEXANDER.

R. Klein und E. Reinan, *Kohlensäure und Pflanzen*. Es werden zuerst die Hauptgründe angeführt, warum größere Verss. der Anwendung von Kohlensäure

auf Pflanzenkulturen bisher unterblieben sind. — Bei exakten landwirtschaftlichen Düngungsverss. hat sich gezeigt, daß die dem Boden zugeführten Nährstoffmengen nicht voll, sondern nur etwa bis zu 60% in der Asche wiedergefunden werden, daß also die Düngemittel bisher unter keinen Umständen zur vollen Ausnutzung gelangen. Selbst bei einem Überfluß an vorhandenen l. Nährstoffen im Boden gehen nicht mehr in den Pflanzenkörper über. Es erscheint den Vff. nun nicht unwahrscheinlich, daß bei der intensiven modernen Bodenbewirtschaftung unter vermehrter Verwendung künstlicher Düngemittel ein örtlicher Mangel an Kohlensäure vorhanden ist, so daß also die Kohlensäure sich im Minimum befindet. Durch Verss. an Blattpflanzen im Treibhaus haben die Vff. feststellen können, daß die *Avidität der Pflanzen* gegenüber einem geringen *Mehr von Kohlensäure* in der sie umgebenden Luft so bedeutend ist, daß die Annahme gerechtfertigt ist, die Pflanzen können die dem Kulturboden langsam sich entbindende  $\text{CO}_2$  zum größten Teile verwerten. Bei diesen Verss. zeigte sich, daß in einem Treibhause sogar zeitweise nur  $\frac{1}{4}$  des normalen  $\text{CO}_2$ -Gehaltes der Luft (0,3%) möglich ist. Etwas ähnliches tritt auch im Freien ein. Wiederholt zeigte sich, daß die Luft in der Nähe des Versuchsterrains, einer großen rings von Rüben- und Kohlfeldern umgebenen Baumschule und Blumenzuchterei, nur 0,03%  $\text{CO}_2$ , also  $\frac{1}{10}$  der Norm enthielt. Diese Feststellung erhärtete die von den Vff. bereits früher gefaßte, u. inzwischen auch von HUGO FISCHER vertretene Meinung, daß man ebenso gut, wie man zurzeit mit allem Möglichen die Pflanzen dünge, auch *mit Kohlensäure düngen* könne. Die Folge der großen Avidität der Pflanzen gegenüber der Kohlensäure sehen die Vff. darin, daß die Pflanzen, sonst mit allem Nötigen zu ihrem Wachstume versehen, nur eines Faktors ermangeln, um sich voll zu entfalten, nämlich der Kohlensäure. Durch Treibhausverss. mit *Aspidistra*, *Philodendron*, *Nephrolepis*, *Pteris* u. *Begonia* ergibt sich bei Zufuhr von Kohlensäure ein meist und dauernd um das Doppelte gesteigertes Wachstum. Die  $\text{CO}_2$ -Pflanzen hielten sich auch später, als sie nicht mehr unter  $\text{CO}_2$ -Düngung standen, sehr gut. Bei rasch hintereinander wiederholter Begasung läßt der Kohlensäureappetit der Pflanzen nach. Ein starker Einfluß durch Abblendung der Sonne konnte nicht nachgewiesen werden.

Durch die Versuchsanordnung der Vff. kann man mittels einer leicht auszuführenden gasanalytischen Methode jeglichen Vers. mit mineralischer Bodendüngung in jedem Moment überwachen. Denn schließlich wird jeder positive oder negative *Düngungsvers.* wegen des hohen Prozentgehaltes kohlenstoffhaltiger Konstituenten der Pflanzen in dem Mehr- oder Minderverbrauch an  $\text{CO}_2$  seinen stärksten Ausschlag finden.

Das intensive Bestreben der Pflanzen, sich der Kohlensäure zu bemächtigen, läßt es nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, daß man auch im Freien — billige Quellen für Kohlensäure vorausgesetzt — *praktisch mit Kohlensäure wird düngen können*. Ein Weg hierzu bietet sich in dem (vielleicht zufälligen) Zusammentreffen zweier Naturkonstanten. Die Pflanze setzt bei der B. von 2 g Trockensubstanz etwa 1000 Tle. W. durch, während dazu etwa 3,2 g  $\text{CO}_2$  nötig sind. Nun lösen 1000 Tle. W. etwa 2 g  $\text{CO}_2$  bei mittlerer Temp. Löst man daher im W., welches man zum Sprengen oder Gießen der Pflanzen verwendet, gerade bis zur Sättigung  $\text{CO}_2$  auf, so kann man ihnen dadurch schon  $\frac{2}{3}$  der bei ihrem Wachstum erforderlichen Kohlensäure zuführen. Da man bei künstlicher Irrigation von Kulturen nicht nur das unbedingt erforderliche Konstitutionswasser, sondern gewöhnlich das Mehrfache davon wegen Verdunstung und Versickerung zuführt, so kann man mittels des Irrigationswassers allein den Pflanzen die an sich hinreichenden Mengen  $\text{CO}_2$  zuführen. Der Verlust durch Dissipation dürfte nicht allzugroß sein.

Die große Wertschätzung, deren sich die organischen Düngemittel, wie Stall-

mist und Kompost namentlich in der Gärtnerei erfreuen, verdanken sie zu allermeist der kontinuierlichen  $\text{CO}_2$ -Entw. (Chem.-Ztg. 38. 545—47. 28/4.) BLOCH.

W. Frieboes, *Über eine bisher unbekannte Substanz im Blutserum des Menschen und einiger Tiere*. Im Serum des Menschen (auch im Nabelschnurblut) und einer Anzahl von Tieren (Pferd, Rind, Hund, Kaninchen, Fisch) läßt sich eine weder durch verd. SS., noch durch hochprozentige Kalilauge zerstörbare, koktostabile, hämolytische Substanz regelmäßig nachweisen. Durch Anlagerung oder chemische Bindung von Cholesterin verliert sie gleich Saponin oder Kobragift ihre hämolytische Kraft. — Auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften ist sie den sauren Saponinen sehr ähnlich, denn sie ist: 1. enorm schäumend, 2. kolloid, nicht dialysierbar, 3. paraffinbenetzend, 4. fettemulgierend, 5. durch SS. fällbar, in Alkalien wieder l., 6. ausfällbar, 7. Goldchlorid reduzierend, 8. mit NESSLERS Reagens positiv reagierend, 9. l. in Methylalkohol, unl. in Ä., 10. durch neutrales Blei fällbar, 11. sie wird durch Cholesterin entgiftet, 12. wird sie durch Brom und Baryt in ihrer Wrkg. geschwächt, 13. wirkt sie hämolytisch, 14. wirkt sie betäubend auf Fische. — Unter diesen Umständen ist man berechtigt, diese Substanz vorläufig als „*Saponoid* (d. h. als saponinähnliche Substanz) *des Blutserums*“ zu bezeichnen. Ganz dasselbe gilt ja auch vom Schlangengift. (Dtsch. med. Wochenschr. 1914. Nr. 12. 7 Seiten Sep. vom Vf., Univ.-Hautklinik u. Inst. f. Pharmakol. u. Physiol. Chemie Univ. Rostock.) BLOCH.

V. Schlaepfer, *Beiträge zur Photoaktivität des Blutes*. Das Blut von pigmentierten und albinotischen Kaninchen kann in längerer oder kürzerer Zeit, 16 bis 30 Stunden, auf einer empfindlichen photographischen Platte das Bild einer dazwischengeschalteten Schablone erzeugen. Diese Wrkg. ist den roten Blutkörperchen eigen u. ist deutlicher bei oxyhämoglobinreichen Blutkörperchen. Sie wird stärker in  $\text{O}_2$ -, schwächer in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre. Fäulnis führt zur völligen Vernichtung. Diese eigenartige Wrkg. des Blutes beruht sehr wahrscheinlich nicht auf Emission von Lichtstrahlen, ist keine Photoaktivität, sondern beruht wahrscheinlich auf der *B. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dämpfen*. (Ztschr. f. Biologie 63. 521—30. 25/4. [4/2.] Basel. Mediz. Universitätsklinik.) RONA.

Bernhard Schöndorff und Kurt Wachholder, *Über den Glykogenstoffwechsel der Fische. I. Der Glykogengehalt von Süßwasserfischen*. Süßwasserfische enthalten erhebliche Mengen von Glykogen. Der hohe Glykogengehalt der Leber zeigt, daß auch die Leber der Fische die Rolle des Aufspeicherungsorgans im Kohlenhydratstoffwechsel der Fische spielt. Der Glykogengehalt schwankt von 2,5—12,94% bei den untersuchten Fischen. Der Einfluß des Hungers auf den Glykogengehalt der Leber ist abhängig von der Beweglichkeit der betreffenden Fischart. Die im Winter trägen Tiere, wie Karpfen, Schleie, Barbe, die sich im Schlamm verkriechen, zeigen keine deutliche Abnahme ihres Glykogenvorrates. Ein lebhaftes Tier, wie der Hecht, zeigt in dem Glykogengehalt der Leber ein deutliches Heruntergehen nach mehrtägigem Hungern. Die Analyse einiger asphyktischer Tiere spricht dafür, daß der Glykogengehalt bei erstickten Tieren schnell abnimmt. Die postmortale Abnahme des Glykogens der Fische zeigen die Verss. an Karpfen- u. Hechtmuskeln. Die Analysen von totem Lachs u. Kabeljau, deren Fleisch noch ganz frisch war, ergaben im Muskel kein Glykogen, während die Leber des Lachses noch 0,5% etwa 8 Tage nach dem Tode enthielt. — Der Glykogengehalt der Muskeln der Fische schwankt von 0 bis 0,68%. Der Eierstock enthält durchschnittlich ziemliche Mengen von Glykogen (0 bis 0,59%), der Hoden enthält davon meist nur Spuren (0,082% im Höchsthalle). Das Glykogen der Fische ist derselbe Stoff, wie das aus der Leber oder den Muskeln der Säugetiere

isolierte Glykogen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 157. 147—164. 30/4. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

J. W. Golowinski, *Zur Frage der Cholinwirkung auf das Froschherz*. Die Verss. ergaben, daß das Cholin die Herztätigkeit der Frösche verlangsamt. Wie das Muscarin wirkt es erregend auf die Hemmungsapparate unmittelbar am Herzen, ohne es zum Stillstand in der Diastole zu bringen. Die quergestreifte Muskulatur u. die motorischen Nerven bleiben vom Cholin unberührt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 157. 136—46. 21/4. Moskau. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Otto Meyerhof, *Über Hemmung von Fermentreaktionen durch indifferente Narkotica*. Die Rohrzuckerinversion durch Invertase wird von den indifferenten Narkotica nach dem gleichen „Gesetz der homologen Reihe“ reversibel gehemmt wie die Atmung; doch bestehen große quantitative Unterschiede. Hinsichtlich der Progressivität besteht eine gewisse Analogie zu der Gärungshemmung im Hefepreßsaft. — Die Säureinversion des Rohrzuckers wird durch Narkotica nicht gehemmt, die Hemmungen betreffen also das Ferment selbst. Diese sind bei kleinen Rohrzuckerkonzentrationen bei der Mehrzahl der Stoffe größer als bei den höheren; durch Zusatz von Eiweiß oder durch weitere Reinigung der Invertase wird die Hemmungsgröße nicht verändert. — Invertase, die durch kolloidales Eisenhydroxyd ausgefällt ist, setzt bei Verteilung des Nd. in der Fl. Rohrzucker mit derselben Geschwindigkeit um wie die kolloid gelöste, wobei die Hälfte bis ein Viertel der Invertase in adsorbierter Form wirksam ist, und der übrige Teil durch den Rohrzucker wieder in Lsg. gedrängt wird. Die Verteilung der ausgefällten Invertase zwischen Lsg. und Nd. wird durch Narkotica nicht verschoben. Die Hemmungen teilweise adsorbierter Invertase entsprechen im allgemeinen denen der kolloid gel., bei einigen Stoffen, besonders den höchststehenden Gliedern der Reihe, findet eine wenig ausgesprochene Zunahme statt. Als Hauptabweichungen gegen die Atmungshemmung ergeben sich die bedeutend höheren absoluten Konzentrationen, die kleineren relativen Unterschiede der einzelnen Stoffe der Reihe, die an eine Adsorptionskurve erinnernde Hemmungskurve verschiedener Konzentrationen.

Ferner untersuchte Vf., ob der *Dispersitätsgrad (speziell der osmotische Druck) von Eiweißlsgg. durch Zusatz von Narkotica in atmungshemmenden Dosen beeinflusst wird*. Dies ist nicht der Fall. Außerdem wird gezeigt, daß gleiche Konzentrationen von Urethanen die Atmung lebender unbefruchteter Eier weniger hemmen als die befruchteter. Da diese Stoffe zugleich entwicklungsanregend wirken, ist dies kein Beweis für eine durch die Befruchtung veränderte Abhängigkeit der Atmungsfermente von den Strukturen, sondern erklärt sich wahrscheinlich durch den Entwicklungsanstoß. Dagegen wird die Sauerstoffatmung des Saftes der mit Sand zerriebenen oder in dest. W. durch Schütteln aufgelösten unbefruchteten Eier im Anfang erst von höheren Konzentrationen der Stoffe gehemmt; diese Hemmung ist dann aber stark progressiv. Setzt man die narkotische Substanz zu den lebenden Eiern vor dem Zerschütteln, so sind die Hemmungen von Anfang an stärker, aber weniger progressiv. Auf der anderen Seite wird die Sauerstoffatmung des Acetonpulvers erst durch noch erheblich höhere Konzentrationen gehemmt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 157. 251—306. 30/4. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ. und Neapel. Zoolog. Stat.) RONA.

Otto Meyerhof, *Über Hemmung der Wasserstoffsuperoxydzersehung des kolloidalen Platins durch indifferente Narkotica*. Vf. zeigt, daß die  $H_2O_2$ -Zers. des Platinsols durch indifferente Narkotica nach dem Gesetz der homologen Reihe gehemmt wird. Diese Hemmungen sind für nicht zu lange Zeiten zwar nicht vollständig, aber doch



zu einem erheblichen Teil reversibel. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 157. 307—25. 30/4. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Robert Benda, *Über Reizung des Skelettmuskels durch kochsalzarme Lösungen.* Das Ergebnis der Unterss. des Vf. ist das folgende. Jede stärkere Herabsetzung des Gehaltes der Durchströmungsfli. an Na-Ionen bewirkt, solange der Gehalt der Lsg. an Ca-Ionen die in der Normallsg. enthaltene Konzentration nicht wesentlich überschreitet, vorübergehend unregelmäßige Muskelzuckungen, unabhängig davon, ob die Lsg. isotonisch gemacht wird oder nicht. Wird unter den gleichen Umständen der Gehalt der Lsg. an  $\text{CaCl}_2$  beträchtlich über das normale Maß (d. h. der „Normallsg. = 0,01%“) erhöht, so werden diese Muskelzuckungen ganz unterdrückt. Variiert man den  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt der Lsg. vom Normalgehalt nach unten, so werden die durch Entziehung der Na-Ionen ausgelösten Muskelzuckungen unter sonst gleichen Umständen um so stärker, je weniger  $\text{CaCl}_2$  gleichzeitig in der Lsg. vorhanden ist. (Ztschr. f. Biologie 63. 531—39. 25/4. [15/2.] Prag. Deutsch. physiol. Inst.)

RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Neuberg und Joh. Kerb, *Über Gärungen in der 3-Kohlenstoffreihe.* Gegenüber v. LEBEDEW (S. 1596) betonen Vff., daß sie die „Gärung“ der Glycerinsäure, sowie auch der Gluconsäure mit verschiedenen Hefen zahlenmäßig längst beschrieben und auch für den enzymatischen Charakter der Rk. durch Verss. mit Acetondauerhefe Anhaltspunkte gewonnen hatten (vgl. die Arbeiten in Biochem. Ztschr. 31. u. 32.). Daß *Acetaldehyd* bei der Einw. von Trockenhefe auf Glycerinsäurelsg. gebildet wird, haben auch Vff., in Bestätigung der Angabe von v. LEBEDEW, durch Darst. des Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazons feststellen können. — Bezüglich der Bedeutung der Glycerinsäuregärung stimmen Vff. den Anschauungen v. LEBEDEWS nicht bei, da sie mit lebenden Reinzuchthefen keine regelmäßige Vergärung der *Glycerinsäure* beobachten konnten. Die Verss. mit lebenden Hefen zeigen sogar in einigen Fällen eine auffallende Hemmung der Selbstgärung durch freie Glycerinsäure. Da diese Erscheinung auch bei anderen zahlreichen Verss. in Eudiometern und SCHRÖTTERSchen Gärröhrchen beobachtet wurde, kann sie kaum zufällig sein. An Stelle der freien Glycerinsäure verwendete man ihr reines Ca-Salz und Borsaure.

Es wurde eine Reihe vergleichender Unterss. mit *Rohrzucker*, *Brenztraubensäure*, Glycerinsäure u. einer scheinbar indifferenten S., der Essigsäure, angestellt und Kontrollen mit Hefen u. W. vorgenommen. Auch diese Verss. zeigen (Tabellen im Original) eine Gärungsfähigkeit der Glycerinsäure mit frischen Hefen unter Bedingungen, bei denen Zucker oder Brenztraubensäure glatt vergoren werden. Demnach ist es schwer zu erklären, weshalb ein angeblich zwischen Zucker u. Brenztraubensäure stehendes Prod. sich als gärungsfähig unter den verschiedensten Verhältnissen erweist, unter denen die genannten, wirklich vergärbaren Substanzen mit großer Vehemenz umgesetzt werden. Außerdem sollte man zunächst erwarten, daß ein Zwischenprod. der n. Zuckergärung mindestens so schnell wie der Zucker selbst vergärt. Nach v. LEBEDEW selbst ist jedoch die Vergärung der Glycerinsäure bedeutend langsamer. Dagegen ist für die Brenztraubensäure die Vergärbarkeit mit einer theoretisch vorauszusehenden Schnelligkeit festgestellt.

Jedenfalls stellt die Gärung mit lebenden Hefezellen den normalen Vorgang dar. Mit der Angreifbarkeit der Glycerinsäure durch leblose Hefe scheint es eine besondere Bewandnis zu haben. Da insbesondere die Trockenhefe nach

v. LEBEDEW meist sehr reich an Glykogen ist, könnte man hier an eine Stimulierung der Selbstgärung denken. Wie Versuche mit Essigsäure zeigen, darf eine solche Einw. namentlich bei Trockenhefen nicht außer acht gelassen werden. — Infolge des Einflusses der Glycerinsäure auf die Selbstgärung gibt eine Ermittlung der  $\text{CO}_2$  kein richtiges Bild von dem Umfange der Glycerinsäuregärung. Der Vers. lehrt, daß die Abnahme der titrierbaren S. durch den Gärakt gering ist. Auch bei der Autodigestion von Trockenhefe und Macerationssaft können beträchtliche Mengen Acetaldehyd und wohl auch A. sich bilden. — Schließlich legen Vf. Verwahrung ein gegen den Anspruch v. LEBEDEWS, daß das eigentliche Gärungsproblem, soweit es in der Herleitung der Gruppe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$ — aus den Zuckerresten besteht, erst durch seine jüngste Arbeit gefördert worden sei. Ähnliche Betrachtungen haben Vf. seit Jahren angestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1308—15. 25/4. [8/4.]

JOST.

Hans Euler, *Über die Rolle des Glykogens bei der Gärung durch lebende Hefe*. II. Mitteilung. Es wurden weitere Verss. angestellt, ähnlich den vor kurzem (S. 1514) beschriebenen. Sie bestätigen die früheren Ergebnisse. Die Differenz  $A-C$  kann nicht von der B. von Glykogen herrühren, da dies Kohlenhydrat beim Auftreten der genannten Differenz nicht gebildet wird, sondern verschwindet. — Die Arbeit enthält ferner eine Polemik gegen HARDEN u. YOUNG, welche in ihrer Arbeit über die B. von Polysacchariden durch Hefepräparate (S. 1362) gewisse Feststellungen des Vf. falsch aufgefaßt haben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 355—66. 24/4. Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.)

HENLE.

Hartwig Franzen und F. Egger, *Beiträge zur Biochemie der Mikroorganismen*. IX. Mitteilung. *Über den Nährwert verschiedener Zuckerarten und Aminosäuren für Bacillus prodigiosus*. (Forts. von S. 691.) Es wurde der Einfluß verschiedener Zuckerarten und Aminosäuren auf die B. und Vergärung der Ameisensäure durch Bacillus prodigiosus untersucht. Die Standardnährslg. enthielt Asparagin, Glucose, K-Phosphat, Na-Carbonat, Mg-Sulfat, Ca-Chlorid u. Ferrosulfat; in dieser Nährslg. wurde die Glucose sukzessive durch Fructose, Rohrzucker, Galaktose, Lactose und Maltose und das Asparagin durch Glykokoll und Alanin ersetzt. Sämtliche Lsgg. enthielten außerdem Na-Formiat; die Verss. wurden bei  $27^\circ$  ausgeführt, und der Gehalt an Ameisensäure wurde nach Ablauf der Versuchszeit in der früher beschriebenen Weise bestimmt. Aus den Verss. mit den verschiedenen Zuckerarten geht hervor, daß Glucose am besten ausgenutzt wird; es folgen Fructose, Rohrzucker und Maltose; Galaktose und Lactose wurden nicht angegriffen. Von den drei untersuchten Aminosäuren war Asparagin die beste N-Quelle, es folgt Alanin u. sodann Glykokoll. (Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 311—54. 24/4. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

HENLE.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Meurer, *Über das Biorisatorverfahren und die Leipziger Enzymmilch*. Aus Anlaß der Ausführungen von LÖHNIS (S. 909) bespricht Vf. das Biorisatorverf. und hebt hervor, daß es nach seinen und auch von anderen gemachten Erfahrungen mit Sicherheit gestattet, alle Krankheitserreger abzutöten und je nach Wunsch Säurebildner zu erhalten. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 216—19. 15/4. Leipzig.)

RÜHLE.

Félicien Raynaud, *Über die Nutzbarmachung der Dattelpalme und ihrer Früchte in Südalger*. Vf. schildert die vielseitige Ausnutzung der Dattelpalme u.

ihrer Früchte in Südalgier u. beschreibt insbesondere 4 Prodd.: den Palmwein, die Dattelkonserve, den Dattelbranntwein und den Dattelhonig. — Der frische *Palmwein*, aus dem Saft des Baumes gewonnen, führt die Bezeichnung „*Lagmi*“, der unter Zusatz von Bäckerhefe nochmals vergorene Palmwein den Namen „*Kaïcham*“. In der folgenden Tabelle bedeutet I. *Lagmi*, einen Tag, II. *Lagmi*, 5 Tage nach der Ernte, III. *Kaïcham*.

	I.	II.	III.
Alkohol . . . . .	2 ccm	5 ccm	8 ccm
Extrakt bei 100° . . . . .	15 g	10 g	4 g
Extrakt im Vakuum . . . . .	18	12	5
Gesamacidität (aus H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	0,3	0,7	1
Fixe Acidität . . . . .	0,3	0,4	0,6
Flüchtige Acidität (Differenz) . . . . .	0	0,3	0,4
Reduzierender Zucker (Glucose) . . . . .	0,8	0,5	Spuren
Hydrolysierbarer Zucker (Saccharose) . . . . .	1,5	1,2	0,7
Mineralsubstanz . . . . .	0,6	0,6	0,6
Organische Substanz . . . . .	17	11	4
Wasser . . . . .	80 ccm	83 ccm	87 ccm

Ein im Jahre 1892 aus gärenden Datteln destillierter *Dattelbranntwein* von fruchtartigem Geruch und Geschmack, welcher sich durch langes Lagern in einem Eichenholzfaß braun gefärbt hatte, zeigte 47,5 Volum-% A., 3,5%<sub>00</sub> Extrakt und die D. 0,940. Die folgenden Werte sind in mg pro l ausgedrückt. Acidität: 1320, Aldehyde: 366, Furfurol: 4,1, Ester: 290, höhere Alkohole: 2740,6. Der Verunreinigungskoeffizient des A. war 0,9995. — Die durch längeres Kochen der Datteln mit W. gewonnene, „*Roub*“ genannte *Konserve*, eine braunrote, sirupöse Fl., D. 1,400 bis 1,420, von süßem, nachher etwas zusammenziehendem Geschmack, enthielt 3% Mineralstoffe, 50% Glucose, 20% Saccharose, 3% Pektine, 4% Tannin u. 20% W. — Der aus dem zuckerhaltigen Saft der „*Ghars*“-Datteln bestehende *Dattelhonig*, „*Assal*“ genannt, eine rotgelbe, sich in 2 Schichten trennende Fl. von aromatischem Geruch und süßem Geschmack, enthielt 36,10% Glucose, 31% Lävulose, 3,20% Pektine, 1,70% Mineralstoffe, 28% W. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 391—96. 16/4. 454—58. 1/5. Biskra.)

DÜSTERBEHN.

H. Becker, *Untersuchungen über den Säurerückgang in Äpfelwein des Jahrgangs 1912*. Zur Unters. dienten 8 Proben Äpfelmost oder Äpfelwein. Sie wurden entsprechend der früheren Arbeit (Ztschr. f. öffentl. Ch. 18. 325; C. 1912. II. 1486) zu verschiedenen Zeiten ihrer Entw. nach denselben Verf. wie früher untersucht. Weinsäure u. Citronensäure waren in keiner Probe vorhanden. Es ist auch diesmal bei allen Proben ein Säurerückgang eingetreten unter gleichzeitiger Abnahme der Äpfelsäure. Bei einigen Proben fand bis zum 8., bei anderen bis zum 10. Monat nach der Einkellerung eine Vermehrung der S. statt unter B. von Milchsäure während der Hauptgärung. Diese Milchsäure ist wahrscheinlich aus Zucker entstanden; es ist möglich, daß sie durch besondere Vorgänge wieder abgebaut wird. Der eigentliche Säurerückgang war sehr schleppend; er begann erst 9 Monate nach der Einkellerung und setzte sich auch nach erfolgtem Abstich noch fort. Durch den Säurerückgang tritt auch eine Abnahme des zuckerfreien Extrakts ein; zu berücksichtigen ist allerdings dabei, daß sich beim Eindampfen zur Extraktbest. ein Teil der Milchsäure verflüchtigen kann. Die Säureabnahme betrug unter Zugrundelegung der titrierten Gesamtsäure des Mostes abzüglich der freien S. des letzten Weines 0,094—0,248 g in 100 ccm. Die Ursache des langsamen Säurerückgangs liegt wahrscheinlich in der niedrigen Temp. des Gärtraumes. Viermaliges Auf-

rühren des Trubs nach der Hauptgärung in Zwischenräumen von 8 Tagen war ohne Einw. Das Schwefeln übte keinen hemmenden Einfluß aus. Der Gehalt an Bernsteinsäure in fertigem Apfelwein darf nicht für die Beurteilung des Gehaltes an Gärungsalkohol herangezogen werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 141—49. 30/4. [1/4.] Frankfurt a. M.)

RÜHLE.

## Agrikulturchemie.

O. Lemmermann und L. Fresenius, *Beitrag zur Frage der Ammoniakverdunstung aus Boden*. In einer früheren Arbeit (FÜHLINGS Landwirtschaftl. Ztg. 1912. 240) hatten Vf. den Einfluß verschiedener Salze auf die Verflüchtigung von Ammoniumcarbonat untersucht u. festgestellt, daß die Absorptionskraft des Bodens für  $\text{NH}_3$  durch die verschiedenen Salze in ganz verschiedener Weise beeinflußt wurde. Als besonders beachtenswertes Resultat ergab sich die Tatsache, daß die Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniums aus Boden durch Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  einmal verringert, ein anderes Mal gesteigert wurde, während bei manchen Böden der Kalkzusatz ohne jede Wrkg. blieb. In den jetzt vorliegenden Verss. an weiteren Böden wurde dieser letztgenannte Befund bestätigt. Die Absorption der Ammoniumsalze beruhte bei den zur Unters. herangezogenen Böden fast vollständig auf Basenaustausch der zeolithartigen Verb. des Bodens. Bei einzelnen Böden war die Größe der Ammoniumcarbonatgabe bestimmend für die Art der Beeinflussung des  $\text{CaCO}_3$  auf die Verdunstung des Ammoniumcarbonats; eine günstige Wrkg. des  $\text{CaCO}_3$  zeigte sich bei diesen Böden lediglich bei den höheren N-Gaben, während bei niedrigen N-Gaben der Kalkzusatz ungünstig wirkt. Auch die Menge des austauschbaren Kalis scheint von Einfluß auf die Wrkg. des Kalks bei Festlegung des  $\text{NH}_3$  zu sein. (Landw. Jahrb. 45. 127—54. 29/8. 1913. Berlin. Agrikult. chem. Versuchsstation, Inst. für Versuchswesen und Bakteriologie der Landw. Hochschule.)

KEMPE.

A. Mausberg, *Wie beeinflußt die Düngung die Beschaffenheit des Bodens und seine Eignung für bestimmte Kulturgewächse?* Diese Frage untersucht Vf. an der Hand von *Düngungsversuchen*, die sich auf einen längeren Zeitabschnitt erstreckten. Für den Einfluß der Düngung auf die Bodenbeschaffenheit ergab sich folgendes: Seit dem Jahre 1895 ungedüngt gebliebener Boden zeigte ungünstige Eigenschaften. — Fortgesetzte einseitige Chilesalpeter-Anwendung verminderte das Zustandekommen einer befriedigenden Bodengare. Die Basizität dieser Parzelle war gering, gleichwohl die Wrkg. des physiologisch-alkal. Düngers wahrnehmbar. Eine Verarmung an Kali trat ein. — Das schwefelsaure Ammonium wirkte nachteilig auf die Rk. und die Bakterientätigkeit des Bodens. — Die mit Kali gedüngte Parzelle stimmte bis auf den höheren Kaligehalt mit der Salpeterparzelle überein. — Einseitige Superphosphat-Anwendung ließ den Boden ziemlich unverändert. — Das 18 Jahre lang ausschließlich mit Ätzkalk gedüngte Beet besaß alle Merkmale der Gare. Nachteilig stand dem eine totale Verarmung von  $\text{K}_2\text{O}$  gegenüber. Das Magnesiabeet verhielt sich ebenso. — Die mineralischen Volldüngungspartzen besaßen mit Ausnahme der Volldüngung ohne Kalk sehr günstige Struktur- und bakterielle Eigenschaften.

Für den Einfluß der Düngung auf die Ertragsfähigkeit des Bodens zeigte sich folgendes: Winterroggen war wenig dankbar gegen reichere Düngergaben, fast unempfindlich gegen die Bodenreaktion. — Hafer erforderte die Bereitstellung von leichter aufnehmbarem N, besonders in Form von Chilesalpeter, sodann die Ggw. von genügend  $\text{K}_2\text{O}$ . — Gute Erbsenerträge konnten nur bei gleichzeitiger Verabfolgung von  $\text{K}_2\text{O}$  u.  $\text{CaO}$  erzielt werden. — Die Kartoffel zeigte sich sehr empfindlich gegen Kalimangel, recht unempfindlich gegen die

Bodenreaktion. — Die Zuckerrübe verlangt, um hervorragende Erträge zu bringen, gleichzeitige Erfüllung folgender Voraussetzungen: Ggw. von leicht aufnehmbarem N, Ggw. genügender Kalimengen, gesteigerte Alkalität im Verein mit günstiger Struktur des Bodens. (Landw. Jahrb. 45. 29—97. 29/8. 1913. Bonn-Poppelsdorf. Inst. für Boden- und Pflanzenbaulehre der landw. Akademie.) KEMPE.

Br. Tacke und Fr. Brüne, *Vergleichende Düngungsversuche mit Kalkstickstoff, Stickstoffkalk, Chilesalpeter und schwefelsaurem Ammonium auf Sand- und Hochmoorböden*. Der nach POLZENIUS hergestellte Stickstoffkalk enthält im Gegensatz zum Kalkstickstoff einen gewissen Prozentsatz  $\text{CaCl}_2$ . Beide kommen jetzt unter dem gemeinsamen Namen Kalkstickstoff in den Handel. Nach den umfangreichen Felddüngungsversuchen, über die in der Arbeit berichtet wird, scheinen beide auf Sandböden ziemlich gleichwertig zu sein. Für Hochmoorböden erscheint solche Gleichwertigkeit zweifelhaft, zumal der Stickstoffkalk im Durchschnitt nur 81% der Wrkg. des Kalkstickstoffs zeigte. Die beste Düngerwirkung wurde beim Stickstoffkalk u. Kalkstickstoff immer dann beobachtet, wenn sie einige Zeit vor der Saat in den Boden gebracht wurden. Bezüglich der Ausnutzung des N durch die Pflanzen standen sie sowohl hinter dem schwefelsauren Ammonium, wie auch besonders hinter dem Chilesalpeter weit zurück. (Landw. Vers.-Stat. 83. 1—100. 9/10. 1913.) KEMPE.

B. Schulze, *Untersuchungen über die Wirkung des unentleimten und entleimten Knochenmehls als Phosphorsäuredünger im Vergleich mit Superphosphat und Thomasschlacke, sowie über die Bedeutung der Mahlung des unentleimten Knochenmehls*. Die vom Vf. ausgeführten Gefäßdüngungsversuche, zu denen verschiedene Versuchspflanzen benutzt wurden, u. die sich auf 3 Jahre ausdehnten, führten zu folgenden Schlüssen: Die citronensäurelösliche Phosphorsäure des Thomasmehls wirkt im 1. Jahre etwas schwächer als die wasserlösliche Phosphorsäure des Superphosphats. Die Nachwirkung verbessert das Verhältnis, so daß in 3 Jahren eine höhere Leistung u. bessere Ausnutzung zustande kommen. Die Knochenmehle zeigten im 1. Jahre eine Phosphorsäurewirkung, die ungefähr halb so groß war wie die des Superphosphats. Durch eine relativ starke Nachwirkung in den folgenden Jahren wird dieses Verhältnis etwas günstiger. Das entleimte Knochenmehl brachte in allen Fällen mit seiner Phosphorsäure eine etwas bessere Leistung zustande, als das unentleimte Knochenmehl. In keinem Falle erreichte das Knochenmehl auch nur annähernd die Wrkg. der wasserlöslichen oder der citronensäurelöslichen Phosphorsäure. Je feiner das Knochenmehl gemahlen ist, um so besser ist seine Düngerwirkung. Grob gemahlene, unentleimte Knochenmehle leisten nicht viel mehr als 2 Dritteile der Wrkg. der fein gemahlene, wenn sich beide in Gehalt an Phosphorsäure gleichen. (Landw. Vers.-Stat. 83. 101—80. 9/10. 1913. Breslau. Agrik.-chem. Versuchsstation.) KEMPE.

J. Mikulowski-Pomorski, *Der Einfluß der Krümelung des Superphosphats und der Thomasschlacke auf ihre Wirkung*. Die Düngemittel wurden durch Zugabe von Gips oder Agar-Agarlösung in körnigen Zustand gebracht und zu Gefäßvegetationsversuchen mit Hafer verwendet. Während beim Superphosphat die Körnerbildung ohne Einfluß war, führte die B. von Körnern aus dem Thomasmehl zu einer beträchtlichen Verminderung der Wrkg. der Phosphorsäure. Es ist daher richtig, daß man im Handel für die Feinkörnigkeit des Superphosphats keine weitgehenden Forderungen stellt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 1044—55. Nov.-Dez. 1913. Dublany. Agrik.-chem. Versuchsstation.) KEMPE.

K. Kornauth und Fr. Zanluchi, *Untersuchungen über den Anbau und die Säuerung der Gurken*. Die Anbauversuche zeigten, daß künstlicher Dünger die

Erträge sehr zu steigern vermag. — Bei den Säuerungsversuchen wurden die höchsten Säuerungen in der kürzesten Zeit bei Zusatz von Bact. Güntheri erreicht (15,42 g Milchsäure im Liter in 31 Tagen). (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 1025—43. Nov.-Dez. 1913. Znaim. Versuchsstelle der Pflanzenschutzstation in Wien an der Landesacker- und Weinbauschule.) KEMPE.

Wilhelm Völtz, Walter Dietrich und Arnold Deutschland, *Die Verwertung zweier Hefemischfutter (Strohhäckselhefe und Torfmehl-Holzkohlehefe) durch Wiederkäuer (Schafe)*. Die Anregung zu den Fütterungsversuchen der Vff. gab die Patentanmeldung eines Vf., das außer Torfmehl noch Holzkohle als Träger der Hefe vorsah. Die Wertverminderung des Hefefutters durch Torf Beimischung erwies sich aber als so groß, daß die Verwendung des Torfmehles zu Futterzwecken abgelehnt werden muß. Im Gegensatz dazu bewährte sich Strohhäcksel als Hefeträger, da in dieser Mischung die Hefe eine starke spezifische Wrkg. hatte, die in einer wesentlich gesteigerten Resorption sämtlicher Nährstoffe des Weizenstrohs über die bisher beobachteten Höchstwerte zutage trat. (Landw. Jahrb. 45. 1—27. 29/8. 1913; Wehschr. f. Brauerei 30. 575—78. 8/11. 1913. Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. d. Inst. f. Gärungsgewerbe d. landw. Hochschule.) KEMPE.

### Mineralogische und geologische Chemie.

B. Gossner, *Mineralogische und geologische Chemie*. Bericht über den Stand vom April 1913 bis März 1914. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 9. 233—48. 1/5.) BLOCH.

Fran Tucan, *Nickelhaltige Magnesite in Kroatien*. Die aus Lherzoliten und Duniten entstandenen Serpentinegesteine der Fruška Gora u. der Banovina führen stets etwas dichten, schneeweißen und infolge einer Imprägnation mit opalartiger Substanz sehr harten und zähen Magnesit, welcher stets Ni enthält, was bei dem Zusammenhang mit dem Serpentin nicht Wunder nehmen kann. Serpentin von Rakovac enthielt 0,80 NiO und 0,75 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches in ihm bleibt, während das Nickel weggeht. Die bei der Zerstörung von Olivingesteinen entstehenden Magnesite sind vielleicht stets nickelhaltig. Magnesit aus Racovački potok hat Zus. 1., solcher aus Beočinski potok Zus. 2.

	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	NiO	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	Summe
1.	20,21	0,63	Sp.	0,54	0,06	37,49	41,63	100,56
2.	24,01	0,62	Sp.	0,71	0,62	35,23	38,88	100,07.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 250—51. 15/4. Agram.)

ETZOLD.

J. Morozewicz, *Das Vorkommen von gediegenem Kupfer auf den Komandor-Inseln*. Das gediegene Kupfer tritt dort auf als: 1. „Küstenvorkommen“ in den Basalttuffen und Basaltgängen, sekretionär in Form feiner Körner in Mandeln von Kalkspat, Quarz und untergeordnet Zeolithen. 2. Vorkommen am Bergrücken, sekretionär in Hohlräumen des von Basaltgängen durchzogenen graugrünen Basalttuffes, verknüpft mit Zeolithen und wenig Kalkspat. Von Zeolithen wurden beobachtet: Analcim, *Stellerit* (eine neue Zeolithvarietät CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7SiO<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O). Zum Nachweis der Herkunft des Cu analysierte STARONKA 1. den Basalt eines Ganges bei der Bucht Retschnaja, 2. den Basalttuff am Bergrücken. Es ließ sich weiter nachweisen, daß das Cu im Magnetit enthalten war. Das Vork. ist als magmatisch-epigenetische Ganglagerstätte zu bezeichnen. Verss. ergaben, daß eine

Reduktion von gediegenem Kupfer aus Kupfersalzlsgg. nur in dem Falle schnell, leicht und vollständig verläuft, wenn an der Rk.  $\text{FeCl}_2$  u.  $\text{CuCl}_2$  teilnehmen, wenn die Rk. bei höherer Temp. (bis  $200^\circ$ ) stattfindet, u. wenn ein alkalisches Medium (z. B. kohlen-saurer Kalk) in der Lsg. vorhanden ist. Die Wrkg. von Kalkspat in dem letzteren Punkte konnten bei den Experimenten Zeolithe nicht in gleichem Maße erreichen. So erklärt das Experiment die in der Natur beobachteten paragenetischen Verhältnisse vollständig.

	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}$	$\text{MnO}$	$\text{CuO}$
1.	49,25	2,03	0,10	16,31	6,47	3,13	Sp.	0,04
2.	34,39	0,63	—	13,05	5,20	0,98	Sp.	0,07

	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} + 100^\circ$	$\text{H}_2\text{O} - 100^\circ$	$\text{CO}_2$	Summe
1.	10,58	6,16	2,22	0,05	3,14		—	99,48
2.	18,52	8,62	2,56	0,24	3,72	2,22	10,89	101,09

(Mém. du Comité Géol. St. Pétersbourg. N. F. Lief. 72. 45—88; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 250—52. 31/3. Ref. SCHNEIDERHÖHN.) ETZOLD.

**T. Crook**, *Über das häufige Vorkommen von Ankerit in Kohle*. In der englischen Kohle kommen oft sehr zahlreiche weiße Äderchen vor, die in der Hauptsache aus Ankerit bestehen, wie die untenstehenden Analysen zeigen; die der Formel  $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  mit einem Überschuß von isomorph verwachsenem Calcit entsprechen. Daneben treten Pyrit, Baryt, Zinkblende und Bleiglanz auf. (In Klammern die Zahlen der zweiten Analyse.)

$\text{CaCO}_3$	$\text{FeCO}_3$	$\text{MnCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	Summe
54,91 (51,26)	24,70 (25,21)	1,86 (1,46)	18,84 (22,55)	100,31 (100,48)

(Min. Mag. 16. 219—23; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 193—94. 31/3. Ref. BUSZ.) ETZOLD.

**Nicholas Knight**, *Ungewöhnliche Dolomiten*. Die Unters. einer Probe der Dolomitfelsen in Mount Vernon, Iowa, ergab einen Gehalt an Eisen u. Aluminium, jedoch stand der sehr geringe Gehalt an Eisen in gar keinem Verhältnis zu der tiefroten Farbe, die das *Dolomitgestein* aufwies. (Chem. News 109. 193. 24/4. [1/4.] CORNELL Coll.) JUNG.

## Analytische Chemie.

**Julius Zink und Friedrich Hollandt**, *Kritische Betrachtungen über die Härtebestimmung nach Wartha-Pfeifer und C. Blacher*. Kritische Nachprüfungen der *Wartha-Pfeiferschen Methode* haben gezeigt, daß sie stets brauchbare Resultate liefert, wenn mit einem genügenden Überschuß von Soda u. Natronlauge gearbeitet wird. Bei Überwiegen von Mg empfiehlt es sich, den Gehalt an  $\text{NaOH}$  im Alkaligemisch zu erhöhen. Es ist darauf zu achten, daß stets die gleiche Menge von Methylorangelsg. verwendet wird. Eisen- und manganhaltige *Wässer* geben mitunter zu hohe Werte, da Eisen- und Mangansalze ebenfalls mit dem Alkaligemisch reagieren. Die Ggw. von Alkalicarbonaten ist ohne Einfluß auf die Resultate der Gesamthärtebest. Die Vf. empfehlen, bei der ursprünglich von WARTHA angenommenen Ausführungsform zu bleiben. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 235—37. 28/4. [23/3.] Staatl. Hygien. Inst. Bremen.) JUNG.

**H. Neubauer**, *Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasschlackenmehlen nach der Citratmethode und der Lorenzschen Methode*. (Vgl.

Landw. Vers.-Stat. 81. 160; C. 1913. II. 83.) Die Verss. des Vfs. ergaben hierüber folgendes: Die Ergebnisse der LORENZschen Methode stimmen mit dem wahren Phosphorsäuregehalt überein. Der Citronensäuregehalt der Thomasmehlsgg. wirkt nicht störend auf diese Methode. Die Citratmethode liefert immer zu hohe Ergebnisse, auch dann, wenn nach der POPPSchen Vorschrift durch Anwendung von Eisencitratlsg. eine beachtenswerte Ausfällung von Kieselsäure nicht stattfindet. Die Hauptursache dieses Fehlers ist die Mitfällung mehrerer mg CaO als Tricalciumphosphat. Ein Ausgleich dieses Fehlers durch eine unvollständige Fällung der Phosphorsäure findet nicht statt, es bleiben vielmehr keine wägbaren Mengen Phosphorsäure in Lösung. Der bei der Citratmethode durch den Kalk hervorgerufene Fehler ist bei der Best. der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen größer als bei der Best. der in W. l. Phosphorsäure in Superphosphaten, da die Thomasmehlsgg. wesentlich kalkreicher sind als die Superphosphatlgg. (Landw. Vers.-Stat. 82. 465—75. Bonn. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) KEMPE.

F. Hausding, *Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen* nach der Verbandsmethode (Abscheidung der Kieselsäure nach dem Salzsäureverf.), nach der Eisencitratmethode von POPP (Chem.-Ztg. 36. 937; C. 1912. II. 955) u. nach der Methode von v. LORENZ wurde vergleichend untersucht. Die beiden ersten Methoden gaben scharfe Übereinstimmung, so daß die POPPSche Methode an Stelle der umständlicheren Verbandsmethode treten kann. Die genauere Methode von v. LORENZ gibt niedrigere Werte als die beiden anderen. Ihre Einführung würde eine Erhöhung des Preises der Thomasmehlphosphorsäure zur Folge haben, da die jetzigen Preise auf die bisher gültige Methode eingestellt sind. (Landw. Jahrb. 45. 119—26. 29/8. 1913. Berlin. Agrikultchem. Vers.-Stat. Inst. f. Versuchswesen u. Bakteriologie an der Landw. Hochschule.) KEMPE.

Stöcker, *Quantitative Bestimmung des Silbers in Argentum proteinicum und ähnlichen Präparaten*. Man löst 1 g der Silberverb. in 10 ccm W., gibt 10 ccm HNO<sub>3</sub>, D.A.B. 5, und 10 ccm 10%ig. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. hinzu, erwärmt die Fl., bis die überschüssige salpetrige S. entwichen ist, etwa entstehenden Eiweißschaum durch einige Tropfen A. beseitigend, und titriert unter Zusatz von Ferrianmoniumsulfat mit  $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniumrhodanidlg. (Apoth.-Ztg. 29. 344—45. 22/4. Elberfeld.) DÜSTERBEHN.

Ernst Murmann, *Quantitative Bestimmung des Kupfers als Sulfür*. In Erwidrerung auf den Vorschlag von Ch. BECK (Chem.-Ztg. 37. 1330; C. 1913. II. 2060) bleibt der Vf. bei seiner früher geäußerten Ansicht, daß das Verf., das Kupfersulfid im Kohlensäurestrom in Sulfür zu verwandeln, zu verwerfen ist. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 96. 15/4. Pilsen.) BLOCH.

Hanns Stiegler, *Über eine neue Methode der Rohfaserbestimmung*. Die Methode, die sich besonders zur Best. der Rohfaser in den Getreidearten und in rohfaserreichen Abfällen, in Kleie, Rückständen der Stärkegewinnung u. dgl. eignen dürfte, besteht in folgendem Verf.: Es werden zur Best. für Materialien bis zu einem mittleren Rohfasergehalt 3 g Substanz, für solche von höherem, bzw. sehr hohem 2, bzw. 1,5 g Substanz verwendet. Die mehlfine Substanz wird in einem 300 ccm fassenden Soxhletfläschchen, wie sie zur Milchsterilisation verwendet werden, mit 20 ccm W. gemischt, 60 ccm HCl (D. 1,19) zugegeben und durchgemischt. Nach 10 Minuten wird mit sd. h. W. auf 200 ccm aufgefüllt und im sd. Wasserbade 1 Stde. unter Durchsaugen eines langsamen Luftstromes erhitzt. Nach Absetzenlassen des ungel. Rückstandes wird die darüber stehende Fl. mit Hilfe einer Glasröhre von ca. 30 cm Länge und ca. 7 mm lichter Weite abgesaugt.



Die Röhre ist in einer Entfernung von ca. 2 cm vom einen Ende etwas verengt. In den kurzen Teil der Röhre ist etwas gerollte Glaswolle sehr locker eingeschoben, so daß ein kurzes Stückchen derselben von ca. 1 cm Länge aus dem Röhren herausragt. Das kurze Ende der Röhre wird in die Fl. bis an die Oberfläche des abgesetzten Rückstandes getaucht, aber so, daß die hervorragende Glaswolle damit nicht in Berührung kommt. Ist die Fl. möglichst vollständig abgesaugt, so stößt man mit einem Glasstab die Glaswolle in das Soxhletfläschchen, spült das Röhren ab und neutralisiert die Reste der noch im Fläschchen verbleibenden Fl. mit Lauge. Man setzt noch 50 ccm 5%ig. KOH hinzu, füllt mit sd. h. W. auf 200 ccm auf u. erhitzt wieder unter Luftdurchsaugen im sd. Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stde. Die h. Lsg. wird durch einen Porzellangoochiegel, auf dessen Boden sich ein ausgeglühtes Asbestpapierscheibchen und darüber eine nicht zu dünne, lockere Schicht von ausgeglühtem, gewaschenem Asbest befindet, filtriert. Die Rohfaser samt Glaswolle wird mit ca. 500 ccm h. W. aus-, mit A. nachgewaschen und mit Ä.  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen gelassen. Nach Absaugen des Ä. wird der Goochiegel 2 Stdn. bei 100—105° im Trockengläschen getrocknet und mit diesem gewogen. Zur Veraschung der Rohfaser wird der Goochiegel in einem hessischen Schamottetiegel auf Dreifuß von besonderer Form (Abbildung cf. Original) zuerst unbedeckt, zuletzt bedeckt erhitzt, dann gewogen. Als Vorteile seiner Methode führt Vf. an: Sie ist bequem, ohne besondere Schwierigkeit u. in verhältnismäßig kurzer Zeit ausführbar, sie liefert Werte, die mit den korrigierten Weender Rohfaserwerten, sowie mit den TOLLENSchen Cellulosewerten gut übereinstimmen, sie ergibt fast pentosanfreie und demnach auch ziemlich ligninfreie Rohfaser. Sie hat fast N-freie u. fettfreie Rohfaser zur Folge. (Journ. f. Landw. 61. 399—426. 11/11. 1913. München. Gärungschem. Inst. d. Techn. Hochschule.) KEMPE.

**W. Meigen und A. Winogradow**, *Über die Einwirkung von Halogen auf Ölsäure und die Bestimmung der Jodzahl von Fetten*. Bei Unterss. über die Beständigkeit der zur Best. der Jodzahl dienenden Lsgg. hat sich gezeigt, daß die größte Beständigkeit die WALLER-HÜBLsche Lsg. aufweist, dann folgt die WIJSSche und HANUSSche, und zu den unbeständigsten gehört die von v. HÜBL. Da man aber bei Verwendung der WIJSSchen Lsg. die kürzeste Einwirkungszeit braucht, so ist diese Lsg. relativ die beständigste. Es wurde die Einw. von reinen und gemischten Halogenen auf Ölsäure untersucht. Chlor wirkt am energischsten, Brom weniger und Jod am langsamsten ein. Bei Anwendung von Jod und Chlor in äquivalenten Mengen wird mehr Cl als J angelagert, und das Cl wirkt dabei noch substituierend. Die Substitution wird durch Ggw. von H-Ionen zurückgedrängt. Es ist nicht zweckmäßig, konz. HCl in größeren Mengen zuzusetzen, weil sich konz. HCl an die Doppelbindung anlagert. Halogenwasserstoffsäure entsteht nur durch Substitution. Zur Feststellung der Konstitution einer Verb. mittels der Jodzahl genügt deren Best. mit WIJSScher Lsg. allein nicht, man muß sie mit einer Chlorjodlsg. in Tetrachlorkohlenstoff bestimmen, durch Titration der mit W. ausgezogenen S. die Größe der Substitution feststellen und das Reaktionsprod. analysieren. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 241—44. 5/5. [23/3.]) JUNG.

**H. Leberle und H. Lüers**, *Die Säurebestimmung im Biere auf elektrometrischem Wege*. Ausführliche Beschreibung der neuerdings von EMSLANDER (S. 1029) zur Best. der H-Ionenkonzentration im Bier angegebenen *elektrometrischen Titrationsmethode*. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 177—84. 4/4. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

## Technische Chemie.

**H. von Kóler**, *Die anorganische Großindustrie*. Die wichtigsten Fortschritte im Jahre 1913. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**, 225—35. 28/4. u. 244—56. 5/5. Leverkus.) JUNG.

**C. E. Guye und S. Wassilew**, *Innere Reibung von Gläsern als Funktion der Temperatur*. (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **34**, 535; C. 1913. I. 677.) Nach der Methode der Dämpfung von Torsionsschwingungen wird die innere Reibung von Glasfäden bei verschiedenen Temp. bestimmt. Es ergibt sich, daß die innere Reibung mit der Temp. nicht gleichmäßig ansteigt, sondern bei gewöhnlichem Glase zwischen 180° und 240° einen Umkehrpunkt aufweist. Beim Jenenser Glase nimmt sie bis gegen 100° ab und steigt dann wieder rasch an. Bleiglas wiederum besitzt bei 250° ein Maximum u. kurz darauf ein Minimum der inneren Reibung. Aus den Versuchsdaten berechnet sich für Jenaer Glas der Reibungskoeffizient bei 360° zu 7,6108, für gewöhnliches Glas zu 7,2375 und für Bleiglas zu 13,4028. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **37**, 214—25. 15/3. 301—23. 15/4. Lab. für Physik an der Univ. Genf.) MEYER.

**B. Vondráček**, *Emailindustrie*. Bericht über den Stand in den Jahren 1912 und 1913. (Sprechsaal **47**, 304—6. 30/4. 324—26. 7/5.) BLOCH.

**Charles E. Fawsitt und Charles W. R. Powell**, *Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Eisen*. Wie in bezug auf die Passivität und Korrosion des Eisens sind auch manche Unregelmäßigkeiten im Verhalten desselben gegenüber der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf besondere Verhältnisse der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls zurückzuführen. Die Verss. der Vf. führten zu Folgendem: Konz.  $H_2SO_4$  wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf Stahl und auf einige Arten Gußeisen ein, wobei als Prodd. Ferrosulfat und Wasserstoff, daneben geringe Mengen schwefeliger S. entstehen. Die Rk. erfolgt rascher bei erhöhter Temp., und zwar um 10° Temperatursteigerung dreimal so rasch; bei 180° sind die entstehenden Gase schwefelige S., daneben geringe Mengen Schwefelwasserstoff, aber kein Wasserstoff. Die Stärke der Rk. hängt auch von der Konz. der S. ab, aber bei kleinen Verdünnungen bleibt das Verhältnis  $SO_2 : H$  im entwickelten Gasgemisch nahezu unverändert. Obgleich die Stärke der Rk. bis zu einem gewissen Grad auch von der Zus. der Eisenprobe abhängt, wie es z. B. durch erhebliche Unterschiede bei Stahldraht und bei Roheisen ersichtlich ist, so scheint doch ein für jede Art Eisen wichtiger Faktor die Beschaffenheit der Oberfläche zu sein. Diese im Großen durchgeführten Verss. wurden durch Laboratoriumsverss. gestützt. Für die Eisenbehälter, welche zur Aufbewahrung u. zum Transport von Schwefelsäure dienen, lassen sich die Bedingungen zum sicheren Transport für jeden speziellen Fall herausfinden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 234—37. 16/3. 1914. [10/12.\* 1913. Univ. Sydney.) BLOCH.

**H. I. Waterman**, *Umwandlungen der Stärke in Kartoffeln während des Trocknens*. Der Vf. hat eine Reihe von Zuckerbest. in bei verschiedenen Temp. getrockneten Kartoffeln ausgeführt und gefunden, daß mit sinkender Temp. der Zuckergehalt steigt, während er bei sehr hohen Temp. (105°) sehr stark zurückgeht (vgl. dazu MÜLLER-THURGAU, Ztschr. f. wiss. Landw. **14**, 851). Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Rk.: Stärke  $\rightarrow$  Zucker steigt von 0° bis etwa 35—45°. Hier findet ein Rückgang statt, u. bei 105° hört die B. von Zucker gänzlich auf (Einzelheiten vgl. im Original). (Chemisch Weekblad **11**, 332—37. 4/4. Leiden.) SCHÖNFELD.

E. C. Sutherland, *Chemische Methoden zur Reinigung von Fetten und Ölen*. Zusammenstellung der wichtigsten Patentanmeldungen auf diesem Gebiete. (Chemisch Weekblad 11. 344—48. 11/4.) SCHÖNFELD.

M. Herzmann, *Die Herstellung neuer Fettsäuren durch Trimethylamin*. Das Verf. gestattet, aus Trimethylamin u. ungesättigten Fettsäuren Kondensationsprodd. zu erhalten, die geruchlos, fest, reinweiß sind und Seifen von hervorragender Reinigungskraft liefern. Als Ausgangsmaterial kann technische Ölsäure oder Tran verwendet werden. Diese werden in Chloroxyfettsäuren, bezw. in Schwefelsäureester der Oxyfettsäuren umgewandelt; an letztere addiert sich das Trimethylamin unter B. von quaternären Ammoniumbasen vom Typus des Cholins. Die FF. der neuen „Fettsäuren“ liegen zwischen 90—120°. Der Mechanismus des Prozesses ist durch 3 Beispiele veranschaulicht. (Seifensieder-Ztg. 41. 442—43. 22/4. Wien.) SCHÖNFELD.

Jakob Lund, *Über Waltran und seine Konstanten*. Es wurden die im Laufe von Jahren vom Vf. gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiete der Trananalyse an der Hand von mehreren Tabellen ausführlich beschrieben. Über die *Waltrane*, Qualität 0—4 wird folgendes mitgeteilt: In der Regel ist ein Tran umsomehr gespalten, je dunkler er ist, aber dieses Verhältnis ist nicht immer zutreffend; z. B. fand der Vf. helle Trane (0—1) mit 28%, und dunkle Trane (2—4) mit weniger als 10% freier Fettsäure. Die freie Fettsäure betrug im Mittel:

Qualität 0—1	2	3	4
2,5%	5,5%	13,2%	23,7%.

Die  $D_{15}$  der Fettsäuren liegt um ca. 0,021 niedriger, als diejenige des Fettes, u. zwar beträgt sie für Waltran: 0,922—0,924. — Mittlere  $n_D^{40}$  des Fettes: 1,4679; die Refraktion des Fettes liegt ungefähr 0,0100 höher, als die der Fettsäuren. Durch die Härtung erleidet die Differenz zwischen den physikalischen Konstanten keine Änderung. D. von 2 Proben gehärteten Waltran betrug 0,8891—0,8914. Aus einer weiteren Tabelle folgt, daß die gespaltenen Tranproben in der Regel etwas niedrigere physikalische Konstanten besitzen, wie das entsprechende neutralisierte Fett. VZ. des Waltrans ist ziemlich konstant und beträgt durchschnittlich 191—192. Die Jodzahlen sind weniger konstant; die niedrigste JZ. besitzen Öle von Spitzbergen, die höchste Proben aus dem südlichen Eismeer; durchschnittliche JZ. 130—140. Es wurden auch die Konstanten von raffinierten Waltranen festgestellt; auch diese zeigen erhebliche Schwankungen (s. Tabellen im Original). F. der Fettsäuren 25—30°. Die Analysen von anderen Transorten befinden sich in

Transorte	Freie Fett- säure (Ölsäure)	VZ.	JZ. (WIJS)	$D_{15}$	$n_D^{40}$
Japantran . . . . .	6,30	186,2	—	—	—
„ . . . . .	11,50	185,0	112,7	0,9814	1,4659
See- <i>Elephanten</i> tran . . . . .	1,70	189,4	124,2	0,9215	—
„ . . . . .	0,76	190,0	130,9	0,9223	—
„ . . . . .	0,80	191,4	134,9	0,9234	1,4684
<i>Heringstran</i> , raff. . . . .	0,00	184,5	137,4	0,9224	—
„ hell . . . . .	2,93	184,0	—	0,9233	—
„ dunkel . . . . .	14,10	185,0	—	—	—
<i>Robbentran</i> . . . . .	5,00	190,4	144,0	0,9237	—
<i>Dorschtran</i> . . . . .	0,50	183,0	166,1	0,9271	—
„ . . . . .	0,50	184,0	167,8	0,9268	—
<i>Menhandentran</i> . . . . .	1,70	191,2	173,5	0,9305	—
„ . . . . .	6,80	191,0	185,0	0,9310	—

der auf S. 2019 stehenden Tabelle. (Seifensieder-Ztg. 41. 414—15. 15/4. 443—44. 22/4. Kristiania.) SCHÖNFELD.

A. Zimmermann, *Verschiedene Gutachten über Manihotkautschuk*. Um Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage zu erhalten, welche Art der Kautschukaufbereitung als die empfehlenswerteste zu bezeichnen ist, hat das B. L. Institut an verschiedene Fachleute Proben zur Begutachtung eingeschickt. Aus den Ergebnissen der verschiedenartigen Begutachtungen zieht Vf. den Schluß, daß der nach der Lewamethode gewonnene *Manihotkautschuk*, sowohl beim Waschen in der Kolonie, als auch beim Versand im ungewaschenen Zustande, was die mechanischen Eigenschaften des daraus gewonnenen Prod. anlangt, dem besten Parakautschuk ebenbürtig an die Seite gestellt werden kann. Dies gilt besonders auch für den mit Chlorcalcium koagulierten Kautschuk.

Zur Prüfung der Haltbarkeit sollen Probeplatten nach 6 Monaten nochmals in der gleichen Weise untersucht werden. Der Manihotkautschuk ist, besonders wenn er in etwas feuchtem Zustande zum Versand gelangt, durch besonders schnelles Vulkanisieren ausgezeichnet. In Amani sind ausgedehnte Unterss. begonnen, durch die im besonderen die Ursachen des Klebrigwerdens des Kautschuks festgestellt werden sollen. (Der Pflanze 10. 67—80. Februar.) ALEXANDER.

N. Petkow, *Zusammensetzung und Verfälschung des Rosenöles*. Nach kurzer Besprechung der Zus. des Rosenöls wird auf die Verfälschungsmittel für Rosenöl verwiesen, von denen in erster Linie das Palmarosaöl und das sogenannte französische Geraniumöl in Frage kommen. Neuerdings wird zur Verdeckung eines Zusatzes des letzteren künstliches Stereopten, *Ceril* usw., zugesetzt. Das *Stereopten* bildet schuppenartige Krystalle, F. + 38,5°, ll. in Ä. u. Chlf., unl. in A., VZ. 5,6, SZ. 2,0, EZ. 3,5, Verhältniszahl 1:1,7, Refraktionszahl bei 50° 13, Jodzahl 4,6. Das *Ceril* ist krystallinisch, VZ. 10,3, SZ. 1,2, EZ. 9,1, Verhältniszahl 1:7,5, Refraktionszahl bei 40° 43, Jodzahl 174,4. Sechs echte *Rosenöle* ergaben: D.<sup>25</sup> 0,8535 bis 0,861, Refraktion bei 25° 43,9—51,2, spezifische Drehung — 1,04 bis — 2,9, SZ. 1,1 bis 1,9, VZ. 9,4 bis 12,4, EZ. 8,3 bis 10,9, Verhältniszahl 1:5 bis 1:7,5, Jodzahl (bei 5 Proben) 170,8 bis 189,1. Diesen Werten werden die Analysen von 15 verfälschten Rosenölen gegenübergestellt. Durch Extraktion von Rosenblüten mit Bzn. wird sogenanntes *Rosenkonkret* gewonnen, eine gelbliche, weiche M., mit rosenölarartigem Geruche. VZ. 38,5, SZ. 7,1, EZ. 31,4, Verhältniszahl 1:4,4, Refraktionszahl bei 60° 62, Jodzahl 51,3. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 149—53. 30/4. [19/2.] Sofia. Chem. Staatslab. beim Finanzministerium.) RÜHE.

## Patente.

Kl. 22a. Nr. 274083 vom 22/6. 1913. [12/5. 1914].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle braun färbenden Schwefelfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß Amino- und Oxyderivate der Acridine, sowie deren Leukoverbb. bei Behandlung mit Schwefel und Schwefelalkali, bezw. Alkalipolysulfid braune Schwefelfarbstoffe von guten Färbeeigenschaften und ausgezeichneter Echtheit liefern. Dieses Verfahren wird z. B. in der Weise ausgeführt, daß entweder die Acridinkörper zunächst mit überschüssigem Schwefel erhitzt und die entstandenen geschwefelten Prodd. mit Schwefelalkali verschmolzen werden, oder daß man direkt mit Schwefel

und Schwefelalkali, event. unter Zusatz von W. oder A., behandelt. Erstere Methode empfiehlt sich namentlich bei den Aminoacridinen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von 2,7-Dimethyl-3,6-diaminoacridin (aus Formaldehyd und m-Toluyldiamin) und von 2,7-Diamino-3,6-dioxyacridin.

**Kl. 22g. Nr. 274036** vom 28/11. 1911. [12/5. 1914].

Rudolt Eberhard, München, *Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln, insbesondere gegen Rostbildung*, dadurch gekennzeichnet, daß man öl-, bzw. fettlösliche Halogenverbb. des Chroms, welche derselben Oxydationsstufe wie die Chromsäure angehören, auf vegetabilische, animalische oder mineralische Öle oder Fette, oder deren Oxydations- und Destillationsprodd., Wachsorten, Lacke, Harze oder deren Destillationsprodd., Erd- oder Montanwachse, Teer, Tran, Petroleum und dessen Destillationsrückstände, Milchsäftproukte, Bitumen (Asphalt), rohes Terpentinöl, Holzteer oder ähnliche Kohlenwasserstoffgemische unter Verhinderung heftiger Rk. einwirken läßt.

**Kl. 22h. Nr. 273935** vom 16/4. 1913. [11/5. 1914].

Société anonyme Electricité et Ozone, Brüssel, *Verfahren zur Behandlung von Ölen und verflüssigten Fetten, insbesondere von vegetabilischen Ölen und animalischen Fetten durch nascierendes Ozon*. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Luft, welche in Ozon übergeführt wird, in das Innere der Fl. und zwischen die Elektroden durch eine der Elektroden selbst, an deren Oberfläche die Ozonierung vor sich geht, geführt wird, indem man gleichzeitig eine beständige Bewegung der zu behandelnden Fl. hervorruft.

**Kl. 22i. Nr. 274084** vom 11/9. 1913. [12/5. 1914].

(Die Priorität der österreich. Anm. vom 16/9. 1912 ist beansprucht.)

Emil Pollacsek, Spezia, San Bartolomeo, *Verfahren zur Herstellung eines wasserunlöslichen Kleb- und Imprägnierstoffs durch Eindampfen von mit Kalk versetzter Sulfitablauge unter Zusatz von Mineralöl*. Sobald die Fl. zu schäumen beginnt, wird ein schweres Erdöldestillat zugesetzt, welches überschüssigen Kalk einhüllt und mit diesem entfernt wird, worauf man weiter einengt, der dickflüssigen, heißen Lauge wieder Schweröl zufügt, sodann erkalten läßt, die M. abermals mit Schweröl vermischt, Kalkbrei zusetzt und kocht.

**Kl. 23c. Nr. 274209** vom 29/8. 1911. [13/5. 1914].

Anni Schmitt, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von Wagen- und Maschinenfetten*. Es wird eine Lsg. von Natriumaluminat zur Verseifung der in Mineralölen gelösten, verseifbaren Öle und Fette benutzt.

**Kl. 24a. Nr. 274011** vom 13/12. 1912. [12/5. 1914].

Kurt P. Sachs, Karlsruhe i. B., *Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung der Ammoniakausbeute bei der Vergasung und Entgasung von festen Brennstoffen*. Die Gase werden aus dem Innern der Brennstoffschicht durch Rohre abgeleitet, deren Temp. durch Kühlvorrichtungen derart niedrig gehalten wird, daß eine Zersetzung der in sie eingetretenen Gase nicht mehr stattfindet.

**Kl. 26a. Nr. 274012** vom 21/5. 1912. [13/5. 1914].

Arthur Graham Glasgow, Richmond, Virginia, V. St. A., *Verfahren zum Destillieren und Verkoken bituminöser Kohle oder anderer kohlenstoffhaltiger Materialien*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschickung mit horizontalen oder

vertikalen Schichten aus Hartkohle, Koks oder Schamotte durchsetzt, die die erzeugten Gase wie die Heizgase oder Dämpfe durchblasen.

**Kl. 26b. Nr. 273964** vom 8/6. 1912. [9/5. 1914].

**Gustaf Dalén**, Stockholm, *Poröse Masse zur Aufspeicherung von in Aceton gelöstem Acetylen*. Es ist als Bindemittel Zement verwendet, welcher nach dem Abbinden keine freien, auf Aceton verharzend wirkenden Oxyde, z. B. der Erdalkalimetalle, enthält.

**Kl. 29b. Nr. 274260** vom 18/7. 1912. [14/5. 1914].

**Knoll & Co.**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Gebilden aus Acidylcellulosen*. Lsgg. von Acidylcellulosen in mit W. mischbaren Lösungsmitteln werden zur Herst. von Fäden, Häuten, Überzügen, Tüllen usw. mit Fällbädern aus konz. wss. Salzlgg. behandelt.

**Kl. 38a. Nr. 274303** vom 27/6. 1913. [15/5. 1914].

**Max Wassermann**, Cöln-Kalk, *Verfahren zum Imprägnieren von Holz*, darin bestehend, daß das Holz mit einer Lsg. von Kupferoxydul im Ammoniak durchtränkt und gegebenenfalls nachträglich gedämpft wird.

**Kl. 39b. Nr. 274179** vom 29/7. 1913. [13/5. 1914].

**Karl Hagendorf**, Baufelde b. Fredersdorf a. Ostbahn, und **Adolf Breslauer**, Berlin-Halensee, *Verfahren zur Herstellung fester, plastischer Massen*. Es wird Rinderblutserum mit Ameisensäure u. Trioxymethylen, bezw. Formaldehyd versetzt u. dann mit Phenol und Natriumsuperoxyd so lange erhitzt, bis das Prod. fest geworden ist.

**Kl. 40b. Nr. 273978** vom 30/8. 1913. [9/5. 1914].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 1/4. 1913 ist beansprucht.)

**John Coup** und **Eli Allbaugh**, Clyde, Ohio, V. St. A., *Metalllegierung*, bestehend aus 69,13% Kupfer, 14,81% Nickel, 8,64% Zink, 0,58% Blei, 0,06% Eisen, 3,08% Phosphorzinn u. 3,70% Aluminium.

**Kl. 40b. Nr. 274137** vom 15/1. 1913. [13/5. 1914].

**Alfons Mauser**, Cöln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Herstellung von Metalllegierungen, insbesondere aus Metallen mit hohen Schmelzgradabständen, wobei das oder die Metalle mit höherem Schmelzpunkte in staubförmigem Zustande zur Anwendung gelangen*, dadurch gekennzeichnet, daß man unter die Oberfläche des oder der am leichtesten schmelzenden, in fl. Zustand übergeführten Metalle die staubförmigen Metalle hohen Schmelzgrades ohne Anwendung einer sie beeinflussenden Wärmequelle mit starkem Druck einbringt.

**Kl. 42i. Nr. 273980** vom 23/3. 1913. [11/5. 1914].

**Wilh. H. Eyermann**, Berlin-Steglitz, *Verfahren und Vorrichtung zur fortlaufenden Bestimmung des Gehaltes eines Gasgemisches an brennbaren Substanzen*, wobei der Temperaturunterschied des Gemisches vor und nach der Rk. gemessen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das zugeführte Gasgemisch durch Wärmeaustausch mit dem aus dem Reaktionsraum abgeführten Gemisch vorgewärmt wird.

**Kl. 45i. Nr. 273983** vom 28/2. 1912. [11/5. 1914].

**Arnold Corti**, Dübendorf-Zürich, *Mittel zur Vertilgung von Larven und Puppen der Stechmücke und ähnlicher Insekten im Wasser*, bestehend aus Kohlenwasser-

stoffen, wie Benzol, Toluol, Xylol oder Kohlenwasserstoffderivaten, z. B. Trichloräthylen, die durch ein geeignetes Medium, wie Salze der Fettsäuren, Seifen oder seifenartige Körper, bezw. sulfonierte Fettsäuren, im besonderen Türkischrotöl in Lsg., Suspension oder Emulsion gehalten werden.

**Kl. 75c. Nr. 274196** vom 25/11. 1913. [13/5. 1914].

**Wilhelm Krumbhaar**, Cöln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Herstellung von Aluminiumüberzügen mit Spiegelglanz*, dadurch gekennzeichnet, daß man den zu überziehenden Gegenstand zunächst mit einem Lacküberzug versieht u. nach vollständigem Trocknen feinverteiltes Aluminiumpulver in den Lacküberzug einreibt, worauf überschüssiges Aluminiumpulver durch Abspülen entfernt wird.

**Kl. 78e. Nr. 274000** vom 29/11. 1912. [12/5. 1914].

**Deutsche Waffen- und Munitionsfabriken**, Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung von phosphorhaltigen Zündsätzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks räumlicher Trennung des Phosphors von dem Sauerstoffträger den Phosphor für sich mit Hilfe eines Bindemittels und W., Spiritus oder Öl usw. als zähe trocknende Masse innen auf den Boden der die Zündmasse aufnehmenden Kapsel oder Hülle oder auf die Zündmasse selbst oder auf die Innenseite eines Deckelbestandteiles des Zündmittels, etwa einer Deckfolie usw., aufpreßt, auftropft, aufdrückt oder aufstreicht oder aber in ausgewalzter Form selbst als Deckmittel benutzt.

**Kl. 85a. Nr. 273959** vom 17/9. 1913. [9/5. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 272271; C. 1914. I. 1475.)

**Maximilian Riegel**, Berlin, *Verfahren zum Keimfreimachen von Wasser, Essig und anderen Flüssigkeiten mittels Broms gemäß Patent 272271*, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des Broms mit der berechneten Menge von saurem oder neutralem Calciumsulfid erfolgt.

## Bibliographie.

- Aberhalden, E.**, Lehrbuch der Physiologischen Chemie. 3., umgearbeitete und erweiterte Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Die anorganischen Nährstoffe u. ihr Verhalten im Zellstoffwechsel. Wien 1913. gr. 8. Mark 21.
- Annales de Chimie**, publiés par **Haller et Moureu**. (Continuation des Annales de Chimie et de Physique, publiés depuis 1789). Paris. 8. — Année 1914 (en 12 cahiers). Mark 22.
- Arendt, R.**, Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie. 12., umgearbeitete Auflage, von **L. Doermer**. Leipzig 1913. gr. 8. VIII und 152 SS. mit 1 colorierten Tafel und 145 Figuren. Leinenband. Mark 1,60.
- Bauer, H.**, Analytische Chemie des Methylalkohols. Stuttgart 1913. (Aus der **HERZ**-schen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. 74 SS. mit 7 Figuren. Mark 3.
- Der heutige Stand der Synthese von Pflanzenalkaloiden. Braunschweig 1913. 8. VIII und 144 SS. Mark 4,50.
- Beythien, A., Hartwich, C., und Klimmer, M.**, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung. Systematisch-kritische Zusammenstellung der Methoden zur Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel, einschließlich des Wassers und der Luft, sowie der Gebrauchsgegenstände. (3 Bände.) Leipzig 1913. gr. 8.

- mit Tafeln und Figuren. — Lieferung 19 und 20: SS. I—XXIV u. 961—1072. Jede Liefg. Mark 2,50.
- Band I (Chemisch-physikalischer Teil, v. BEYTHIEN), jetzt vollständig, 1096 SS. mit 8 Figuren. Mark 50.
- Bokorny, Th.**, Chemisches Vademecum. Leipzig. 8. 46 SS. Mark 0,80.
- Bürgi, F.**, Die Tätigkeit der Ionen in der Natur; in allgemein verständlicher Form. Leipzig 1914. 8. VII u. 233 SS. mit 1 colorierten Karte, 5 Tafeln u. 22 Figuren. Mark 7,50.
- Fischer, E.**, und **Beckmann, E.**, Das Kaiser-Wilhelms-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem. Braunschweig 1913. Lex. 8. 68 SS. mit 8 Tafeln und 30 Figuren. kart. Mark 3.
- Forcrand, E. de**, Chimie légale. Guide de l'expert-chimiste. Paris 1912. 8. VIII et 391 pg. toile. Mark 7,50.
- Getman, F. H.**, Outlines of Theoretical Chemistry. New York 1913. 8. IX and 467 pg with figures. cloth. Mark 17,50.
- Handlexikon, Biochemisches.** Bearbeitet von H. ALTENBURG, J. BANG, W. CRAMER, R. KOBERT u. a., herausgegeben von E. Abderhalden. Band VIII (Ergänzungsbd. I): Gummisubstanzen, Stärke, Dextrine, Cellulosen, Glykogen, einfache Zuckerarten, Fette u. Wachse usw. Berlin 1914. gr. 8. VI u. 507 pg. Mark 34.
- Band I—VII. 1910—1912. 1517. 734. 344. 352. 680. 396 u. 825 SS. Mark 270.
- Handbuch der Mineralchemie.** Bearbeitet von G. D. ACHIARDI, M. BAUER, A. LACROIX, J. H. L. VOGT u. a., herausgegeben von C. Doelter. (4 Bände.) Bd. III. Abteilung 2. Dresden 1913. gr. 8. SS. 161—320 mit 1 Figur. Mark 6,50.
- Bisher erschien (1912—1913): Band I (Allgemeine Einleitung; Kohlenstoff; Carbonate; Silicate I). 1022 SS. mit 125 Fig. Mark 41,60. — Bd. II. Abteil. 1—4. 480 SS. mit Fig. Mark 26. — Bd. III. Abteil. 1. 160 SS. mit Fig. 6,50.
- Köhler, H.**, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. 2., umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von H. Köhler und E. Gräfe. Braunschweig 1913. gr. 8. XXI. u. 504 SS. mit 259 Fig. Mark 18.
- Kunz, G. F.**, The curious Lore of Precious Stones, being a Description of their Sentiments and Folk Lore, Superstitions, Symbolism, Mysticism, use in Medicine, Religion and Divination etc. Philadelphia 1913. 8. XIV and 406 pg. with 49 plates (6 colored) and 25 figures. cloth. Mark 22.
- Moureu, C.**, Notions fondamentales de Chimie Organique. 4. édition. Paris 1913. 8. VI et 383 pg. 7,50 Mark.
- Norton, T. H.**, Die Chemische Industrie in Belgien, Holland, Norwegen und Schweden. Übersetzt und ergänzt von H. Grossmann. Braunschweig 1914. 8. X und 112 SS. Mark 4.
- Perrin, J.**, Die Atome. Deutsch von A. Lottermoser. Dresden 1914. gr. 8. XX und 196 SS. mit 12 Figuren. Mark 5.
- Smiles, S.**, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften. Aus dem Englischen übersetzt von P. Krassa, bearbeitet und herausgegeben von R. J. Herzog. Dresden 1914. gr. 8. XII und 576 SS. Mark 20.
- Wein, L.**, Physikalisch-chemische Untersuchungen über Alkaloide. München 1911. 8. 116 SS.
- Werner, A.**, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie. 3., vermehrte Auflage. Braunschweig 1913. 8. XX u. 419 SS. Mark 11.