Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II. Nr. 2. 15. Juli.

Apparate.

H. H. Bunzel und **H. Hasselbring**, *Ein Wärmeregulator für elektrisch regulierbare Trockenschränke mit konstanter Temperatur.* Vff. beschreiben einen *Wärmeregulator*, dessen Verwendung u. Konstruktion aus der dem Original beigegebenen Figur ersichtlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 949—51. Mai. Bureau of Plant Industry, U. S. Dept. of Agriculture.) STEINHORST.

Eine neue *Gebläselampe.* Es wird eine *Gebläselampe* beschrieben, die aus einem kleinen, elektrisch betriebenen Gebläseventilator, der durch Steckkontakt an die Lichtleitung anzuschließen ist u. dem Mundstück, das die Gaszuführung trägt, besteht. Die Gebläselampe kann auch als *Lötlampe* verwendet werden. Die Lampe wird unter dem Namen „Electro" von der Firma KLIMSCH & Co. in Frankfurt a. M. in den Handel gebracht. (Chem.-Ztg. **38**. 627. 16/5.) JUNG.

H. Voswinckel, *Einfacher Apparat zur katalytischen Reduktion mittels Wasserstoffs.* Der bereits früher (Chem.-Ztg. **37**. 489; C. **1913**. I. 2014) beschriebene App. wird jetzt etwas anders montiert und druckfester gearbeitet von der Ges. f. Laboratoriumsbedarf m. b. H., BERNHARD TOLMACZ & Co., Berlin N. 4, Chausseestr. 25, hergestellt und vertrieben. (Chem.-Ztg. **38**. 634. 19/5. Lab. f. organ. Chem. d. Kgl. Techn. Hochsch. Charlottenburg.) JUNG.

Annibale Ferraro, *Indicatorenstöpsel für Destillationen.* Bei Kjeldahldestst. ist es sehr schwer, den Endpunkt der Dest. festzustellen, da vorzeitiges Öffnen der Apparatur leicht zu NH_3-Verlusten führt. Vf. hat in das System zwischen Kolben und Kühler einen eingeschliffenen Stöpsel eingefügt, aus dem ohne Öffnen des App. in die übergehenden Dämpfe ein Tropfen Indicatorlsg. gebracht werden kann. Der praktische App. wird an einer Abb. eingehend beschrieben. Dieserhalb siehe Original. (Boll. Chim. Farm. **53**. 8—9. 3/1.) GRIMME.

Hermann Rohmann, *Ein Röntgenspektroskop.* (Vgl. DE BROGLIE u. LINDEMANN, C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 944; C. **1914**. I. 1804.) Das Spektroskop besteht aus einem zylindrisch gebogenen Glimmerblatt, das der zu analysierenden Strahlung ausgesetzt wird. Die von den einfallenden Strahlen unter verschiedenen Winkeln getroffenen Stellen reflektieren dabei praktisch nur je eine bestimmte Wellenlänge. (Physikal. Ztschr. **15**. 510—12. 15/5. [21/4.] Straßburg i/E. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

L. Bouchet, *Über eine manometrische Anordnung zur Untersuchung sehr kleiner Deformationen des Kautschuks.* Es wird eine Vorrichtung zur Messung der Deformationen eines Kautschukzylinders durch mechanischen Druck angegeben. Einige Messungen an dem Luftschlauch eines Zweirades ergaben für den YOUNGschen

Modul den Wert: $1/E = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1495—97. [25/5.*].) MEYER.

L. Lutz, *Über eine Anordnung zum Nachweis der im Kautschuk zurückgebliebenen Acetylenkohlenwasserstoffe.* Der App. besteht aus einem Kolben mit einfach durchbohrtem Stopfen, der eine doppelt gebogene Glasröhre trägt. Der im Stopfen endigende vertikale Schenkel des Glasrohres ist ca. 10 cm, der sich hieran ansetzende horizontale Teil 10—15 cm lang; dieser horizontale Teil setzt sich in den abwärts gerichteten Schenkel fort. Man erhitzt den fein zerschnittenen Kautschuk mit 10 Tln. W. zum Sieden und reguliert die Temp. dann in der Weise, daß die Wasserdämpfe sich in dem aufsteigenden Teil der Glasröhre kondensieren und in den Kolben zurückfließen, während die KW-stoffe in den horizontalen Teil der Röhre übertreten und dort nach ca. 3-stünd. Kochen gesammelt oder durch eine nunmehr beginnende verstärkte Dest. in den absteigenden Teil der Röhre und in ein anschließendes Sammelgefäß übergetrieben werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **21**. 193—95. April.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Richard Lorenz und **W. Eitel**, *Beiträge zur Atomistik. Nr. 2. Über die allgemein gültigen Formeln für die örtliche Verteilung der Teilchen eines kinetischen Feldes.* Die früher (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 293; C. **1914**. I. 2082) berechneten Formeln für die örtliche Verteilung und dem durchschnittlichen Abweichungsgrad von Teilchen eines kinetischen Feldes sind inzwischen durch SMOLUCHOWSKI verbessert worden und haben in der neuen Form in einer Arbeit von THE SVEDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 547. 556; C. **1910**. II. 850) Verwendung gefunden. Diese neuen Formeln werden in der vorliegenden Arbeit abgeleitet. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 434—40. 5/5. [13/2.] Frankfurt a/M. Inst. f. physikal. Chem. d. Physikal. Vereins.) LEIMBACH.

D. Zavriew, *Beiträge zur Atomistik. Nr. 3. Notiz über die Darstellung wässeriger kolloidaler Lösungen von unedlen Metallen durch Zerstäubung.* (Nr. 2 s. vorst. Ref.) Unter Anwendung oszillatorischer Entladungen mittels einer HOLTZschen Influenzmaschine u. Einschaltung einer Funkenstrecke hinter das Zerstäubungsgefäß gelingt die Darst. wss., kolloidaler Lsgg. von Aluminium, Eisen, Magnesium, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, Zink, Quecksilber. — In einem Nachtrag weist R. LORENZ auf ähnliche Verss. von BREDIG (Ztschr. f. physik. Ch. **32**. 127; C. **1900**. I. 531) hin. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 507—10. 5/5. [13/2.]; **88**. 22. 23/6. [12/5.] Frankfurt a/M. Inst. f. physikal. Chem. d. Physikal. Vereins.) LEIMBACH.

Fred. Wallerant, *Beitrag zum Studium des Polymorphismus.* Die *Malonsäure* ist trimorph, die bei gewöhnlicher Temp. stabile Form triklin. Dieselbe geht bei 94° durch indirekte Umwandlung in eine schwächer doppelbrechende monokline Form über, aus der sich bei der immer unter Überschmelzung erfolgenden Abkühlung eine dritte, bei keiner Temp. stabile Modifikation bildet. Die letztere Umwandlung erfolgt direkt, indem die Symmetrieebene der monoklinen Krystalle zur Zwillingsebene für zahlreiche hemitrope Lamellen wird. Diese triklinen Krystalle sind optisch positiv und wandeln sich allmählich in die 1. Modifikation um. — *Monochlorcampher* ist bei gewöhnlicher Temp. monoklin mit ziemlich großem Achsenwinkel, wird aber bei 70° kubisch. Diese reversible Umwandlung erfolgt rasch ohne Überschmelzung. — *Benzylcinnamat* verharrt geschmolzen im überschmolzenen Zustande. Beim Abkühlen mit Chloräthyl erscheinen zunächst nicht stabile, monokline, pseudoternäre, positive Krystalle, dann stabile, zweiachsige, stärker doppel-

brechende Sphärolithen, wobei Wiederlsg. erfolgt. — *Benzaldoxim.* Überschmolzen u. mit Chloräthyl abgekühlt, läßt dieser Körper nicht stabile, zweiachsige, stark doppelbrechende Krystalle entstehen, welche bei steigender Temp. schmelzen. Erst nach der Lsg. erscheinen die stabilen, zweiachsigen und noch viel stärker als die ersten doppelbrechenden Krystalle. — *Paratolylphenylaceton.* Die stabile Form ist pseudoeinachsig und negativ. Die durch Überschmelzung erhaltene, nicht stabile Form ist zweiachsig positiv mit großem Achsenwinkel. Beide Formen halten sich lange nebeneinander. — *Trinitrometakresol.* Die stabile Form ist gelbbraun, dichroitisch, zweiachsig negativ, oft getrübt; die nicht stabile sehr klar, schwächer doppelbrechend, zweiachsig positiv. Beide Formen erscheinen gleichzeitig in der überschmolzenen Fl. u. können bei gewöhnlicher Temp. im gegenseitigen Kontakt wachsen. Die indifferente Temp. beträgt etwa 20°, denn man muß die nicht stabile Form leicht erhitzen, um ihre Umwandlung beobachten zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1473—74. [25/5.*].) ETZOLD.

A. Boutaric, *Über den kritischen Koeffizienten und das Molekulargewicht der Stoffe im kritischen Punkte.* Diese Abhandlung deckt sich inhaltlich mit einer früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1080; C. **1913**. I. 207) referierten und ist nur durch ein größeres Zahlenmaterial erweitert. (Ann. Chim. [9] **1**. 437—60. Mai.) MEYER.

Jules Roux, *Untersuchung der Grenze einiger Vorgänge mittels der hydrostatischen Wage.* An eine empfindliche chemische Wage wird ein Schwimmkörper aus Quarz gehängt, der in eine Fl. eintaucht. Da der Quarzschwimmer von der Temp. fast unabhängig ist, so hängt der Auftrieb, den der Schwimmer erleidet, nicht von der Temp., sondern nur von der D. der Lsg. ab. Es wurde nun mit Hilfe dieser hydrostatischen Wage die D. von Fll. bestimmt, die ständig mit einem Salze gesättigt waren. So wurden z. B. die Änderungen der D. einer gesättigten Natriumsulfatlsg. in ihrer Abhängigkeit von der Temp. gemessen u. graphisch aufgetragen. Es zeigte sich bei 33° ein scharfer Knick in der Kurve, der auf einen Umwandlungspunkt hindeutet. Versuche, aus der Änderung der D. von Lsgg. solcher Salze, die ihre Farbe beim Erwärmen verändern, Schlüsse auf die stattfindenden Vorgänge zu ziehen, schlugen fehl. Bei der Verfolgung der allmählichen Neutralisation einer S. durch eine Base konnten aber in der D.-Konzentrationskurve gewisse Knicke festgestellt werden, die dem Auftreten bestimmter Salze entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1506—8. [25/5.*].) MEYER.

W. P. Dreaper, *Niederschlags- und Schichtenbildung in Abwesenheit von Gelen.* Es werden frühere Unterss. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 678; C. **1913**. II. 738) über die *Form der Krystalle und Niederschläge* fortgesetzt, die beim Vermischen zweier Fll. entstehen. Zu diesem Zwecke wird ein Capillarrohr, das mit der einen Reaktionsfl. gefüllt ist, in eine Kugel eingeführt, die mit der zweiten Fl. beschickt ist. Verdunstung der Lsgg. wird verhindert. Beim Vermischen von Bleiacetatlsg. mit Salzsäure bilden sich in dem Capillarrohr langsam *Bleichloridkrystalle*, u. zwar in zunehmenden Zwischenräumen, deren Entfernung verglichen werden kann mit den Schichtbildungsresultaten, die in Rohren von größerem Durchmesser in Gegenwart von Gelen erhalten werden. Man kann bei Ersatz der Salzsäure durch Kaliumferrocyanid schön ausgebildete Krystalle von *Bleiferrocyanid* erhalten. Bei Anwendung von Schwefelsäure oder von Kaliumsulfat bildet sich ein sehr feiner Niederschlag von *Bleisulfat*, der erst nach Monaten niedersinkt. Zuerst scheint er kolloidal zu sein, beim Absitzen krystallinisch. Bei Bariumchlorid u. Schwefelsäure oder Sulfat bilden sich gelegentlich Schichten von Bariumsulfat heraus. Auch *Bariumcarbonat* neigt bei seiner Entstehung zur Schichtbildung. Wenn ein poröses,

aber reaktionsunfähiges Material zugegen ist, kann man den Durchmesser der Capillare vergrößern. Auch unter diesen Bedingungen lassen sich Schichtbildungen erzielen. Die Ergebnisse sind durch photographische Abbildungen erläutert. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 163—66. April. [10/2.] London.) MEYER.

Werner Mecklenburg, *Über die Messung des Tyndalleffekts in kolloiden Lösungen.* Das gebaute *Tyndallmeter* beruht auf der Erzeugung eines Tyndallkegels und dessen Photometrie. Es kann sowohl konvergentes Licht für klarere Lsgg., als auch paralleles Licht für stärker getrübte Lsgg. verwendet werden. Der Apparat, der von FRANZ SCHMIDT und HAENSCH in Berlin geliefert wird, ist im Original nachzusehen. Die mit diesem App. gemachten Versuche haben gezeigt, daß sich die Trübung kolloider Lsgg. an dem in ihnen erzeugten Tyndallstreifen mittels des Tyndallmeters leicht und mit befriedigender Genauigkeit messen läßt. Die gemessenen Tyndallintensitäten hängen in mehr oder minder hohem Maße von den Versuchsbedingungen ab, so von den Dimensionen des Tyndallstreifens, von der Zusammensetzung der Lsg. und von der Stelle innerhalb der Fl., an der sich der gerade gemessene Teil des Tyndallstreifens befindet. Mißt man die Helligkeit eines nicht zu klein dimensionierten Tyndallstreifens unmittelbar unter der ebenen Oberfläche der Fl., in verschiedenen Entfernungen l von der Eintrittsstelle des Lichtes in den Trog, u. trägt sie als Funktion von l in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhält man eine eigentümliche Kurve, die bei der Extrapolation auf $l = 0$ einen für die Lsg. charakteristischen und innerhalb der Versuchsfehler der Anzahl der Teilchen in der Raumeinheit proportionalen Helligkeitswert liefert. Nach der RAYLEIGHschen Theorie soll auch die Intensität des abgebeugten Lichtes der Anzahl der Teilchen in der Raumeinheit proportional sein. Daß das Tyndallmeter vielfacher Anwendung fähig ist, dürfte kaum zu bezweifeln sein. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 172—81. April. [15/2.] Clausthal i. H. Chem. Lab. der Bergakad.) MEYER.

Paul Rohland, *Die Adsorptionsfähigkeit des Kaolins.* Nach den Angaben von NILS CARLI (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 2; C. **1913**. II. 2097) soll Kaolin keine nennenswerte Einw. auf kolloides Eisenhydroxyd haben. Dieses Ergebnis erscheint nicht einwandsfrei, da nach früheren Unterss. von ROHLAND gewisse Kaoline zweifellos adsorbieren. Auf der Adsorptionsfähigkeit der Kaoline beruht auch vielfach die technische Verwendung desselben. Wahrscheinlich hat es NILS CARLI mit einem wenig plastischen Kaolin zu tun gehabt, der in Berührung mit W. nur wenig Kolloide bildete u. daher auch nur geringe Adsorptionskraft besaß. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 193—95. April 1914. [30/12. 1913.] Stuttgart.) MEYER.

J. E. Harris, *Einige Adsorptionserscheinungen in Böden und Kaolin.* Verschiedene amerikanische Böden sind dadurch ausgezeichnet, daß sie bei der Berührung mit Lackmuspapier sauer reagieren, daß sie aber dem W. keine saure Rk. zu verleihen vermögen. Bringt man diese sauren Böden aber mit gewissen Salzlsgg. zusammen, so werden dieselben nach kurzer Berührung ebenfalls sauer. Zur Unters. gelangten sandig-lehmige Böden, die mit Lsgg. von *Natriumacetat*, *Kaliumnitrat* oder *Natriumchlorid* behandelt wurden. Bei wiederholter Behandlung desselben Bodens mit der Salzlsg. werden abnehmende Säuremengen in Freiheit gesetzt. Die Summe der freigemachten S. ist bei den verschiedenen Salzen verschieden, so daß sie nicht auf eine Umsetzung mit einer in den Böden befindlichen organischen S. von der Natur der Humussäuren zurückzuführen ist. Die Ursache ist vielmehr die Adsorption der in dem Salze enthaltenen Base durch den Boden, der eine gewisse Menge freigewordene S. entspricht. Wenn ein Boden zuerst mit einer verd. S. behandelt wird, so nimmt sein Vermögen, aus Salzlsgg. SS. frei zu

machen, erheblich zu, weil die S. die adsorbierten basischen Stoffe zu neutralisieren und in l. Prodd. überzuführen vermag. Aus diesen Tatsachen läßt sich erklären, warum ursprünglich neutrale oder schwach alkal. Böden, die längere Zeit in Kultur sind, allmählich sauren Charakter bekommen.

Kaolin greift in seinem ursprünglichen Zustande Salzlsgg. nicht an. Behandelt man ihn aber mit einer S., die dann ausgewaschen wird, so behält er gegen Lackmus eine deutlich saure Rk. und vermag aus Salzlsgg. SS. freizumachen. Gegen Schwefelsäure verhält sich Kaolin etwas anders als die untersuchten Böden, wahrscheinlich weil die Schwefelsäure beim Kaolin die Silicate durch chemische Umsetzung in kolloide Stoffe verwandelt. Diese kolloiden Stoffe besitzen selektive Adsorptionsfähigkeit. Daß die S. vom Kaolin und den Böden nicht adsorbiert und dann bei der Behandlung mit Salzlsgg. wieder in Freiheit gesetzt wird, konnte direkt gezeigt werden. Hingegen konnte fast quantitativ bewiesen werden, daß die Base des Salzes wirklich von den Böden und vom Kaolin adsorbiert wird. Als ein Boden durch längeres Kochen mit konz. Schwefelsäure von seinen organischen Verunreinigungen befreit worden war, besaß er nach sorgfältigem Auswaschen noch dieselbe Adsorptionsfähigkeit wie ein ursprünglicher nur mit verd. Salzsäure behandelter Boden, ein Zeichen, daß das selektive Adsorptionsvermögen nicht etwa auf organische Verunreinigungen zurückzuführen ist. (Journ. of Physical Chem. 18. 355—72. April. Chem. Lab. der Michigan Agricultural College Experiment Station in East Lansing, Michigan.) MEYER.

M. A. Gordon, *Adsorption durch Filterpapier.* Im Anschluß an Unterss. BAYLEYS (Journ. Chem. Soc. London 33. 304) werden Adsorptionsverss. ausgeführt, indem schmale Fließpapierstreifen in eine *Lsg. von Kupfer- und Cadmiumsulfat* gehängt und die Höhe des Aufstieges der beiden Salze im Fließpapier beobachtet wurde. In verd. Lsgg. steigt das Cadmiumsalz höher als das Cu-Salz. Aus den Verss. ergibt sich, daß Fließpapier ein selektives Adsorptionsvermögen für W. und für jeden gel. Stoff besitzt. Wird der gel. Stoff stärker adsorbiert, so erhält man beim Auftropfen auf das Fließpapier um den Tropfen einen Wasserring. Wird aber das W. stärker adsorbiert, so bildet sich in der äußeren Zone eine konzentriertere Lsg. Ob man in der äußeren Zone einen Wasserring oder eine konzentriertere Lsg. erhält, hängt außer von der Konzentration auch von der Natur des gel. Stoffes ab. Je stärker ein Salz im Verhältnis zum W. adsorbiert wird, desto größer ist die Endkonzentration, bei der noch ein Wasserring auftritt. Die Menge S. oder Base, die von dem Fließpapier aus einer Salzlsg. adsorbiert wird, ist kein Maß für die ursprüngliche Hydrolyse des Salzes in der Lsg. Die Annahme von SKRAUP, daß *Natriumcarbonat* in $^1/_{200}$-n. Lsg. vollständig hydrolysiert ist, trifft nicht zu. Da die Salzadsorption mit steigender Temp. abnimmt, so wird der Wasserring dann schmäler werden. Das Salz wird scheinbar beweglicher. Durch Hinzufügen von Stoffen, welche die Adsorption herabdrücken, wird die Beweglichkeit des Salzes erhöht. In dieser Weise wirkt z. B. Schwefelsäure auf eine Kupfersulfatlsg. Die Erscheinungen, die man beim Auftropfen einer Salzlsg. auf viel Fließpapier beobachtet, sind häufig etwas anders als diejenigen, die sich beim Eintauchen eines Streifens Fließpapier in viel Lsg. ergeben. Theoretisch hat jede gel. Substanz das Bestreben, sich allmählich gleichmäßig in einem kurzen Fließpapierstreifen zu verteilen. Praktisch kann man dieses Bestreben vernachlässigen. Die anscheinend scharfe Trennungslinie bei dem Wasserringe ist eine notwendige Folge der gewöhnlichen *Form der Adsorptionsisotherme.* Bei einer flacheren Adsorptionsisotherme würde der Gegensatz nicht so auffallend sein. (Journ. of Physical Chem. 18. 337—54. April. CORNELL-Univ.) MEYER.

R. O. Herzog und **A. Polotzky**, *Die Diffusion einiger Farbstoffe.* Eine Reihe von Farbstoffen wurde in W. zu 0,25% gel. und gegen W. diffundieren gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurde der Farbstoffgehalt in den wss. Schichten colorimetrisch bestimmt. Parallel zu den Verss. in wss. Lsg. wurden die Farbstoffe in 5%ig. reinster Gelatine gel. und gegen 5%ig. Gelatinegel diffundieren gelassen. Untersucht wurden *Naphtholgelb S*, *Naphtholgrün*, *Martiusgelb*, *Chrysoidin*, *Bismarckbraun*, *Chromotrop*, *Ponceau 3 R*, *Ponceau 4 R*, *Säureschwarz*, *Kongorot*, *Trypanrot*, *Thiazolgelb*, *Primulin*, *Auramin*, *Toluidinblau*, *Krystallviolett*, *Methylviolett*, *Säureviolett*, *Guineagrün*, *Eosin*, *Erythrosin*, *Rhodamin*, *Alizarinrot WS*, *Methylenblau*, *Nilblau A*, *Kapriblau G*, *Neutralrot*, *Safranin*.

Der hemmende Einfluß der Gelatine auf die Diffusion geht aus allen Verss. deutlich hervor. Der Unterschied zwischen dem Einfluß 15- und 10%ig. Gelatine ist sehr viel geringer als der Unterschied zwischen dem Einfluß der 10- u. 5%ig. Die Verteilung des Farbstoffs in den 4 Schichten entspricht in einer Reihe von Fällen der STEPHANschen Formel. In anderen Fällen ergeben sich Abweichungen von der Formel in dem Sinne, daß die höheren Schichten im Verhältnis zu den tieferen Schichten zuviel Farbstoff enthalten. Für den Diffusionskoeffizienten scheint sch folgende Beziehung am besten zu bewähren: $k = \frac{6,3}{\sqrt{M'}}$, wo M' das Mol.-Gew. des Farbstoffions darstellt. Die Zahl der Moleküle, die bei den höher als einfach molekular gel. Farbstoffen zusammentreten, berechnen sich nach der Gleichung: $\alpha = \frac{39,7}{k^2 \cdot M'}$. Bis zu einer Atomzahl ca. 50 liegen die Diffusionskonstanten bis gegen 0,2, bei höherer Atomzahl unterhalb 0,2. Zwischen Diffusion u. Dialyse besteht im allgemeinen Parallelität. Das Verhältnis Diffusionskoeffizient in W. : Diffusionskoeffizient in Gelatine schwankt zwischen 2 u. 10. Das vorliegende Versuchsmaterial läßt deutlich erkennen, daß die Diffusion eine additiv-konstitutive Eigenschaft ist, bei der die Beziehung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel eine große Rolle spielt. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 449—89. 5/5. [13/2.].) LEIMBACH.

Jean Perrin, *Osmotische Kompressibilität von Emulsionen, die als Flüssigkeiten mit sichtbaren Molekülen betrachtet werden.* Nach den früheren Unterss. lassen sich die Gasgesetze auf verd. Emulsionen anwenden, die gleich große Partikelchen enthalten, welche man als sichtbare Moleküle betrachten kann. Nach diesen Gesetzen läßt sich die Verteilung berechnen, welche die Moleküle in einer Säule unter dem Einfluß der Erdschwere und der BROWNschen Bewegung schließlich im Gleichgewicht einnehmen. Ferner läßt sich die AVOGADROsche Konstante N auf diese Weise berechnen. Es war nun zu erwarten, daß eine nichtverd. Emulsion sich wie eine komprimierte Fl., deren Moleküle sichtbar sind, verhalten würde, u. daß die VAN DER WAALSsche Theorie hier einen nützlichen Führer geben würde. Als osmotische Kompressibilität soll die Art und Weise bezeichnet werden, in der der osmotische Druck von der Konzentration der Partikelchen abhängt. Zur Erkenntnis dieser Erscheinung genügt es, wenn man die Gleichgewichtsverteilung in einer vertikalen Säule der Emulsion beobachtet, in der alle Partikelchen ausgezählt sind. Die Konzentration in jeder Schicht ist nach früheren Methoden leicht zu bestimmen. Der osmotische Druck in den verschiedenen Schichten läßt sich unter Anwendung der Gleichungen für eine exponentielle Verdünnung der Partikelchen mit steigender Höhe in der Flüssigkeitssäule ebenfalls leicht berechnen. Es ist der osmotische Druck P einer Schicht, die sich um s senkrecht über einer anderen Schicht vom osmotischen Druck P_0 befindet, gleich $P_0 + \mathfrak{N} \frac{w}{s}$, wo w das wirkliche Gewicht eines Partikelchen und $\mathfrak{N}$ die Anzahl der Partikelchen zwischen diesen beiden

Schichten ist. Durch Verb. mit der VAN DER WAALSschen Gleichung erhält man die Beziehung $P_0 + \mathfrak{N}\frac{w}{s} = \frac{RT}{N}n + \frac{bRT-a}{N^2}n^2$. Durch eine zweite Messung kann man dann den unbekannten osmotischen Druck P_0 ausschalten u. erhält die Gleichung $\frac{w}{s}\frac{\mathfrak{N}}{n-n_0} = \frac{RT}{N} + \frac{bRT-a}{N^2}(n+n_0)$, wo R die Gaskonstante, T die absolute Temp., a und b die VAN DER WAALSschen Konstanten, N die AVOGADROsche Zahl ist. Trägt man nun als Abszisse $(n+n_0)$ und als Ordinate $\frac{\mathfrak{N}}{n-n_0}$ auf, so erhält man eine gerade Linie, deren Ausgangspunkt $\frac{s}{w}\frac{RT}{N}$ die Zahl N ergibt. Diese Beziehungen sind von RENÉ CONSTANTIN (vgl. folgendes Ref.) geprüft worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1168—71. [27/4.*].) MEYER.

René Constantin, *Experimentelle Untersuchung der osmotischen Kompressibilität von Emulsionen.* Nach den im vorsteh. Ref. entwickelten Darlegungen wurde die Abhängigkeit des *osmotischen Druckes* von der Konzentration untersucht. Als Versuchsobjekt diente eine *Gummiguttemulsion*, deren gleichgroße, kugelförmige Partikelchen einen Radius von 0,33 μ besaßen. Die Art der photographischen Best. der Konzentration und des osmotischen Druckes muß im Original nachgesehen werden. Auf Grund der Messungen wurde dann die Kurve $\frac{P-P_0}{n-n_0}$ als Funktion von n konstruiert. Sie ist für mittlere Verdünnungen eine Gerade. Für den Ausdruck $bRT-a$ ergibt sich daraus der Wert $4{,}9\cdot10^{22}$, und für bRT der Wert $0{,}96\cdot10^{22}$. Die Kurve wird dann eingehend diskutiert, wobei auf einen inneren negativen Druck geschlossen wird, der mit einer Abstoßung zwischen den Partikelchen in naher Beziehung steht. Nach GOUY ist diese Abstoßung darauf zurückzuführen, daß die Partikelchen von einer Schicht Ionen umgeben sind, deren Dicke in diesem Falle zu 0,18 μ berechnet wird. Die *Avogadrosche Zahl* wird aus den CONSTANTINschen Messungen zu $60\cdot10^{22}$ berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1171—73. [27/4.*].) MEYER.

C. Mebius, *Über die Kompressibilitätsgleichung der Gase und der Flüssigkeiten, die sich aus den Fundamentalgleichungen der Hydrostatik ableitet.* Aus den hydrostatischen Grundgleichungen wird die Formel:

$$-\varrho\frac{dV}{d\varrho} = b_0 - 2a\varrho + 3c\varrho^2 + 2d\varrho T + 4e\varrho^3 + 3f\varrho^2 T + 2h\varrho T^2 + \ldots$$

abgeleitet, in der ϱ das spezifische Gewicht des Stoffes unter dem Drucke p, v das spezifische Volumen, T die absolute Temp., V das Potential in dem betrachteten Punkte, a, b, c usw. Konstanten bedeuten. Durch Integration erhält man:

$$p = b_0\varrho - a\varrho^2 + c\varrho^3 + d\varrho^2 T + e\varrho^4 + f\varrho^3 T + h\varrho^2 T^2 + \ldots + q + C(T).$$

Es wird gezeigt, daß sich aus dieser allgemeinen Gleichung unter Berücksichtigung nur des ersten Ausdruckes und Vernachlässigung von q das *Boyle-Mariottesche Gesetz* ergibt. Berücksichtigt man die beiden ersten Ausdrücke, so ergibt sich $v(p + a\varrho^2) = RT$. Zieht man in der Differentialgleichung auch noch den Ausdruck $2d\varrho T$ heran, so erhält man die *van der Waalssche Formel.* Berücksichtigt man sämtliche Ausdrücke der Differentialgleichung, so ergibt sich nach geeigneter Umformung die Beziehung $(p + a_1\varrho^2)(v - b_1) = RT$, wo a_1 und b_1 aber nicht mehr Konstanten sind. (Ann. Phys. [9] 1. 485—88. Mai.) MEYER.

R. Beutner, *Weitere Untersuchungen über das elektrodenähnliche Verhalten wasserunmischbarer organischer Substanzen.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (Ztschr. f. physik. Ch. **19**. 319. 467; C. **1913**. I. 1854; II. 472) werden hier Potentialdifferenzen experimentell untersucht, die an der Berührungsfläche wasserunmischbarer, elektrolytisch leitender organischer Substanzen und wss. Salzlsgg. auftreten. Als organische Substanzen kommen zur Verwendung *Salicylaldehyd*, *o-Kresol*, *m-Kresol*, *p-Kresol*, *Phenol*, *o-Toluidin*, *Nitrobenzol mit Zusätzen von* $^1/_5$ *g Mol. o-Nitrobenzoesäure, von* $^1/_5$ *g Mol. Dimethylanilin, von* $^1/_{10}$ *g Mol. o-Nitrobenzoesäure* + $^1/_{10}$ *g Mol. Dimethylanilin*, *Guajacol*, *Acetophenon*, *Benzylalkohol*, *Benzaldehyd*, *Anisaldehyd*, *Zimtaldehyd*, *Acetessigester*. Als Salze in wss. Lsg. Na_2SO_4, K_2SO_4, *NaCl*, *KCl*, NH_4Cl, *NaBr*, *KBr*, *NaJ*, *KJ*, $NaNO_3$, KNO_3, *NaSCN*, *KSCN*, *Na-Salicylat*, *Na-Benzoat*, *Na-Oleat*, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, *salzsaures Anilin*, *salzsaures Monomethylanilin*, *salzsaures Dimethylanilin*, *salzsaures Dimethyltoluidin*.

Das wichtigste Ergebnis der Unters. ist, daß durch zwei gleichkonz., wss. Lsgg. zweier Elektrolyte, welche durch eine Schicht einer wasserunmischbaren organischen Substanz mit elektrolytischem Leitvermögen getrennt sind, eine EMK. erzeugt wird, die von den Teilungskoeffizienten dieser beiden Salze zwischen W. und der organischen Fl. gemäß der elektromotorischen Phasengrenzregel abhängt. Diese Theorie stützt sich auf die Beobachtung, daß bei Ketten, welche ein Hydrochlorid einer organischen Basis in der einen und NaCl in der anderen Salzlsg. enthalten, die erstere Lsg. stets negativ ist. Dies liegt im Sinne der Theorie, weil man annehmen kann, daß für das Hydrochlorid der organischen Basis der Verteilungskoeffizient organisches Lösungsmittel-W. größer ist als für NaCl. Bei Ketten, welche ein Na-Salz einer organischen S. in der einen u. NaCl in der anderen Lsg. enthalten, ist die erstere Lsg. positiv. Dies entspricht dem größeren Teilungskoeffizienten für das organische Na-Salz. Eine weitere Stütze der Theorie ist, daß Substanzen mit relativ hohem Verteilungskoeffizienten eine zeitliche Irreversibilität der Potentialdifferenz hervorrufen. Und schließlich ändert sich in binären Salzlsgg. die EMK. nicht linear mit dem Mischungsverhältnis. Zusätze des Salzes mit den größeren Teilungskoeffizienten beeinflussen die Potentialdifferenz stärker wie gleiche Zusätze des Salzes mit den kleineren Teilungskoeffizienten.

Für einige derartige Potentialdifferenzen wird das Gesetz von der Unabhängigkeit der Ionenwrkg. experimentell aufgefunden und thermodynamisch abgeleitet. Ferner wird auf die Ähnlichkeit der elektromotorischen Ionenreihen mit der Ionenreihe, wie sie bei Agglutinationserscheinungen beobachtet wurde, hingewiesen. Die Einführung eines Begriffes wie „Adsorptionspotential" (nach E. Baur, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 590; C. **1913**. II. 887) zur Erklärung der Potentialdifferenzen wird nicht für zweckmäßig angesehen.

In einem Nachtrag wird noch gezeigt, wie man aus Leitfähigkeitsmessungen der nichtwss. Phase die EMK. des *Guajacols* berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 385—408. 5/5. [8/1.] New-York. Rockefeller Inst. for Med. Research. Biolog. Abt.) Leimbach.

A. Ssachanow, *Über die Einwirkung der Elektrolyte auf das Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln. I.* Während man in wss. Lsgg. entweder keine oder sehr kleine dissoziierende Wrkg. der Ionen bemerkt, erhöhen die Ionen in Lösungsmitteln mit kleinen DEE. sehr bedeutend den Dissoziationsgrad der Elektrolyte, weswegen die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytgemische in diesen Lösungsmitteln stets viel höher ist, als es nach der Berechnung erwartet wird. Vf. untersucht die Leitfähigkeiten der Gemische von *Kaliumformiat* u. *Pyridinacetat*, sowie *Pyridinacetat* und *Anilinacetat* in *Essigsäure*; Gemische von *Tetraäthylammoniumjodid* mit *Anilinhydrobromid* und *Ammoniumjodid* in *Anilin*, sowie die Gemische

von *Pyridinhydrobromid* mit *Diäthylaminhydrochlorid* und *Pyridinhydrochlorid in Chloroform.* Die Zunahme der Leitfähigkeit erweist sich um so größer, je kleiner die DE. des betreffenden Mediums ist, somit wirken in diesen Lösungsmitteln die Elektrolyte aufeinander dissoziierend. Die Theorie der Gemische und der isohydrischen Lsgg. ist auf diese Lösungsmittel nicht anwendbar. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 441—48. 5/5. [Februar.] Moskau. Landwirtschaftl. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

G. R. Mines, *Die Bedeutung des Ionenvolumens für die Wirkung von Elektrolyten auf kolloide Systeme.* (Vgl. folg. Ref.) Nach einer früheren Unters. (Kolloidchem. Beih. **3**. 191; C. **1913**. II. 5) unterscheiden sich komplexe, dreiwertige Kationen von den einfachen dreiwertigen Kationen bezüglich ihres Vermögens, elektrische Ladungen auf kolloide Oberflächen zu übertragen. Unter der Annahme, daß die Ladungsänderung einer Oberfläche durch ein Ion dadurch zustande kommt, daß sich dasselbe an die Oberfläche ansetzt, hängt die Ladungsänderung von der elektrischen Ladung des Ions und von der Adhäsion desselben an der Oberfläche ab. Diese Adhäsion beruht auf elektrischen Kräften und hängt besonders von der Natur der betreffenden Oberfläche (wahrscheinlich von ihrem spezifischen Induktionsvermögen) und von der *oberflächlichen Ladungsdichte* ab. Diese Ladungsdichte ist der Wertigkeit des Ions direkt und seinem Volumen umgekehrt proportional. Die Ladungsdichte des dreiwertigen Kations $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ ist ungefähr ein Fünftel von der des einfachen Ions La^{+++}. Wenn nun die induzierende Fähigkeit einer Oberfläche gering ist, wird sich das komplexe Ion nicht an dieselbe anlagern, wohl aber kann dies das einfache Ion machen. Ist aber das spezifische Induktionsvermögen der Oberfläche größer, so daß das komplexe Ion mit seiner geringen oberflächlichen Ladungsdichte festgehalten werden kann, so wird das komplexe Ion eine ebenso große Ladung auf die Oberfläche übertragen wie das einfache Ion. Dies ist anscheinend der Fall bei den suspensoiden Kolloiden. In vielen Fällen wirkt nun das komplexe Ion stärker als das einfache, wie sich bei der Ausflockung des kolloiden Goldes, der kolloiden Kieselsäure und gewisser Adsorptionsverbb. des Jods gezeigt. Diese Verbb. haben den Charakter von Suspensionskolloiden, u. die fällende Wrkg des komplexen dreiwertigen Ions erweist sich als ungefähr doppelt so groß als jene des einfachen dreiwertigen Ions. Die Frage, ob auch diese Unterschiede auf Unterschiede des Ionenvolumens zurückgeführt werden können, soll in der folgenden Abhandlung untersucht werden. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 167—68. April. [12/1.] Cambridge.) MEYER.

G. R. Mines, *Über die Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Ionenvolumen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Zur Erklärung der Wirkungsunterschiede verschiedener Ionen auf kolloide Systeme ist die Ionenbeweglichkeit vielfach herangezogen worden. Andererseits scheint das Ionenvolumen in gewissen Fällen eine Rolle zu spielen. Es sollte daher festgestellt werden, ob beide Faktoren in Beziehung miteinander stehen. Dazu wurde die Leitfähigkeit zweier Salze bei 18° gewählt, von denen das eine ein einfaches, das andere ein komplexes dreiwertiges Ion liefert.

Konzentration	Spezifische Leitfähigkeit des $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$CeCl_3$	Konzentration	Spezifische Leitfähigkeit des $[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$CeCl_3$
m/20	0,0125	0,01165	m/320	0,00113	0,001135
m/40	0,00689	0,00626	m/640	0,000596	0,000643
m/80	0,00397	0,00368	m/1280	0,000302	0,000318
m/160	0,00214	0,00210	m/2560	0,000153	0,000176

Die *Beweglichkeit des Luteokobaltions* ist also nur wenig geringer als die des *Cerions*, obgleich sein Volumen das 13fache des Volumens des letzteren ist. Auch

aus *Diffusionsversuchen* ergibt sich, daß das komplexe Kobaltsalz etwas schneller diffundiert als das einfachere Cersalz. Da die Größenunterschiede der Ionen nicht imstande sind, eine Erklärung des Widerstandes zu geben, den die Ionen bei ihrer Bewegung durch die Fl. erfahren, so scheint die altbekannte Annahme erforderlich zu sein, daß die kleineren Ionen von einer größeren Menge W. umgeben sind, als die größeren. Dies läßt sich durch die größere Ladungsdichte der kleineren Ionen erklären, die infolge dieser größeren elektrischen Dichte auch mehr Wassermoleküle zu binden vermögen. Nach dieser Hypothese muß in einer Reihe von Ionen gleicher Wertigkeit und ähnlicher Struktur, aber zunehmender Größe, der auf der Wasserhülle beruhende Widerstand sich verringern, der durch die Größe des Ions bedingte aber zunehmen. Eine Andeutung dieses Verhaltens läßt sich vielleicht schon bei den Alkalimetallen wahrnehmen. Für jede Wertigkeit muß dann eine optimale Größe existieren, bei der die Beweglichkeit am größten ist. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 168—70. April. [12/1.] Cambridge.) MEYER.

Frank Horton, *Die von gewissen Substanzen beim Erhitzen auf einem Nernststift erzeugte Ionisation.* Bei den bisherigen Unterss. über die Erzeugung von Ionen aus h. Körpern wurden als Unterlage meist Platin oder andere Metalle benutzt. Vf. untersuchte die Thermoionisation von *Kalk* und von *Natriumphosphat*, indem er diese Substanzen auf einem Nernststift erhitzte. Es zeigte sich, daß die von einem glühenden Nernststift ausgehende negative Ionisation sehr stark erhöht wird, wenn das Stäbchen mit einem Kalküberzug versehen ist; die negative Emission aus Kalk auf einem Nernststäbchen ist von derselben Größenordnung wie die aus Kalk auf Platin. Die letztere kann also nicht, wie es von WILSON (Philos. Magazine [6] **21**. 634; C. **1911**. II. 181) angenommen wurde, aus dem Platin stammen. Die Form der Strom-Druckkurve ist für die positive Emission aus einem Nernststift (allein) sehr ähnlich der entsprechenden Kurve für die positive Emission aus reinem Platin. Ebenso ähnelt auch die Kurve, die man für die positive Emission aus Natriumphosphat auf einem Nernststift erhält, sehr der Kurve, die Natriumphosphat beim Erhitzen auf Platin liefert. Die Wrkg. des Natriumphosphats besteht wahrscheinlich darin, daß es 1. in verstärktem Maße B. positiver Ionen an der Oberfläche der Anode bewirkt, 2. die Natur des gasförmigen Materials verändert, durch welches die Entladung geht (der Raum um die Anode enthält jetzt Moleküle des verflüchtigten Salzes, bezw. seiner Dissoziationsprodd.). Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**. 414—24. 5/5. [9/3.*] ST. JOHN's Coll.) BUGGE.

Ernest Wilson, *Die magnetischen Eigenschaften des Eisens bei Ausschaltung des Erdmagnetismus.* Vf. untersuchte die magnetischen Eigenschaften eines 3% Silicium enthaltenden *Eisens* („*Stalloy*") unter dem Einfluß schwacher magnetischer Kräfte bei Abschirmung des Erdmagnetismus. Die Verss. zeigen, daß der Erdmagnetismus die Magnetisierbarkeit des Eisens stark beeinflußt. Vergleicht man die Resultate, die man erhält, wenn man das Eisen magnetisiert und dann sorgfältig entmagnetisiert, während es gegen den Erdmagnetismus abgeschirmt ist, mit den Resultaten ähnlicher Verss., bei denen dasselbe Material in entmagnetisiertem Zustande der Wrkg. des Erdmagnetismus ausgesetzt wird, so hat das Verhältnis der Permeabilitäten ein Maximum von 1,79, wenn die magnetische Induktion den Wert 172 hat, und das Verhältnis der maximalen Permeabilitäten beträgt 1,24. Eine maximale Permeabilität von 5900 wurde erhalten, wenn die Eisenprobe bei Ausschaltung des Erdmagnetismus durch eine Kraft 1,8 C.G.S.-E. magnetisiert wurde; dieser Wert ist 1,28 mal so groß wie die maximale Permeabilität, die mit dem entmagnetisierten Eisen unter der Wrkg. des Erdmagnetismus erhalten wurde.

Die Energiezerstreuung durch magnetische Hysteresis ist für eine gegebene magnetische Induktion geringer, wenn das Eisen abgeschirmt und entmagnetisiert wird, als wenn es zuerst entmagnetisiert und dann dem Erdmagnetismus ausgesetzt wird. Der „STEINMETZ-Index" nimmt erst bis zu einem Maximum von ca. 3 für eine Kraft von ca. 0,008 C.G.S.-E. zu und wird dann mit abnehmender Kraft kleiner; hierbei ändert sich die Form der Hysteresiskurven, die praktisch gerade Linien werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 179—88. 1/5. [26/2.*] London. Univ. King's Coll. Sir WILLIAMS SIEMENS Engineering Lab.) BUGGE.

A. E. Oxley, *Über eine Anwendung des molekularen Feldes bei diamagnetischen Substanzen.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**. 282; C. **1913**. II. 1543.) Nach der Anschauung des Vfs. können die Kräfte, welchen die Moleküle bei einer diamagnetischen Krystallstruktur unterworfen sind, als magnetische Kräfte aufgefaßt werden. Die mit 1 g einer Substanz verbundene magnetische Energie kann durch den Ausdruck $\frac{a_c' I^2}{2 \varrho}$ wiedergegeben werden, worin a_c' die Konstante des molekularen Feldes der diamagnetischen Substanz, I die Gesamtheit der „lokalen" Intensitäten der Magnetisierung pro Volumeinheit und ϱ die D. der Substanz ist. Wenn beim Erhitzen der diamagnetischen, krystallinen Substanz die Moleküle rotieren, muß für eine bestimmte Temperaturerhöhung mehr Wärme zugeführt werden, als wenn sie nicht rotieren. Die entsprechende Zunahme der spezifischen Wärme ist durch den Ausdruck $\frac{a_c'}{2 J \varrho} \cdot \frac{I \partial I}{\partial \vartheta}$ gegeben (J = mechanisches Äquider Calorie). Das molekulare Feld, $a_c' I$, ist von der Größenordnung des ferromagnetischen Feldes von WEISS (10^7 Gauß). Der Ausdruck für die Zunahme der spezifischen Wärme nimmt ein Maximum an in der Nähe des Schmelzpunktes und entspricht daher den z. B. beim *Natrium* und *Quecksilber* gemachten Erfahrungen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**. 450—51. 5/5. [23/2.*] Trinity Coll.) BUGGE.

Ferdinand Schmidt, *Messungen der Temperaturänderung von Dielektrizitätskonstanten.* LENARD hat nachgewiesen, daß bei den Erdalkaliphosphoren eine Verschiebung des Erregungsmaximums mit der Temperatur auch einer entsprechenden Veränderung der Dielektrizitätskonstanten entspricht. (Ann. der Physik [4] **31**. 667; C. **1910**. I. 1406.) Um nun nachzuweisen, ob auch bei anderen Stoffen ähnliche Verschiebungen der DE. mit der Temperatur vorkommen, hat der Vf. den *Schwefel* genauer untersucht. Wegen der Kleinheit der zu erwartenden Änderung mußte eine Differentialmethode benutzt werden. Die Verss. erstreckten sich auf das Temperaturintervall von —180 bis +140°. Die Änderung der DE. betrug bei *Schwefel* im Mittel 0,001 pro Grad, bei einem gleichfalls untersuchten *Wismut-Natrium-Calcium-Phosphor* 0,002 pro Grad, u. zwar stieg die DE. in beiden Fällen mit wachsender Temp. (Ann. der Physik [4] **44**. 329—36. 12/5. [10/3.] Heidelberg. Radiologisches Inst. d. Univ.) SACKUR.

L. Stramp, *Beitrag zur Untersuchung photoelektrischer Erscheinungen, die sich an dielektrischen Flüssigkeiten zeigen.* Nach einer Übersicht über die bisherigen Unterss. wird die Wrkg. ultravioletter Strahlen auf den Verlust einer positiven oder negativen elektrischen *Ladung des fl. Paraffins, Petroleums, Erdöls* (de l'huile de schiste) und *des russischen Mineralöls* untersucht. Die Beschreibung der Apparatur ist im Original nachzulesen. Es konnte festgestellt werden, daß die ultravioletten Strahlen auf die elektrische Entladung der genannten Fll. deutlich einwirken. Die Entladung ist sehr groß, wenn das fl. Paraffin und das Petroleum positiv, das Erdöl und das russische Mineralöl negativ aufgeladen sind. Es konnte

gezeigt werden, daß es sich um eine photoelektrische Oberflächenwrkg. handelt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1914**. 45—62. 10/1. 1914. [24/5. 1914.] Louvain.) MEYER.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie. XXII. Über Formen und Farben des Silbers.* (Vgl. Kolloid-Zeitschrift **14**. 34; C. **1914**. I. 2029.) Es werden die Unterss., deren erster Teil in J. M. EDERS Jahrbuch für Photographie 1914 erschienen ist, fortgesetzt. Es war dort gezeigt worden, daß die *Reduktion von Silbernitratlsgg.* durch Hydrochinon in hohem Maße durch die Ggw. insbesondere von Citronensäure und deren Salzen derart beeinflußt wird, daß anstatt des mehr oder weniger krystallinischen weißen Silbers das höher disperse schwarze Silber entsteht. Der Einfluß der *Citronensäure* ist ein ganz spezifischer, denn er tritt auch bei der Reduktion mit *Metol, Pyrogallol, Ferrosulfat* und bei der physikalischen Entw. auf. Die spezifische Wrkg. der Citronensäure wird dadurch zu deuten gesucht, daß Schutzhüllen von kolloidem Silbercitrat die einzelnen zuerst reduzierten Teilchen des Silbers bis zu einem gewissen Grade voneinander getrennt halten, so daß keine eigentliche Verschweißung zu kompaktem Metall eintreten kann. Der Endeffekt einer solchen Stabilisierung des Zerteilungsgrades durch innere Schutzhüllen ist wohl derselbe wie der durch Hydroxylionen etwa bei den LIESEGANGschen Verss. über das schwarze Silber. Treten beide Momente in Wirksamkeit, indem bei der Reduktion sowohl Citratbildung wie Stabilisierung durch OH-Ionen erfolgt, so entsteht der höchstmögliche Dispersitätsgrad des Silbers überhaupt. Dies zeigen die Arbeiten CAREY LEAs, dessen typischstes Silbersol durch Reduktion von Silbercitrat mit Eisenoxydulcitrat bei Ggw. von Alkali erhalten wird. Es werden dann noch die LEAschen Silberpräparate verschiedener Färbung erörtert. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 186—93. April. [4/2.] Wissenschaftl. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G. Frankfurt a. M.) MEYER.

Wilder D. Bancroft und **Harry B. Weiser**, *Flammenreaktionen. II. Die Luminescenz erhitzter Gase.* (Vgl. Journ. of Physical. Chem. **18**. 213; C. **1914**. I. 2086.) Nach einer eingehenden Erörterung der bisher erschienenen Literatur wird geschlossen, daß ein absolut durchsichtiges Gas bei keiner Temp. Licht ausstrahlt, wenn nicht irgendeine Rk. darin stattfindet. Ein gefärbter Dampf kann eine rein thermische Strahlung aussenden. Aber die wirkliche Luminescenz braucht in einem gegebenen Falle durchaus nicht gänzlich eine thermische zu sein. Es ist kein zwingender Beweis für die thermische Natur der Luminescenz, wenn sich zeigt, daß die Strahlung eines mäßig durchsichtigen Dampfes eine geringere Intensität hat als die entsprechende Strahlung eines schwarzen Körpers von derselben Temp. Die häufig gemachte Annahme, daß in der Wasserstoffflamme eine Temp. von 6600°, in der Kohlenmonoxydflamme eine solche von 7200° erreicht wird, scheint nicht gerechtfertigt zu sein. Die Behauptung, daß eine Kerzenflamme wohl Platin, nicht aber Natriumchlorid schmelzen kann, ist irreführend. Wenn die Luminescenz einer gegebenen Flamme ganz oder zum Teil auf Chemiluminescenz zurückzuführen ist, so ist es von Wichtigkeit, festzustellen, welche Rkk. in der Flamme sich abspielen, und inwieweit die Luminescenz auf diese Vorgänge zurückzuführen ist. Bei der Unters. von Flammenrkk. muß man sorgfältig zwischen Farben unterscheiden, die auf Emission und auf Absorption beruhen.

Im Anschluß an die vorhergehende Unters. werden die *Flammenreaktionen des Zinns und der Zinnsalze* qualitativ untersucht. Der Übergang des Sn in Stannosalze liefert eine carminrote Strahlung, während bei der Umwandlung von Stannoin Stannisalze eine grüne Luminescenz beobachtet wird. Es ist wahrscheinlich, daß die carminrote Farbe der Rk.: $Sn \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot}$, die grüne aber dem Vorgange:

Sn —→ Sn'''' entspricht. Über die Luminescenz des Überganges des Stanni- oder Stannoions in das undissoziierte Salz ist nichts bekannt. Die Unterschiede zwischen den Spektren des Zinnchlorids, -bromids u. -jodids sind auf die Absorptionsspektra der Halogene und der Salze zurückzuführen; vielleicht auch auf die Emission bei den Reaktionen der Halogene selbst.

Es wurden dann auch die *Flammenreaktionen des Kupfers und der Kupfersalze* untersucht. Die Umwandlung des Kupfers in Cuproion wird von einer grünen Luminescenz begleitet, während der Übergang des Cuproions in ein Cuprosalz von roter Luminescenz begleitet wird. Die Umwandlung des Cuproions hat eine blaue Luminescenz zur Folge, die wahrscheinlich auf die Rk.: Cu —→ Cu zurückzuführen ist. Die Intensität des grünen Lichtes ist so groß, daß das unbewaffnete Auge in der gewöhnlichen Kupferflamme kein Blau wahrnehmen kann, selbst wenn das Cu hauptsächlich zu Cuprisalz verbrennt. Die violettrote Farbe des undissoziierten Cuprichloriddampfes darf nicht als Luminescenz aufgefaßt werden. (Journ. of Physical Chem. **18**. 281—336. April. CORNELL Univ.) MEYER.

H. Werner, *Messung von Wellenlängennormalen im internationalen System für den roten Spektralbereich.* Im roten Spektralbereich sind bisher nur wenig Messungen von Wellenlängennormalen gemacht worden. Deshalb mißt der Vf. den *roten Teil des Bariumspektrums* mit großer Sorgfalt durch, u. zwar im Gebiet von 0,597 bis 0,791 μ. Das Spektrum wurde in einem Vakuumbogen erzeugt, in welchem die Linien weit schärfer erscheinen als im Luftbogen. (Ann. der Physik [4] **44**. 289 bis 296. 12/5. [7/2.] Tübingen.) SACKUR.

P. P. Ewald, *Die Intensität der Interferenzflecke bei Zinkblende und das Gitter der Zinkblende.* Die Verss. von BRAGG über die Reflexion von Röntgenstrahlen an Krystallen haben zur Aufstellung von Modellen über die Gitterstruktur dieser Krystalle geführt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **88**. 428; C. **1913**. II. 1844.) Es muß nun noch der Nachweis erbracht werden, ob die so erschlossenen Strukturen mit den älteren Röntgenphotographien von LAUE und seinen Mitarbeitern im Einklang stehen. Der Vf. diskutiert die LAUEschen Photographien unter diesem Gesichtspunkt und kommt für *Zinkblende und Diamant* zu einer vollständigen Bestätigung des BRAGGschen Modells. (Ann. der Physik [4] **44**. 257—82. 12/5. [26/1.].) SACKUR.

Thadée Peczalski, *Die Differentialskala der Temperaturen.* Nach W. THOMSON ist die absolute Temp. definiert durch die Beziehung $R = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Nun kann R entweder durch Vergrößerung von T_1 oder durch Verkleinerung von T_2 gleich der Einheit werden. Vom Standpunkte des Nutzeffektes aus werden dann die Unterschiede zwischen irgend einer endlichen Temp. u. dem absoluten Nullpunkt und zwischen einer endlichen Temp. und einer anderen unendlich großen Temp. äquivalent sein. Mit anderen Worten, das, was man den absoluten thermodynamischen Nullpunkt nennt, wird in einer Temperaturskala, die nicht durch gleiche Quotienten, sondern durch gleiche Differenzen definiert wird, gleich $-\infty$. Diese Temperaturskala kann man die Differentialskala nennen. Nach früheren Darlegungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 770; C. **1914**. I. 11) lautet nun die charakteristische Gasgleichung $vp = A \cdot e^{\int_{t_0}^{t} a \cdot dt} + m_1 p + \frac{m_2}{2} p^2 + \cdots$. Läßt sich auf das Gas das MARIOTTEsche Gesetz anwenden, so erhält man, da $a = \frac{1}{T}$ wird,

schließlich die Beziehung $T = T_0 e^{\int_{t_0}^{t} a \cdot d t}$. Ist a konstant, so hat man eine neue Temperaturskala, eine Exponentialskala. Bei dieser Exponentialtemp. werden die Ausdehnungskoeffizienten der vollkommenen Gase konstant. Die beiden Fundamentalpunkte (Schmelz- und Siedetemp. des W.) sind durch die Konstante $a = 0{,}00312$ charakterisiert. Ferner ist das Temperaturintervall in Exponentialgraden zwischen normalem Siedepunkt und kritischer Temp. für alle Stoffe von derselben Größe. Die Exponentialtemp. spielt eine analoge Rolle wie die reduzierten Tempp. Die Nutzeffekte thermodynamischer Maschinen werden gleich, wenn man die Temperaturdifferenzen $T_1 - T_2$ in Exponentialgraden ausdrückt. Die Leitfähigkeitskoeffizienten der Krystalle und vieler anderer Stoffe werden bei Benutzung der Exponentialskala unabhängig von der Temp. Schließlich nehmen die spezifischen Wärmen mit der Temp. zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1164—66. [27/4.*].) MEYER.

Thadée Peczalski, *Die Ausdehnungskoeffizienten und die thermischen Erscheinungen.* Zusammenfassung der hier schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1884; **157**. 113. 584. 770; C. **1913**. II. 563. 936. 1948; **1914**. I. 11) wiedergegebenen Abhandlungen. (Annales de Physique [9] **1**. 457—77. Mai.) MEYER.

Marcel Brillouin, *Thermodynamische Theorie der festen isotropen, wenig deformierten Körper.* (Vgl. Annales de Physique [9] **1**. 153; C. **1914**. I. 1399.) Theoretische und mathematische Darlegungen, die sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen. (Annales de Physique [9] **1**. 433—56. Mai. [10/3.].) MEYER.

R. D. Kleeman, *Über die Natur der inneren Arbeit, die bei der Verdampfung einer Flüssigkeit geleistet wird.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **24**. 101; C. **1912**. II. 1087, sowie folg. Ref.) Die innere Verdampfungswärme L eines Moleküls ist, unter der Voraussetzung, daß sich der gesättigte Dampf als vollkommenes Gas verhält, gegeben durch die Gleichung: $L = U + (u - u_a)$, worin U die Arbeit ist, die gegen die Molekularattraktion geleistet wird, während $u - u_a$ die Änderung der inneren molekularen Energie u. u_a die innere Energie eines Moleküls im gasförmigen Zustand bedeutet. Vf. erbringt den Nachweis, daß die Größe $u - u_a$ im Vergleich zu U klein ist, und erörtert die Bedeutung dieser Tatsache in Hinsicht auf die Gültigkeit des von ihm früher abgeleiteten Gesetzes der Molekularattraktion. Die mathematische Form der Arbeit macht eine auszugsweise Wiedergabe unmöglich, weshalb auf das Original verwiesen werden muß. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**. 402—8. 5/5. [13/3.] Adelaide.) BUGGE.

R. D. Kleeman, *Die Arbeit, die bei der Bildung einer Oberflächenübergangsschicht eines flüssigen Gemisches von Substanzen geleistet wird.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **24**. 876; C. **1913**. I. 490, sowie vorst. Ref.) Für die Oberflächenspannung, die eine reine Substanz haben würde, wenn sich keine Oberflächenübergangsschicht bildete, läßt sich unter bestimmten Annahmen der Ausdruck: $\lambda_2 = \frac{U m_a^{1/3} \varrho^{2/3}}{0{,}876 \times 6}$ ableiten (U = Energie, die bei der Überwindung der Molekularattraktion verausgabt wird, um die Moleküle eines g der Substanz in unendlichen Abstand voneinander zu bringen; ϱ = D. der Substanz; m_a = absolutes Mol.-Gew. eines Moleküls). Diese Gleichung wird auf fl. Gemische angewendet (Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform-Schwefelkohlenstoff). Der Vergleich der für $\lambda_2 - \lambda_1$ für reine Fll. u. für Gemische von Fll. erhaltenen Werte (λ_1 = experimentell gefundene „gewöhnliche" Oberflächenspannung) zeigt, daß diese Differenz — die äußere Arbeit, die

bei der B. der Übergangsschicht geleistet wird — im Falle reiner Substanzen praktisch unabhängig von der Temperatur ist, während sie bei Gemischen mit zunehmender Temp. zunimmt. Bei niedrigen Tempp. ist $\lambda_2 - \lambda_1$ für ein Gemisch kleiner als für jeden seiner Bestandteile in reinem Zustande. Der Unterschied im Verhalten der Gemische u. der reinen Substanzen ist wahrscheinlich auf Adsorptionswirkungen zurückzuführen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**. 409—13. 5/5. [16/3.] Adelaide.) BUGGE.

R. Marcelin, *Verdampfung von Flüssigkeiten und von schwach überhitzten festen Stoffen.* In einer früheren Abhandlung (C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 587; C. **1912**. I. 1280) war gezeigt worden, daß man die wahren Verdampfungsgeschwindigkeiten von Fll. in Luft nicht direkt messen kann, da sie durch ein Diffusionsphänomen verdeckt werden. Man kann sie auch dann nicht bestimmen, wenn nur der Flüssigkeitsdampf auf der Fl. liegt, aber bei einem merklich höheren Druck, als der Gleichgewichtstension entspricht. Für Fll., die etwas stärker überhitzt sind, beobachtet man nur eine scheinbare Geschwindigkeit, die von der Wärmezufuhr an die verdampfende Oberfläche abhängt. Man darf daher nur sehr schwach überhitzte Fll. untersuchen, die nur mit ihrem Dampfe in Berührung sind und die unter einem Drucke stehen, der höchstens 5—6 mm größer als der Gleichgewichtsdruck ist. Es wird ein App. angedeutet, der aus einer sehr dünnwandigen Glascapillare von 0,1—0,3 mm Durchmesser besteht, in der sich die zu verdampfende Fl. befindet. Als Maß für die Verdampfungsgeschwindigkeit wird das Sinken des Meniscus der Flüssigkeitssäule in dieser Capillare betrachtet, das kathetometrisch bestimmt wird. Der zweite Teil des App. besteht aus einer größeren Kondensationskammer, in welcher ein Druck herrscht, der stets etwas kleiner als der Gleichgewichtsdruck der Fl. gehalten wird. Den verminderten Druck kann man bei Stoffen von kleiner Tension einfach durch Temperaturerniedrigung der Kondensationskammer erzielen. Bei Stoffen von größerer Tension beschickt man die Kammer mit einer Lsg. eines Stoffes in der zu destillierenden Fl. In folgenden Tabellen bedeutet v die Verdampfungsgeschwindigkeit, ausgedrückt in der Anzahl cm, um die der Meniscus in einer Sekunde sinkt.

Nitrobenzol fl.		*Naphthalin* fest		*Jod* fest	
t^0	v	t^0	v	t^0	v
41	1	35,5	0,3	43	0,8
45,5	2	45,5	1	44,5	1
48	3	51,5	2	49,5	2
50,5	4	57,5	4	52,5	3
52,5	5	61	6	55,5	4
54	6	63,5	8	58	5
55,5	7	65,5	10	59,5	6
56,5	8	67	12	61	7
57,8	9	68,5	14	63	9
58,5	10	69,8	16	64,5	11

(C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1419—21. [18/5.*].) MEYER.

Anorganische Chemie.

Léon und Eugène Bloch, *Über ein neues Absorptionsspektrum des Sauerstoffs im äußersten Ultraviolett.* Vff. beobachteten, daß die sehr deutliche Linie 1903 des

Wismuts, die bei kurzer Exponierung einfach erscheint, bei längerer Exponierung von einer zunehmenden Anzahl von Trabanten begleitet wird. Diese Linien haben größere Wellenlängen als die Hauptlinie und zeigen eine charakteristische Anordnung, indem ihre Breite und ihr Abstand regelmäßig wachsen. Mit einem *Aluminium*funken erhält man bei 6-stdg. Exponierung außer den Linien 1990, 1935 u. 1862 eine Anzahl regelmäßiger Banden, von denen eine mit der des Wismuts zusammenfällt. Dasselbe System von Banden gibt auch der Funken des Cadmiums, Zinns, Thalliums und der positive Krater des Kohlenbogens. Trotz großer Intensitätsverschiedenheiten sind in allen diesen Fällen Struktur und Lage der Banden identisch, was darauf hinweist, daß die beobachtete Erscheinung unabhängig vom verwendeten Metall ist u. ihre Ursache in der Luft haben muß, in der sich der Funken bildet. Im Inneren jeder Bande werden die schwarzen Linien allmählich immer breiter, so daß sie schließlich eine Breite von mehreren Å.-E. einnehmen; dagegen werden die hellen Zwischenräume immer feiner, je mehr man sich vom Kopf der Bande entfernt. Es scheint daher, daß die breiten Linien, aus denen sich jede Bande zusammensetzt, in Wirklichkeit Teile eines kontinuierlichen Spektrums sind, das nur bei langer Exponierung auftritt. Die hellen Zwischenräume sind Absorptionslinien der *Luft*. Es handelt sich nach Ansicht der Vff. bei den von ihnen (und von anderen Forschern) beobachteten Banden im äußersten Ultraviolett nicht um ein Fluorescenzspektrum der Luft, sondern es liegt eine wahrscheinlich vom *Sauerstoff* herrührende *Absorption* vor, die bei der Wellenlänge 1957 beginnt (vgl. STEUBING, Physikal. Ztschr. **14**. 887; C. **1913**. II. 1550). (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1161—64. [27/4.*].) BUGGE.

Rudolf Schenck, Franz Vorländer und Walter Dux, *Studien über den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumperborat in alkalischen Lösungen.* Die Zersetzungsgeschwindigkeit des *Wasserstoffsuperoxyds in alkalischen Lösungen* ist abhängig von der Hydroxylionenkonz. Die Regel hat eine scheinbare Ausnahme bei den ziemlich stark alkal. Natriumpyrophosphatlsgg., welche H_2O_2 gegen den Zerfall schützen. Dieser Schutz erfolgt aber nur innerhalb gewisser Alkalitätsgrenzen, Zusatz kleiner Mengen verd. Alkalilaugen (0,05-n.) verhindert ihn. Genau so wie bei H_2O_2 liegen die Verhältnisse bei *Perboratlsgg.*, welche als Gleichgewichtssysteme zwischen H_2O_2 und Borat aufgefaßt werden müssen. In beiden Fällen ist die Schutzwrkg. zurückzuführen auf die B. sehr beständiger Salze einer Perpyrophosphorsäure, welche in Lsgg. nur in minimalem Betrage in H_2O_2 u. Pyrophosphat gespalten sind. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 291—96. 19/5. [1/4.] Inst. f. physikal. Chem. Kgl. Techn. Hochsch. Breslau.) JUNG.

L. M. Dennis und R. P. Anderson, *Tellurwasserstoff und das Atomgewicht des Tellurs. Zinktellurid* ist als braunrote, leicht zers. M. erhalten. — *Antimontellurid.* Zinnweißes, an der Luft, sowie in k. verd. HCl beständiges Produkt. — *Eisentellurid.* Schwarzes Prod. — *Magnesiumtellurid.* Durch Schmelzen von Mg u. Te erhalten, reinweiße M. Durch feuchte Luft tritt Zers. in H_2Te ein, welches durch den O der Luft oxydiert wird. Mit W., bezw. verd. HCl tritt Zers. in H_2 und H_2Te ein. — *Aluminiumtellurid.* B. beim Schmelzen von Al und Te bei Rotglut unter explosionsartiger Heftigkeit. Braungefärbte, durch feuchte Luft leicht zers. Verb. Mit W. oder HCl (verd.) tritt heftige Rk. ein unter Wärmeentw. und B. von $H_2 + H_2Te$. Der aus Aluminiumtellurid erhaltene H_2Te ist fraktioniert destilliert u. das Atomgewicht des *Tellurs* aus dem Verhältnis $Te : TeO_2$ bestimmt. Gefunden wurde im Mittel das Atomgewicht des Tellurs zu **127,6**. Eine neue Form eines App. für die elektrolytische Herst. des H_2Te ist beschrieben, und sind ca. 40 g H_2Te hergestellt. Der fraktionierte H_2Te wird in HNO_3 geleitet und das

Atomgewicht des Tellurs aus den verschiedenen Fraktionen durch Titration des Oxyds mit $KMnO_4$ bestimmt.

Festes H_2Te stellt eine weiße, krystallinische Substanz dar, die zu einer hellgelben Fl. schmilzt, Kp. 0°, F. —57°. In zugeschmolzenen Röhren tritt langsam Hydrolyse ein, die durch Ausschluß von Licht nicht merklich verzögert wird. Te löst sich in fl. H_2Te auf. Die Resultate der Unters. ergeben, daß das hypothetische Element, Dvi-Tellurium, nicht existiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 882—909. Mai. [20/3.] Ithaca, N. Y. CORNELL Univ.) STEINHORST.

M. Le Blanc, *Die Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf Gasgemische von Wasserstoff und Stickstoff.* Vf. hatte früher gemeinsam mit DAVIS gefunden (Ztschr. f. physik. Ch. **64.** 657; C. **1908.** II. 377), daß bei der *Ammoniakbildung durch stille elektrische Entladung* das Massenwirkungsgesetz nicht gilt. Dies könnte möglicherweise dadurch zu erklären sein, daß sich während der Rk. die elektrischen Bedingungen stark ändern, da sich die Zusammensetzung des Gases dauernd ändert. Arbeitet man dagegen bei einem großen Überschuß eines Edelgases, also in einem nahezu konstanten Gasgemisch, so müssen die Entladungsbedingungen konstant bleiben, und es wäre möglich, daß das Massenwirkungsgesetz unter diesen Umständen erfüllt wird.

Um dies zu prüfen, hat der Vf. zunächst die älteren Verss. mit verbesserter Apparatur wiederholt und qualitativ ähnliche Resultate erhalten. Im allgemeinen ist die Erscheinung jedoch recht kompliziert. Die gebildete NH_3-Menge hängt in hohem Maße von den Apparatdimensionen und der Stromdichte ab, desgl. von der Stromwechselzahl. Ebenso hängt der Einfluß der Anfangskonzentrationen auf die Endkonzentration von der Dicke des Entladungsgefäßes ab. Die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bleibt auch bei einem starken Überschuß an Edelgas (Helium-Neongemisch) bestehen. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **66.** 38—63. [23/2.*] Leipzig. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

W. L. Argo, *Der Dissoziationsgrad des Stickstoffperoxyds.* Es sollte untersucht werden, ob sich das Gleichgewicht zwischen den NO_2- und N_2O_4-Molekülen bei Änderungen des Druckes sofort einstellt, oder aber sich dabei Verzögerungserscheinungen geltend machen. Die etwa vorhandene *Abhängigkeit der Dichte des Gases vom Drucke* $\frac{d\varrho}{dp}$, wo ϱ die D. des Gases unter dem Drucke p bedeutet, läßt sich aus der Geschwindigkeit des Schalles in dem Gase berechnen. Unter der Annahme, daß während der Druckänderungen, die durch die Schallwellen hervorgerufen werden, keine chemische Rk. zwischen den Di- und Tetroxydmolekülen stattfindet, ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{d\varrho}{dp} = -\frac{\varrho}{\dfrac{R(1+\alpha)\dfrac{1{,}359\,p}{42660}}{-(1-\alpha)c_v'' - 2\alpha c_v'} - p} = \frac{c_v}{c_v + 1{,}985} \cdot \frac{\varrho}{p}.$$

Diese Formel wird an mehreren Angaben der Literatur und an einigen neuen Verss. geprüft. Es ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den beiden Molekülgattungen so groß ist, daß die sehr schnellen Druckänderungen durch stehende Wellen keine Verzögerung hervorrufen. Das gilt sowohl für Stickstoffperoxyd, das über P_2O_5 getrocknet war, als auch für solches mit 0,32 Vol.-% Wasserdampf. Zur Best. des Verhältnisses $\frac{c_p}{c_v}$ ist die Methode der Messung der

Schallgeschwindigkeit nicht geeignet. (Journ. of Physical Chem. **18**. 438—50. Mai. [Januar.] Univ. Toronto. Univ. California.) MEYER.

O. W. Richardson, *Der Ursprung der thermischen Ionisation aus Kohlenstoff.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. **89**. 507; C. **1914**. I. 1053.) Nach PRING und PARKER (vgl. Philos. Magazine [6] **23**. 192; C. **1912**. I. 979) ist die von *Kohlenstoff* beim Erhitzen ausgehende *Ionisation* auf eine chemische Rk. zwischen dem Kohlenstoff u. dem umgebenden Gas zurückzuführen; wenn überhaupt irgendeine Elektronenemission aus dem erhitzten Kohlenstoff stattfindet, so ist sie äußerst klein im Verhältnis zu der durch chemische Umsetzung des Kohlenstoffs mit den umgebenden Gasen hervorgerufenen Ionisation. Vf. kritisiert die Versuchsanordnung von PRING und PARKER und kommt zu dem Schluß, daß obige Folgerungen sich experimentell nicht halten lassen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **90**. 174—79. 1/5. [29/1.*].) BUGGE.

F. M. Jaeger, *Schmelzpunkte von Natrium- und Lithiumsilicat. Lithiummetasilicat*, Li_2SiO_3, der untenstehenden Zus. krystallisiert in glänzenden Nadeln mit vollkommener Spaltbarkeit. Zweiachsig, gerade Auslöschung, sehr starke Doppelbrechung. D.^{24,9} 2,5203. F. 1201,8°. F. ist scharf bestimmt und leicht wiederherstellbar, während der Erstarrungspunkt vollkommen vom Grade der Abkühlung abhängt. Unterkühlung kann bis zu mehr als 100° stattfinden. — *Natriummetasilicat*, Na_2SiO_3 (49,3 SiO_2, 50,6 Na_2O), schmilzt bei 1088°. Beststt. des Erstarrungspunktes ergaben zwischen 1017 u. 1050° schwankende Werte.

SiO_2	Li_2O	Fe_2O_3	FeO	CaO	K_2O	Na_2O
66,60	32,80	0,016	0,00	0,034	0,00	0,51

(Journ. Washington Acad. Sc. **1**. 49—52; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 632—33. 5/5. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

S. H. Katz und **C. James**, *Hydrolyse von Sulfaten der seltenen Erden.* Aus den angestellten Verss. folgt, daß, mit Ausnahme von Samarium-, Europium- und Gadoliniumsulfat, die annähernd die gleichen Resultate ergeben, die Tendenz zur *Hydrolyse* mit steigendem At.-Gew. zunimmt, vom La über Ce, Nd, Sa, Eu, Gd, Er zum Yb. Zur Ausführung der Hydrolyse werden 50 ccm einer 0,08-n. Lsg. des Sulfats mit 50 ccm kochendem W., 10 ccm 0,8-n. KJ- u. 0,8-n. KJO_3-Lsg. in einen Destillierkolben gegeben und mit Dampf 1250 ccm in 5 Portionen überdestilliert, bei $Ce_2(SO_4)_3$ werden nur 750 ccm überdestilliert. Das in Freiheit gesetzte Jod wird in den Fraktionen mit 0,1-n. Thiosulfat titriert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 779—84. Mai. [5/3.] Durham, N.-H. New-Hampshire College, Chem. Lab.) STEINHORST.

T. O. Smith und **C. James**, *Einige Fehler bei der Bestimmung der Hydroxyde der seltenen Erden.* Werden die Hydroxyde, bezw. die Oxalate der seltenen Erden durch Verbrennung in die Oxyde überführt, so erhält man im ersteren Falle höhere Resultate als im zweiten. Verss. sind mit *Lanthanchlorid* und Oxalsäure, Ammoniumoxalat, NaOH, sowie $(NH_4)OH$ angestellt. Ammoniumoxalat gibt ähnliche Resultate wie Oxalsäure, nur mit dem Unterschiede, daß bei Verwendung von überschüssigem Ammoniumoxalat etwas dieses Salzes bei der Ausfällung mit niedergeschlagen wird. Der Komplex Ammonium-Lanthanoxalat scheint beim Auswaschen mit W. in geringem Maße Hydrolyse zu erleiden, wobei Lanthanoxalat in so feinem Zustande gebildet wird, daß es die Poren des Filters passiert. Bei Verwendung von Na(OH), bezw. $NH_4(OH)$ werden stets zu hohe Resultate erhalten, was nicht durch B. eines basischen Salzes bedingt ist, sondern durch mitausgefälltes Alkali.

(Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 909—12. Mai. [16/3.]; Chem. News **109**. 219—20. 8/5. [24/2.] Durham, New-Hampshire.) STEINHORST.

William M. Dehn, *Colorimetrische Studien über die Natur der Chromatlösungen.* Hydrolytische Gleichgewichtsänderungen bedingen Farbänderungen, Hydratisierungsgleichgewichte bedingen — wenn auch weniger bedeutend — ebenfalls Farbänderungen, Ionisationsgleichgewichte, ausgenommen die Fälle, wo Hydrolyse oder Hydratisierung eintritt, üben wahrscheinlich keinen Einfluß auf Farbänderungen aus. Wärme besitzt eine ausgesprochene Wrkg. auf Färbungen. Verschiedene Mengen von SS. und Alkalien üben sehr bedeutsame Einflüsse auf die Färbungen der *Chromate* aus. Sehr verd. Lsgg. aller Chromate (CrO_3, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$, $H_2Cr_3O_{10}$, $H_2Cr_4O_{13}$) enthalten nur Chromatmoleküle oder Ionen, konzentriertere Lsgg. enthalten sowohl H_2CrO_4-, wie auch $H_2Cr_2O_7$, Moleküle und Ionen; Chromatlsgg. enthalten Bichromate und umgekehrt. Bei noch größerer Konzentration oder in saurer Lsg. oder in der Wärme enthalten die Bichromate Trichromate, und bei noch größeren Konzentrationen enthalten die Trichromate wahrscheinlich Tetrachromate. Unter der Konzentration des Chromat-Dichromatüberganges existieren hydratisierte Formen von Chromat u. bedingen wahrscheinlich die Farbvariationen. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 829—47. Mai. [17/1.] Seattle, Wash. Univ. of Washington, Chem. Lab.) STEINHORST.

B. Kurilow, *Zur Photochemie der Hydrate des Chromchlorids.* Sowohl das *graublaue Chromchlorid*, $[Cr(OH_2)]Cl_3$, wie das grüne, $\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{smallmatrix}\right]Cl + 2H_2O$, verändern sich unter dem Einfluß des Lichtes. Durch *Messungen des Extinktionskoeffizienten* ($\lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2$) mit dem KONIGschen *Spektralphotometer* kann diese Veränderung quantitativ verfolgt werden. Der Vf. folgert aus seinen Messungen, daß: „der Übergang von den grünen zu den violetten Lsgg. von der Belichtung abhängt, d. h. grüne Lsgg. (violette nicht ausgeschlossen) der *Hydrate des Chromchlorids* verhalten sich bei Einw. des Lichtes wie bekannte Chlorophyllsgg.“ Auf diese Analogie im Verhalten des Chlorophylls und der Chromchloride wird aus dem Charakter der Pseudolsgg. dieser Stoffe geschlossen. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 171—72. April 1914. [31/12. 1913.] Warschau. Univ. Chem. Lab.) FISCHER.

G. K. Burgess und **J. J. Crowe**, *Die kritischen Punkte A_2 und A_3 des reinen Eisens.* Die Ansichten über die kritischen *Umwandlungspunkte des reinen Eisens* in der Nähe von 770 u. 900° sind bisher noch widerspruchsvoll. Es werden daher die bisherigen Methoden zur Best. dieser Punkte eingehend besprochen und ihre Ergebnisse miteinander verglichen. Darauf werden Lage u. Natur der beiden Umwandlungspunkte mit mehreren Proben reinen Eisens verschiedener Herkunft mittels der thermischen Methode möglichst genau bestimmt. Auf den Einfluß okkludierter Gase wird geachtet. Die komplizierte Apparatur ist im Original nachzusehen. Sämtliche Proben reinen Eisens, selbst die gashaltigen, gaben sowohl beim Erhitzen, als auch beim Abkühlen für die kritische Umwandlung A_2 denselben Wert, nämlich 768° ± 0,5. Der Umwandlungspunkt A_3 ergab sich beim Erhitzen zu 909° ± 1 u. beim Abkühlen zu 898° ± 2. Eine und dieselbe Umwandlungstemp. konnte hier beim Erhitzen und Abkühlen nicht erreicht werden. Eine eindeutige Erklärung der Ursache dieser Verschiedenheit konnte nicht gegeben werden. (Bulletin of Bureau of Standards **10**. 315—70. [22/9. 1913.] Washington. Sep. v. Vff.) MEYER.

H. C. Allen, *Die elektrolytische Reduktion des Eisens für die Permanganattitration.* Eine vollkommene Reduktion von *Ferrieisen*, wie es zur Permanganattitration nötig ist, erreicht man bei Verwendung einer großen Platinkathode und einer kleinen Anode aus Platindraht, die Konzentration an Sulfat muß klein sein. Bei Verwendung einer l. Anode und einer Platinkathode ist die Reduktion innerhalb weiter Aciditätsgrenzen möglich, bei niederer Acidität und hoher Stromdichte wird etwas Eisen an der Kathode ausgefällt. Bei Verwendung von Platinanoden müssen Chloride abwesend sein, wird eine l. Anode verwendet, so schadet die Ggw. von Chloriden nur bei Verwendung sehr hoher Stromdichten. Wird eine kurze, drehbare Zelle mit einer Platindrahtkathode und einer Zinkanode verwendet, so wird innerhalb weiter Aciditätsgrenzen eine vollständige Reduktion erreicht. Bei der praktischsten Reduktionsmethode wird eine kurze, drehbare Zelle mit einer Kupferdrahtkathode und einer amalgamierten Zinkstabanode benutzt. Die Säurekonzentration muß wenigstens 10 ccm konz. H_2SO_4 auf 175 ccm Fl. betragen. Unter diesen Bedingungen werden 0,12 g Eisen bei Zimmertemp. in 8 Min. reduziert. Die Ggw. von Chloriden ist ohne Einfluß. Temperaturerhöhung wirkt beschleunigend. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 937—48. Mai 1914. [2/9.* 1913.] Lawrence. Univ. of Kansas.) STEINHORST.

C. W. Bennett, H. C. Kenny und **R. P. Dugliss**, *Elektroabscheidung von Nickel.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. **17**. 685; C. **1914**. I. 116.) Aus früheren Unterss. von CALHANE und GAMMAGE (Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1268; C. **1907**. II. 1762) geht hervor, daß auf einer rotierenden Kathode erheblich weniger Nickel durch den elektrischen Strom aus einer Nickel-Ammoniumsulfatlsg. abgeschieden wird, als auf einer ruhenden Elektrode. Außerdem ist der Eisengehalt im letzteren Falle merklich geringer als im ersten. Bei einer Lsg., die ungefähr 7 g Nickel-Ammoniumsulfat und 1 g Nickelchlorid auf 100 ccm W. enthielt, wurden bei einer Stromdichte von 1,5 Amp. pro qdm auf der rotierenden Kathode schließlich gegen 75% Ni abgeschieden, und diese Menge wurde auch bei längerem Fortsetzen der Elektrolyse nicht überschritten. Bei einer ruhenden Kathode betrug die Ausbeute unter denselben Verhältnissen über 90%. Bei einer stationären Elektrode u. einer Stromdichte von 3 Amp. wurde sogar eine Ausbeute von ca. 96% erreicht. Wenn die Kathode in eine Tonzelle eingeschlossen wird, so geht die Stromausbeute durch ein Maximum und sinkt dann mit der Zeit sehr herab. Durch einen Ammoniakzusatz wird die Ausbeute und zugleich die Qualität des abgeschiedenen Nickels verbessert. Die Wirksamkeit des NH_3 hängt von seiner Konzentration an der Kathodenoberfläche ab. Durch heftiges Rühren der Lsg. wird die alkal. Schicht an der Kathodenoberfläche zerstört und die Ausbeute daher herabgesetzt. Da demnach für eine gute Nickelabscheidung eine gewisse Alkalität erforderlich ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß sich Ni aus sauren Lsgg. nur dann ausscheidet, wenn durch Verarmung an H-Ionen die Lsg. alkal. geworden ist, wodurch dann die Bedingungen für die Ni-Abscheidung gegeben sind. Durch den Eisengehalt der Anode wird die Ausbeute nicht merklich beeinträchtigt. Der Eisengehalt der Kathode ist wahrscheinlich auf mechanische Ursachen zurückzuführen. (Journ. of Physical Chem. **18**. 373—84. Mai. Elektrochem. Lab. d. CORNELL Univ.) MEYER.

Iwan Bolin, *Über die photochemische Zersetzung von Milchsäure in Gegenwart von Uranylsulfat.* Es wurde gefunden, daß die photochemische Zers. der Milchsäure in Ggw. von Uranylsulfat sich nach folgender Gleichung abspielt:

$$CH_3CHOHCO_2' + UO_2'' + 3H^{\cdot} = CH_3CHO + CO_2 + 2H_2O + U^{\cdots\cdot}.$$

Uranylsulfat wirkt nur dann katalytisch, wenn durch die belichtete Reaktionslsg.

Sauerstoff in genügender Menge geleitet wird, um sofort die reduzierte Menge Uranylsulfat aufoxydieren zu können. *Ferrisulfat* wirkt in gleicher Weise auf Milchsäure wie Uranylsulfat. (Ztschr. f. physik. Ch. **87.** 490—506. 5/5. [6/2.] Stockholm. Chem. Lab. d. Hochschule.) LEIMBACH.

Edwin Euston, *Die Natur des basischen Bleicarbonats.* Im basischen Bleicarbonat, $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, ist das Bleihydroxyd nicht mechanisch beigemengt, sondern adsorbiert. Werden Bleicarbonat oder Bleiweiß mit basischer Pb-Acetatlsg. geschüttelt, so vermögen sie aus letzterer den basischen Anteil zu adsorbieren unter B. basischer Carbonate. Jedoch auch andere Verbb. können diese adsorbierende Wrkg. ausüben. Es gelang Vf. so durch Behandeln von Bleiessig mit basischem Zinkcarbonat die Verb. $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$, mit $CaCO_3$ die Verb. $2CaCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, mit gefälltem Bariumsulfat die Verb. $3BaSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ und mit gefälltem Bariumcarbonat die Verb. $3BaCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$ herzustellen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 382—83. Mai. [24/2.] St. Louis. EUSTON Bleiweiß Co.) GRIMME.

H. J. Taverne, *Das Aufarbeiten von Quecksilberrückständen.* Die Hg-Rückstäude werden mit roher HCl übergossen, Eisenspäne (Nägel etc) zugefügt und auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Fl. keine Hg-Rk. mit H_2S gibt. Das gebildete Hg wird nach Abspülen etc. gesammelt und im Vakuum dest. (Chemisch Weekblad **11.** 448. 16/5.) SCHÖNFELD.

Karl Hasbach, *Das Bogen- und Funkenspektrum des Kupfers nach internationalen Normalen.* Als Material im Funken dienten zwei doppelte, umeinander gedrehte Cu-Drähte. Normalen waren die Linien des Fe-Spektrums. Die Messungen umfassen das Spektralgebiet 6741—2035 im Bogen u. 5783—1979 im Funken. Die Schwingungsdifferenz in den acht von KAYSER und RUNGE zuerst angegebenen Linienpaaren zeigt sich recht gut konstant. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13.** 399—430. Mai. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Ernest Berger, *Oxydation des Kupfers: Einfluß der Temperatur und des Druckes.* Die Oxydation des Cu durch trockenen O vollzieht sich bei allen Tempp., wenigstens bis zu 15° herab. Die Geschwindigkeit verdreifacht sich nahezu in einem Temperaturintervall von 10°; sie scheint direkt von dem Druck der auf der Oberfläche des Metalles kondensierten Gasschicht abhängig zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1502—5. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Ernst Cohen und **W. D. Helderman**, *Physikalisch-chemische Studien am Cadmium. I.* Mit Hilfe pyknometrischer und dilatometrischer Unterss. wurde nachgewiesen, daß Cadmium unweit 60° einen Umwandlungspunkt besitzt. Infolge der hartnäckigen Verzögerungserscheinungen, die sowohl unterhalb wie oberhalb dieser Umwandlungstemp. auftreten, befindet sich unsere „Cadmiumwelt" bei den im täglichen Leben herrschenden Temperaturverhältnissen stets in metastabilem Zustande. Cadmium verhält sich also wie Zinn und Wismut. „Reines" Cadmium besteht immer aus mehreren Modifikationen des Metalls. Sämtliche bisher ermittelten physikalischen, desgleichen die „mechanischen" Konstanten des Cd außer dem At.-Gew. beziehen sich auf undefinierte Cd-Systeme und müssen mit reinen Modifikationen neu bestimmt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **87.** 409—18. 5/5. [9/1.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

Ernst Cohen und **W. D. Helderman**, *Physikalisch-chemische Studien am Kupfer. I.* Mittels pyknometrischer und dilatometrischer Unterss. wurde der

Beweis erbracht, daß Kupfer in der Nähe von 70° einen Umwandlungspunkt besitzt. Infolge hartnäckiger Verzögerungserscheinungen, die sowohl unterhalb wie oberhalb dieser Umwandlungstemp. auftreten, befindet sich unsere „Kupferwelt" unter den im täglichen Leben herrschenden Temperaturverhältnissen stets in metastabilem Zustande. Eben abgeschreckte Präparate reinsten Elektrolytkupfers oder solche, die nach dem Abschrecken noch 24 Stdn. auf 100° gehalten worden waren, zeigen $D.^{25}_{4}$ 8,889—8,890, Präparate, welche 24 Stdn. auf 25° gehalten worden waren, die $D.^{25}_{4}$ 0,899—0,900. Cu verhält sich also wie Zinn, Wismut u. Cadmium. „Reines" Cu enthält stets mehrere Modifikationen des Metalls. Sämtliche bisher ermittelte physikalische Konstanten des Cu, mit Ausnahme des At.-Gew., sowie die mechanischen Konstanten beziehen sich auf undefinierte Systeme. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 419—25. 5/5. [12/1.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

Ernst Cohen und **W. D. Helderman**, *Physikalisch-chemische Studien am Zink. I.* Abgeschrecktes Zink zeigte 21 Stdn. nach dem Abschrecken die $D.^{25}_{4}$ 7,130 und sank dann bei 100° im Laufe von 14 Tagen auf die $D.^{25}_{4}$ 7,102. „Zink", von dem bereits bekannt ist, daß es allotrope Modifikationen bilden kann, ist ein metastabiles Gebilde. Infolge ähnlicher Verzögerungserscheinungen, wie sie beim Sn, Bi, Cd und Cu schon konstatiert wurden (s. voranst. Referate!), befindet sich unsere „Zinkwelt" unter den im täglichen Leben herrschenden Temperaturverhältnissen in metastabilem Zustande, und sämtliche bisher ermittelten physikalischen und mechanischen Konstanten mit Ausnahme des At.-Gew. beziehen sich auf undefinierte Systeme. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 426—30. 5/5. [9/1.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

Ernst Cohen, *Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. I.* Aufstellung von Richtlinien für weitere Unterss. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 431—33. 5/5. [9/1.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) LEIMBACH.

A. Portevin, *Über das Wiederanlassen und das Wiedererwärmen der Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zink-Legierungen nach dem Abschrecken.* In der früher beschriebenen Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 511; C. **1912**. I. 1261) werden jetzt die Kupfer-Zinn- u. -Zink-Legierungen untersucht. Die Zustandsänderungen werden photographisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1174—77. [27/4.*].) MEYER.

Organische Chemie.

L. P. Kyriakides, *Neue Prozesse für die Herstellung von Butadien-1,3-KW-stoffen.* Teil II. *Pyrogenetische Zersetzung von Oxyverbindungen.* (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 663; C. **1914**. I. 1929.) I. Katalytische Dehydration der Glykole. Glykole geben bei der pyrogenetischen Dehydration bei Tempp. über 350° und verminderten Drucken Divinyl-KW-stoffe. *Butadien-1,3* (Divinyl), $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$. *β*-Butylenglykol (Butandiol-1,3) (durch Reduktion von Acetaldol hergestellt) wird mit Kaolin oder Aluminiumphosphat in einem Rohr auf 380 bis 400° erhitzt. Die gasartigen Zersetzungsprodd. werden in einem mit CO_2 u. Ä. gekühlten Gefäß gesammelt. Durch Kondensation erhält man eine zähe, elastische, kautschukartige M., die an der Luft hart und brüchig wird. — *Isopren.* Methyl-2-butandiol-1,3 (durch Reduktion von Methyl-2-butanon-3-ol-1 erhalten) gibt in geringer Ausbeute (5 g aus 40 g Glykol) Isopren. Als Katalysator ist Aluminiumphosphat verwendet. Die Temp. beträgt 450° bei 15—20 mm Druck. — *Piperylen*

$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$. B. aus Pentandiol-2,4 (durch Reduktion von Hydracetylaceton hergestellt) beim Erhitzen mit Aluminiumphosphat auf 450° bei 15—20 mm Druck. Nebenbei scheint etwas Äthanal aus Hydracetylaceton entstanden zu sein. — *Dimethyl-2,3-butadien-1,3*, $CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$. B. aus Pinakon durch Erhitzen mit frisch reduziertem, fein verteiltem Kupfer auf 430°. Wird die Rk. bei Tempp. von 450—480° im Vakuum vorgenommen, so wird die Ausbeute erhöht, nebenbei entsteht Pinakolin, welches mit Cu nicht dehydratisiert wird. Analog müßte Methyl-2-buten-3-ol-2 Isopren geben.

II. Dehydration ungesättigter Alkohole. *Butadien-1,3* (Divinyl). B. aus Buten-2-ol-1 durch Erhitzen auf 400—450°. — *Piperylen*. B. aus Penten-2-ol-4 (nach BARBIER u. GRIGNARD aus Crotonaldehyd u. CH_3J hergestellt) durch Destillieren über Kaolin bei 400—420° und 60—75 mm Druck. — *Hexadien-2,4*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CHCH_3$. B. aus Hexen-2-ol-4 (analog mit C_2H_5Br hergestellt) in gleicher Weise, Kp. 78—82°, REIF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2744; C. **1908**. II. 1161) gibt 80—82°, MEYER-JACOBSON (Lehrb. d. org. Chem., II. Aufl., Bd. I, Tl. I, S. 887) 87—89°. Beim Erhitzen von Hexen-2-ol-4 mit krystallisierter Oxalsäure wird nur wenig KW-stoff gebildet. Die Hauptmenge wird zu terpenartig riechenden Verbb. polymerisiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 980—87. Mai. [4/3.] Cambridge, Mass.) STEINHORST.

L. P. Kyriakides, *Neue Prozesse für die Herstellung von Butadien-1,3-KW-stoffen*. Teil III. *Katalytische Dehydration von Hydroxylverbindungen*. (Teil II. s. vorst. Ref.) I. Dehydration ditertiärer Glykole. *Dimethyl-2,3-butadien-1,3*, $CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$. Entsteht nach verschiedenen Arbeiten durch Erhitzen von *Pinakon* mit verd. H_2SO_4, mit Essigsäureanhydrid, oder durch Erhitzen des Dibromids des Pinakons mit alkoh. Kalium bei 130—140°. Vf. erhielt den KW-stoff durch Erhitzen von Pinakon mit wenig HBr, HJ, Trichloressigsäure, Anilinhydrobromid, wasserfreiem $FeCl_3$, wasserfreiem $AlBr_3$ u. Trimethyläthylendibromid. Von Anilinhydrobromid genügen 20 g, um 3 kg Pinakon zu dehydratisieren. Die Ausbeute beträgt bei Verwendung von HBr, HJ und Anilinhydrobromid 70% der theoretischen. Durch Erhitzen des KW-stoffs mit 1% eines Katalysators in Metallgefäßen bei 100—115° (3 Wochen) wird ein zäher, gut elastischer „Kautschuk" in 80%ig. Ausbeute erhalten. Die physikalischen Eigenschaften dieses „Kautschuks" sind abhängig von der Dauer und der Temp. der Polymerisation.

II. Dehydration von sekundär-tertiären und disekundären Glykolen. *Methyl-2-pentadien-2,4*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH : CH_2$. B. aus Methyl-2-pentandiol-2,4 (hergestellt durch elektrolytische Reduktion von Diacetonalkohol) durch Erhitzen mit Anilinhydrobromid. Ausbeute an KW-stoff 50%. Kp. 75,5—76,5°. Nebenbei sind größere Mengen von Methyl-2-penten-2-ol-4 u. Spuren von Methyl-2-penten-1-ol-4 gebildet. Butandiol-1,3 u. Trimethyläthylenglykol ergeben, in gleicher Weise behandelt, keine KW-stoffe. Der KW-stoff ergibt ein kautschukartiges Polymerisationsprod. — *Pentandiol-2,4* (durch Reduktion von Hydracetylaceton erhalten) gibt beim Erhitzen mit HBr in 50%ig. Ausbeute *Piperylenpentadien-2,4*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH : CH_2$, vom Kp. 42,5—45° (in der Hauptsache 43—43,5°). Nebenbei entsteht wahrscheinlich Penten-2-ol-4.

III. Dehydration ungesättigter Alkohole. *Methyl-2-pentadien-2,4* entsteht durch Erhitzen von Methyl-2-penten-2-ol-4 (Kp. 130°) mit HBr, bezw. Anilinhydrobromid. — *Methyl-2-pentadien-1,3*, $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CHCH_3$. B. aus dem bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Äthylidenaceton entstandenen ungesättigten tertiären Alkohol durch Erhitzen mit Anilinhydrobromid. Kp. des KW-stoffs 76—77°. — *Isopren*. Methyl-3-buten-1-ol-3 wird mit Anilinhydrobromid

erhitzt, wobei Isopren vom Kp. 35,5° erhalten wird. Das erhaltene Isopren wird nach HARRIES (LIEBIGS Ann. **383**. 217; C. **1911**. II. 1110) polymerisiert.

IV. Dehydration ungesättigter tertiärer Alkohole. Dimethyläthylcarbinol gibt beim Erhitzen mit HJ oder Anilinhydrobromid in 50%ig. Ausbeute *Trimethyläthylen*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3$, vom Kp. 36—40°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 987—1005. Mai. [4/3.] Cambridge, Mass.) STEINHORST.

Rasik Lal Datta, *Die Herstellung von Allyljodid.* Die Herst. von *Allyljodid* wird in einer Retorte vorgenommen, die nötige Menge Jod wird in das Glycerin gegeben. Das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt und langsam mit Phosphor versetzt, die B. von Allyljodid verläuft langsam und regelmäßig, und destilliert das Jodid nach einiger Zeit, die Hauptmenge kann ohne Zuhilfenahme einer Flamme überdestilliert werden. Das erhaltene Prod. wird in üblicher Weise gereinigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1005—7. Mai. [12/3.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

Rasik Lal Datta und **Francis V. Fernandes**, *Chlorierungen mittels Königswasser. Die Chlorierung von Benzol, Thiophen, Toluol und Mesitylen.* 100 ccm *Benzol* werden mit 450 ccm eines Gemisches von 2 Tln. HCl u. 1 Tl. HNO_3 versetzt. Nach dem Nachlassen der Rk. wird 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch fraktionierte Dest. wurden erhalten: 50 ccm unverändertes Bzl., 15 g Monochlorbenzol, 4 g o-Dichlorbenzol, 18 g p-Dichlorbenzol u. 10 ccm Teer. — *Thiophen* gibt beim Zugeben zu einer genügend großen Menge Königswasser [HCl (2) + HNO_3 (1)] ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen Monochlor-, Dichlor- u. Trichlorthiophen, $^1/_3$ des angewendeten Materials bleibt unangegriffen. — *Toluol.* 30 ccm werden mit 120 ccm HCl + HNO_3 (1 : 1) (konz.) $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Es resultiert ein Prod., welches in der Hauptsache Benzylchlorid enthält, daneben ist wenig o-Chlortoluol gebildet. Werden 100 ccm Toluol mit 600 ccm konz. HCl + HNO_3 (2 : 1) 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, so wird in der Hauptsache o-Chlortoluol gebildet, nebenbei entsteht p-Chlortoluol. Benzylchlorid wird nur in Spuren gebildet. — *Mesitylen.* 10 ccm werden mit 50 ccm konz. HCl + HNO_3 (2 : 1) 5—10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. *Dichlormesitylen*, $C_6HCl_2(CH_3)_3$, ist in der Hauptsache gebildet, *Trichlormesitylen*, $C_6Cl_3(CH_3)_3$, entsteht in geringerer Ausbeute, während Monochlormesitylen in kaum bemerkbarer Menge gebildet ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1007—11. Mai. [12/3.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

Rasik Lal Datta, *Gleichzeitige Chlorierung und Oxydation mit Königswasser. Die Herstellung von Chloranil aus p-Phenylendiamin und Hydrochinon.* 15 g p-Phenylendiaminhydrochlorid werden mit 100 ccm HNO_3 + HCl konz. (2 : 3) erwärmt, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen. Es resultieren 10 g *Chloranil* (Tetrachlorchinon) vom F. 290° (im zugeschmolzenen Rohr). Während bei der Einw. von $KClO_3$ und HCl auf Hydrochinon nur ein Gemisch der niederen Chlorchinone entsteht, resultiert bei der Einw. von Königswasser glatt Chloranil. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1011—13. Mai. [12/3.] Calcutta. Presidency College. College. Chem. Lab.) STEINHORST.

A. J. J. Vandevelde, *Kritische Lösungstemperaturen und hämolytische Eigenschaften der Alkohole.* Durch einen Zusatz von Methyl- oder Amylalkohol wird die *kritische Lösungstemp. und das hämolytische Vermögen des Äthylalkohols* verändert. Beide Methoden sind sehr empfindlich und lassen einen Schluß auf die Größe des Zusatzes zu. Daher soll die physikalische Methode mit der biologischen verglichen

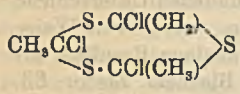
werden. Reiner *Isoamylalkohol* wurde mittels eines Dephlegmators in 5 Fraktionen zerlegt, deren D.D. und Siedetempp. bestimmt wurden. Von jeder Fraktion wurde dann eine Mischung mit Äthylalkohol von 99,77% hergestellt. Die kritische Lösungstemp. dieser Mischungen wurde bestimmt, indem 2 ccm reines, ausgeschmolzenes Butterfett mit 4 ccm dieser Alkoholmischungen bis zur kritischen Lösungstemp. erwärmt wurden. An der Veränderung der kritischen Lösungstemp. konnten sehr geringe Verschiedenheiten der 5 Amylalkoholfraktionen erkannt werden. Zum Vergleich damit wird dann die hämolytische Kraft der Alkohole nach der früher beschriebenen Methode (Bull. Soc. Chim. Belgique **19**. 288; C. **1905**. II. 1135) bestimmt. Es ergibt sich, daß mittels dieses Verf. die oben gefundenen Unterschiede der 5 Amylalkoholfraktionen nicht aufgefunden werden können. Auf gleiche Weise wurde auch der *Methylalkohol* untersucht, wobei sich ganz analoge Resultate ergaben. (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 149—66. Mai. [22/4.]; Biochem. Ztschr. **63**. 402—8. 6/6. Chem. u. bakteriolog. Lab. d. Stadt Gent.) MEYER.

Fr. Fichter und **Fritz Braun**, *Die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen. III.* (Vgl. FICHTER, SJÖSTEDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3422; FICHTER, WENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1373; C. **1911**. I. 212; **1912**. I. 1990.) Es wurde zunächst die *B. von Formamidindisulfidsalzen aus Thioharnstoffen und substituierten Thioharnstoffen* eingehender studiert. — *Formamidindisulfidhydrochlorid*, $C_2H_6N_4S_2 \cdot 2HCl = (NH_2)C(:NH) \cdot S \cdot S \cdot C(:NH)(NH_2) \cdot 2HCl$; entsteht aus Thioharnstoff in konz. HCl durch elektrolytische Oxydation an einer Platinanode bei genügender Konzentration und genügender Kühlung; neben der n. Rk. verläuft eine weitgehende Oxydation des Thioharnstoffs unter B. von CO_2, H_2SO_4 und NH_3. Aus dem Formamidindisulfidhydrochlorid wird bei elektrolytischer Reduktion an einer Bleikathode Thioharnstoff mit dem Doppelten der berechneten Strommenge zu 89% regeneriert; ein kleiner Teil des Salzes zers. sich unter Schwefelabscheidung. — *Formamidindisulfiddithionat*, $C_2H_6N_4S_2 \cdot H_2S_2O_6$; entsteht bei der elektrolytischen Oxydation von in $^2/_1$-n. Dithionsäure gel. Thioharnstoff; nadelförmige Krystalle. — *Formamidindisulfidtrichloracetat*, $C_2H_6N_4S_2, 2Cl_3CCO_2H$; krystallinischer Nd.; ll. in W. — Elektrolytische Oxydation alkylierter Thioharnstoffe. Monoäthylthioharnstoff, symm. u. asymm. Diäthylthioharnstoff, Phenylthioharnstoff und Allylthioharnstoff werden alle in saurer Lsg. zu den entsprechenden Formamidindisulfidsalzen oxydiert. Die Ggw. von Formamidindisulfidsalzen läßt sich durch die Abscheidung von Schwefel beim Erwärmen oder Alkalisieren der Lsg. feststellen. Krystallisiert wurden erhalten das *asymm. Diäthylformamidindisulfidperchlorat*, $C_{13}H_{32}N_4S_2 \cdot 2HClO_4 = (C_2H_5NH)(C_2H_5N:)C \cdot S \cdot S \cdot C(:NC_2H_5)(NHC_2H_5) \cdot 2HClO_4$ (ll. in W. und A.), sowie auch das *Phenylformamidindisulfidhydrochlorid*, $C_6H_5NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NHC_6H_5 \cdot 2HCl$; feine Kryställchen; wird schon durch Berührung mit W. in Schwefel u. Phenylthioharnstoff zers. — Bei der Oxydation von Allylthioharnstoff in salzsaurer Lsg. bildet sich durch gleichzeitige Chloranlagerung an die Doppelbindung der Allylgruppe *2,3-Dichlorpropylformamidindisulfidhydrochlorid*, $C_8H_{14}N_4Cl_4S_2 \cdot 2HCl = [CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH)]_2S_2 \cdot 2HCl$; krystallinischer Nd.; ll. in W., swl. in HCl; ebenso leicht zersetzlich wie die nichtsubstituierten Formamidindisulfidsalze. Neben der B. dieser Verb. tritt weitgehende Oxydation des Allylthioharnstoffs unter B. von CO_2 und H_2SO_4 ein.

Oxydationsprodd. aus Acetonäthylmercaptol. Das durch elektrolytische Oxydation von Acetonäthylmercaptol an Graphitanoden in mit HCl-Gas gesättigtem Eg. erhaltene ölige Prod. (vgl. FICHTER, WENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1379; C. **1912**. I. 1990) ist nicht das *Diäthylthionyl-2,2-propan*, $(CH_3)_2C(SO \cdot C_2H_5)_2$ — dieses ist aus der Literatur zu streichen —, sondern es bilden sich

Aceton und Äthyldisulfid, welches durch elektrolytische Oxydation weiter in *Äthyldisulfoxyd*, $C_4H_{10}O_2S_2 = (C_2H_5)_2S_2O_2$, übergeführt wird; dieses stellt das schwach gelbliche Öl von widerlichem Geruch u. Kp.$_{11}$ 123—124° vor; D.^{19,5} 1,199. Wird die Oxydation von Acetonäthylmercaptol nicht elektrolytisch, sondern in Eg. mit H_2O_2 durchgeführt, so bleibt die Rk. bei der B. von *Äthyldisulfid*, $C_4H_{10}S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$, stehen.

Elektrolytische Chlorierung von β-Trithioacetaldehyd. Bei dem Vers., β-Trithioacetaldehyd in mit HCl-Gas gesättigtem Eg. mit Graphitanode zu oxydieren, wurde statt einer Oxydation eine Chlorierung erzielt; das Produkt war *Trichlortrithioacetaldehyd*, $C_6H_9Cl_3S_3$; es müßte ihm die nebenstehende Struktur zukommen; schwach gelb gefärbtes, unangenehm und anhaftend riechendes Öl vom Kp.$_{10}$ 85—87°; sinkt in W. unter und gibt mit Hg-Lsgg. gelbliche amorphe Ndd.; ein ähnliches Prod. läßt sich durch direkte Chlorierung einer Lsg. von β-Trithioacetaldehyd in Eg. darstellen. — Nimmt man die elektrochemische Oxydation in einer Mischung von Eg. und wss. HCl vor, so tritt Spaltung der Molekel unter B. von Sulfosäuren ein.



Elektrolytische Oxydation von Phenylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$. Diese führt in Eg. u. konz. HCl zur B. von *Diphenylsulfoxyd*, $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5$. Letzteres wird elektrolytisch oxydiert zu Diphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, elektrolytisch reduziert zu Phenylsulfid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1526—34. 23/5. [22/4.] Anorg. Abt. der Chem. Anstalt Basel.) BLOCH.

E. Baud, L. Gay und **F. Ducelliez**, *Versuche zur calorimetrischen Charakterisierung der Ammoniumhydrate. Mischungen von Monoäthylamin und Wasser.* (Ann. Chim. [9] **1**. 461—68. — C. **1914**. I. 1414.) MEYER.

Lambert Thorp und **Oliver Kamm**, *Eine Studie über den Mechanismus der Grignardschen Reaktion.* Bei der Einw. eines Alkyl- oder Arylhalides auf Magnesium bei Ggw. eines Äthers resultieren verschiedene Additionsprodukte, denen Vff. die allgemeine Formel $n\,{}^{R}_{R'}\!>\!O \cdot Mg\!<\!{}^{R''}_{X}$ geben. Aus der GRIGNARD-STADNIKOWschen Oxoniumstruktur folgt, daß ein gegebenes Ätherat nach einer von zwei Methoden gebildet werden kann (vgl. STADNIKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 1219; **45**. 1391; C. **1913**. I. 21; II. 2120). Experimentelle Ergebnisse sprechen gegen die Theorie STADNIKOWs über die Oxoniumstruktur GRIGNARDscher Verbindungen. Die Annahme einer Oxoniumstruktur für die GRIGNARDschen Verbb. ist zur Erklärung der Zersetzungsprodd., die mit Diäthyläther und Phenyläthyläther erhalten werden, unnötig. Wird die Annahme einer Oxoniumstruktur gewünscht, so ist die Formulierung nach BAEYER-VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1201; C. **1902**. I. 997) der STADNIKOWschen vorzuziehen. Zersetzt man Phenylmagnesiumbromid in wasserfreiem Ä. mit 70%ig. H_2SO_4 bei 50° so werden 61% Bzl. gebildet, nebenbei entsteht wenig Diphenyl. Das gebildete Gasgemisch besteht aus Ätherdampf, H_2, Luft und einem in rauchender H_2SO_4 unl. KW-stoff (auf Äthan berechnet weniger als 0,2%, bezogen auf das in Lsg. befindliche Mg). Wird die Zers. der Mg-Verb. mit CO_2 ausgeführt, so entsteht als einziges Reaktionsprod. Benzoesäure. Das Einwirkungsprod. von 60 g Phenetol, 2,4 g Mg u. 12 g Äthylbromid wird mit 5%ig. H_2SO_4 zersetzt, es tritt fast völlige Zers. in Äthan (über 97%) ein, wird CO_2 bei der Zers. angewendet, so wird Propionsäure gebildet. Benzoesäure ist in diesem Falle nicht nachweisbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1022—28. Mai. [17/3.] Urbana. Ill. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) STEINHORST.

G. Courtois, *Über einige organische Uransalze der einbasischen Fettsäuren.* Die Darst. der Salze erfolgt durch Behandeln des in W. verteilten Hydrats, $UO_3 \cdot H_2O$, mit einem beträchtlichen Überschuß der betreffenden S. bei Wasserbadtemp. — Uranylformiat, $(HCOO)_2UO_2 \cdot H_2O$, gelbe Oktaeder, wird erst bei etwa 120° wasserfrei, verwandelt sich in gesättigter wss. Lsg. im Dunkeln allmählich in ein kaum l., basisches Salz, $(HCOO)_2UO_2 \cdot H_2O + UO_3 \cdot 2H_2O$. Das Uranylformiat ist in Ameisensäure fast unl. — Das Uranylacetat, $(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$, ist bereits bekannt. — Uranylpropionat, $(C_2H_5COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$, gelbe Krystalle, die in einem trockenen Luftstrom nur langsam, bei 100° rasch wasserfrei werden; wl. in Propionsäure, krystallisiert aus einer solchen Lösung wasserfrei. — Uranylbutyrat, $(C_3H_7COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$, gelbe Krystalle, die in einem trockenen Luftstrom langsam, bei 100° rasch wasserfrei werden, in Buttersäure ll. sind und aus dieser Lsg. als saures Salz, $(C_3H_7COO)_2UO_2 \cdot C_3H_7COOH$, wieder auskrystallisieren. — Das Uranylisobutyrat bildet kleine, gelbe Krystalle, das Uranylvalerianat und -isovalerianat gelblichweiße Blättchen, die sämtlich 2 Mol. Krystallwasser enthalten u. in einem trockenen Luftstrom, sowie bei 100° wasserfrei werden. Das Isobutyrat und Isovalerianat bilden auch ein saures Salz. — 100 g der gesättigten, wss. Lsg. enthalten bei 15° 7,20 g Formiat, bei 17° 7,73 g Acetat, bei 19° 8,48 g Propionat, bei 17° 10,53 g Butyrat, bei 20° 4,25 g Isobutyrat, bei 14° 3,72 g Isovalerianat. Das Valerianat ist in W. am schwersten l. — Das Formiat und Acetat sind in wasserfreiem Ä. unl., die übrigen Salze dagegen l. unter B. einer Verb., welche beim Butyrat und Isovalerianat auf 1 Mol. Dihydrat 0,5 Mol. Ä. enthält. Die wasserfreien Salze sind in wasserfreiem Ä. unl.

Alle diese Salze werden in wss. Lsg. mehr oder weniger rasch hydrolysiert. So bildet eine gesättigte, wss. Lsg. des Formiats im Dunkeln das bereits erwähnte basische Salz, während das Acetat erst im diffusen Licht ein basisches Salz, $(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O + UO_3 \cdot 2H_2O$, abscheidet. Die konz. Lsgg. der übrigen Salze sind im diffusen Licht beständig, zers. sich aber im Sonnenlicht unter Entw. eines Gemisches von CO_2 und dem entsprechenden gesättigten KW-stoff und Abscheidung von violettem Uranosouranihydrat. Das Formiat bildet insofern eine Ausnahme, als sich hier zuerst ein gelblichweißes, basisches Salz u. darauf Uranoformiat unter Entw. eines Gemisches von CO_2 u. CO abscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1511—14. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Alfred E. Koenig, *Über die Stearate und Palmitate der Schwermetalle in bezug auf die momentanen Ausfällungen vereinzelter Lösungen.* Vf. hat die Stearate und Palmitate einer Reihe von Schwermetallen hergestellt. Die Kupfer-, Cadmium-, Kobalt-, Chrom-, Eisen-, Blei-, Mangan-, Quecksilber-, Nickel- und Zinksalze sind wie folgt hergestellt: ca. 15 g der Natronseife werden in 1 l w. W. gelöst, unter gutem Rühren wird die Seifenlösung in eine überschüssige 1%ig. Lsg. des Chlorids oder Sulfats gegossen. Die erhaltenen Salze werden im Luftbade bei 115—120° 10—12 Stdn. getrocknet. Die verwendete Natronseife wird durch 10-stdg. Kochen der Fettsäure mit $^1/_2$-n. NaOH hergestellt, freie Fettsäure wird durch Filtration entfernt. Nach KAHLENBERG (Journ. of Physical Chem. **6**. 1; C. **1902**. I. 1039) treten momentan verlaufende chemische Vorgänge, bei denen infolge doppelter Umsetzung Abscheidung eines Nd. eintritt, auch in nichtwässerige Lsg. ein. Kupferstearat gibt mit Zinnchlorid in benzolischer Lsg. momentane Ausscheidung von Kupferchlorid und B. eines basischen Zinnstearats der Zus. $Sn(C_{17}H_{35}COO)_4 \cdot SnO(C_{17}H_{35}COO)_2$. Analog verhält sich Kupferstearat und Siliciumtetrachlorid in Bzl.-Lsg. Die Löslichkeit der verschiedenen Salze in diversen Lösungsmitteln ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, L = Löslichkeit von mindestens 1%, l = Löslichkeit von minimalen Mengen:

	Chromstearat	Kupferstearat	Kupferpalmitat	Kobaltstearat	Kobaltpalmitat	Nickelstearat	Manganstearat	Zinnstearat
Pyridin, kalt oder heiß .	L	L	L	L	L	L	L	L
Benzol, kalt	u	u	u	l	l	L	u	l
Benzol, heiß	l	L	L	L	L	L	l	L
Toluol, kalt.	u	u	u	l	l	L	l	L
Toluol, heiß	l	L	L	L	L	L	L	L
CS_2, kalt.	l	u	u	l	l	L	l	L
CS_2, heiß	L	L	L	l	l	L	l	L
Chloroform, kalt	l	l	l	L	L	L	u	L
Chloroform, heiß	L	L	L	L	L	L	u	L
CCl_4, kalt	l	l	l	L	L	L	u	L
CCl_4, heiß	L	L	L	L	L	L	u	L
Amylalkohol, kalt u. heiß	u	L	L	L	L	L	u	L
Methylalkohol, kalt u. heiß	u	u	u	u	u	u (heiß l)	u	L
Äther, kalt und heiß . .	u	u	u	l	l	u (heiß L)	u	—
Aceton, kalt und heiß . .	l	u	u	u	u	u (heiß l)	u	L
Essigäther, kalt und heiß	l	l (heiß L)	l (heiß L)	u	u	u	u	—
Paraffin, kalt und heiß .	L	L	L	L	L	L	L	L
Heptan, kalt	u	l	l	l	l	l	u	u
Heptan, heiß	u	L	L	L	L	L	u	l

Kupferoleat ist nach KAHLENBERG (l. c.) in k. Bzl. l., dagegen sind Kupferstearat und -palmitat unl. Die in Pyridin gelösten Salze geben beim Abkühlen krystallinische Additionsprodd. Im Gegensatz zu den Schwermetallseifen besitzen die Additionsverbb. mit Pyridin einen scharfen F. wie aus der Tabelle ersichtlich ist:

Seifen	Farbe der gesättigten Lsg.	F.	Kryst. Additionsprodukt	F.	
Kupferstearat	tiefblau	115–125°	$Cu(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot C_5H_5N$	87,0°	Grüne Krystalle, stabile Verb.
Kupferstearat	tiefblau	—	$Cu(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$	—	Wenig stabile Verbb.; hellblaue Nadeln, die leicht an der Luft in ein amorphes Pulver zerfallen.
Kupferpalmitat	tiefblau	115–120°	$Cu(C_{15}H_{31}COO)_2 \cdot C_5H_5N$	86,6°	
Kobaltstearat	tiefrot	73–75°	$Co(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$	70,4°	Rosenfarbene Platten, die zu einem roten, amorphen Pulver zerfallen.
Kobaltpalmitat	tiefrot	70–75°	$Co(C_{15}H_{31}COO)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$	64,0°	
Nickelstearat	hellgrün	80–86°	$Ni(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot 2\,C_5H_5N$	85,4°	Grüne, stabile Platten.

Die Lsgg. der Stearate von Pb, Cr, Fe‴, Cd, Mn, Hg und Zn geben beim

Abdampfen des Pyridins eine zähe amorphe M., die in eine harte glasige M. gleich dem Ausgangsmaterial übergeht. Die Additionsprodd. von verschiedenen organischen Kupfersalzen mit Pyridin sind vom Vf. zusammengestellt.

Chinolin und Benzaldehyd geben mit Kupfer- und Kobaltstearaten Krystalle, die sich zersetzen, Kupferstearat gibt mit Amylacetat hellblaue Körner die über $^1/_2$ des Gewichtes an Amylacetat enthalten. Die Stearate von Ni, Co, Cu und Cr lösen sich leicht in geschmolzener Stearinsäure und Paraffin, doch werden keine Additionsprodd. gebildet. Weder wss., noch alkoh. Lsgg. von Natriumstearat wirken auf Kupferstearat ein. Kobaltstearat und -palmitat geben in Paraffin, Phenol, Naphthalin und Toluol, bezw. den trockenen Salzen selbst gelöst, beim Erwärmen eine Farbänderung von Rot in Blau. Die Farbänderung die bei wss. Lsgg. von Kobaltsalzen bekannt ist, ist wahrscheinlich die Folge von intramolekularen Umlagerungen. Die Absorptionsspektren der wss. Lsgg. von $CuCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$, sowie der Lsgg. der Cu-, Co- und Ni-Stearate in Pyridin u. CCl_4 sind photographiert. Fundamentale Unterschiede der wss. u. der nichtwss. Lsgg. haben sich nicht herausgestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 951—61. Mai. [26/2.] Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) STEINHORST.

B. R. **Chonowski**, *Einige Umwandlungen der Ricinolsäure und der Ölsäure.* Teil II. *Einwirkung von Monokaliumanilid und Kaliumphenolat auf Dibromoxystearinsäure und Dibromstearinsäure.* (Teil I.: B. F. CHONOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3339; C. **1909**. II. 1634.) *Dibromoxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3Br_2$. B. aus 55 g Brom und 100 g *Ricinolsäure* in der üblichen Weise. — *11-Oxy-9,10-anilidoundecylsäure*, $C_{17}H_{25}NO_3 = (HO)CH_2—\underset{\underset{N—C_6H_5}{|}}{CH}—CH—(CH_2)_7COOH$. Dibromoxystearinsaures Kalium wird unter gutem Kühlen langsam zu Kaliumanilid (doppelte theoretische Menge) in Bzl. gefügt. Nach 12—15-stdg. Erwärmen unter gutem Rühren wird mit W. erhitzt und heiß mit HCl angesäuert, wobei sich ein Teer ausscheidet. Die entstandene Oxysäure wird über das Bariumsalz gereinigt, durch mehrfache Ätherextraktion des Ba-Salzes erhält man es ziemlich rein. Um ein ganz reines Prod. zu erhalten, wird mehrfach aus Lg. umkrystallisiert, mit Tierkohle gekocht u. nochmals über das Ba-Salz gereinigt. Zur völligen Trennung von Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäurederivaten wird das Ba-Salz aus h. W. umkrystallisiert. Es resultieren schöne Blätter vom F. 57—58°, l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, swl. in h. W. Ba-Salz und Ag-Salz in W. und A. l. — Die Oxysäure gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (10-fache Menge) im geschlossenen Rohr auf 110° den *Essigester der Oxyanilidoundecylsäure*, durch Verseifen mit Na in A. resultiert die Oxysäure. — Beim langen Stehen spaltet die Oxysäure W. ab unter B. des *Lactons der Oxyanilidoundecylsäure*, $C_{17}H_{23}O_2N$. Das gleiche Lacton resultiert beim Kochen der Oxysäure mit verd. H_2SO_4. Das Lacton wird leicht zur Oxysäure verseift. — *Dibromoxyanilidoundecylsäure*, $C_{17}H_{25}O_3NBr_2$. Wird in der üblichen Weise erhalten, indem man absol. Äther und Eisessig als Lösungsmittel verwendet. Viscose, gelbe Fl., gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eg. das Ausgangsmaterial zurück. Die beiden Br-Atome treten in den Benzolring, da die offene Kette keine Doppelbindung besitzt. — *9,10-Anilidodecylsäure*, $C_{18}H_{29}O_2N = \underset{\underset{NC_6H_5}{|}}{CH_2}—CH(CH_2)_7COOH$. B. aus dibromstearinsaurem Kalium und Kaliumanilid in Benzol. Wird in ähnlicher Weise wie die Oxyanilidoundecylsäure gereinigt, nur fällt die Umkrystallisation des Ba-Salzes aus h. W. weg. Amorphes Pulver, F. 54—55°, l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unl. in W., Brom wird nicht addiert. Ba- nnd Ag-Salz in W. unl.

Phenoxyderivate der Ölsäure. Ein Gemisch von Dibromstearinsäure, K_2CO_3 u. Phenol wird 12 Stdn. auf 105—108° erwärmt. Nach Zusatz von W. wird mit $BaCl_2$ ausgefällt. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen mit Alkohol zur Entfernung von Wasser und Phenol gekocht. Das so getrocknete Ba-Salz wird mit Äther extrahiert. Das gereinigte Ba-Salz gibt bei Zersetzung mit HCl zwei Produkte, eins ist in Lg. l., das andere nicht. Der in Ligroin lösliche Anteil gibt aus Lg. + A. ein weißes, krystallinisches Pulver vom F. 58—59°, die Verb. besitzt einen charakteristischen Geruch und hat die Zus. $C_{15}H_{22}O_3 = CH_2—(OC_6H_5)—(CH_2)_7COOH$. Hergestellt ist das Ba-Salz, das Ag-Salz, sowie eine krystallisierte monobromsubstituierte Phenoxysäure der Zus. $C_{15}H_{21}O_3Br$. Der in Lg. unl. Anteil der Einw. von Phenol auf Dibromstearinsäure bei Ggw. von Alkali stellt ein Kondensationsprod. der Zus. $C_{60}H_{94}O_6 = [3\,CH_3(CH_2)_7CH_2(C_6H_5O) + CH_2(C_6H_5O)(CH_2)_7COOH]$, dar. L. in A., sll. in Eg. Weißes, krystallinisches Pulver vom F. 96—97°. — Wird die Rk. bei 140° ausgeführt, so entsteht ein Kondensationsprodukt der zuerst beschriebenen S. von der Zusammensetzung: $C_{30}H_{42}O_6 = \begin{matrix}(C_6H_5O)\cdot CH—(CH_2)_7COOH\\ |\\ (C_6H_5O)\cdot CH—(CH_2)_7COOH\end{matrix}$. Aus A. große Aggregate langer Nadeln vom F. 54 bis 55°. Das Bromid stellt eine weiße, krystallinische Substanz vor. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1028—35. Mai. [5/3.] Urbana. Ill. Chem. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

C. Blomberg und Francine Swart, *Das Verhalten von Magnesium- und Calciumcitrat in wässeriger Lösung.* Das „Verderben" einer wss. *Mg-Citratlösung* (Abscheiden eines Nd.) beruht auf der B. einer übersättigten Lsg. Eine 20%ig. Mg-Citratlsg. schmeckt nicht mehr bitter; wohl aber eine $^1/_{10}$-n. Lsg.; hier liegt die Grenze der Geschmackswahrnehmung. Das Mg-Citrat ionisiert nicht normal; dies folgt u. a. daraus, daß es von der OSTWALDschen Leitfähigkeitsregel abweicht. Es werden ferner die Eigenschaften des Ca-Citrats, die Löslichkeit von Ca-Phosphaten in Citraten, das Nichtentstehen eines Nd. bei Zugabe von Gipswasser zu einer Lsg. von Oxal- u. Citronensäure etc. besprochen. (Pharmaceutisch Weekblad **51**. 573. bis 578. 25/4. Univ. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

C. Blomberg, *Über komplexe Ionisationen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) In einer *Magnesiumcitratlsg.* kommen zwei univalente Ionen vor und sehr wenig freie Mg- und Citrationen; diese *komplexe Ionisation* bleibt beim Verdünnen unverändert bestehen (vgl. dazu DRUCKER, Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 793; C. **1913**. II. 2020). Schematisch läßt sich das folgendermaßen darstellen:

$$\text{I.}\quad Mg_3Ci_2 \rightleftharpoons \overset{+}{Mg_2Ci} + \overset{-}{MgCi}, \qquad \text{II.}\quad Mg_2Ci \rightleftharpoons \overset{++}{Mg} + \overset{-}{MgCi},$$

$$\text{III.}\quad \overset{-}{MgCi} \rightleftharpoons \overset{++}{Mg} + \overset{---}{Ci}.$$

Die Löslichkeit der Citrate bei Erhöhung der Mg- oder der Citrat-Ionenkonzentration läßt sich auf diese Weise leicht erklären. Bei Zugabe von Mg-Ionen wird die Konzentration von Mg_2Ci erhöht; das gleiche gilt für Citrationen. Die Ionisation in einer Lsg. von *Ferripyrophosphat* in *Natriumpyrophosphat* könnte unter dem folgenden Schema verlaufen: $Fe_4(P_2O_7)_3 \rightleftharpoons [Fe_3(P_2O_7)_2]^+ + [Fe(P_2O_7)]^-$. (Chemisch Weekblad **11**. 458—60. 23/5. Univ. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

A. Cobenzl, *Darstellung des Acetessigesters.* Ausführliche Beschreibung der technischen Darst. des Acetessigesters. (Chem.-Ztg. **38**. 665—66. 26/5.) JUNG.

E. Carrière, *Gleichgewicht der Enol- und Aldehydform des Formylbernsteinsäureäthylesters und Formyläthylbernsteinsäureäthylesters bei gewöhnlicher Temperatur.*

Die Unters. der beiden Verbb. nach der Brommethode von KURT H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 2843; **47.** 835; C. **1914.** I. 1555) ergab, daß die verschiedenen Fraktionen des Formylbernsteinsäureäthylesters nach einigen Stunden, ebenso wie die nicht destillierte Verb. 50% Enol enthalten, während der Formyläthylbernsteinsäureäthylester zu 37% aus Enol besteht. — Die Einstellung des Gleichgewichtszustandes erfordert in absol.-alkoh. Lsg. ziemlich viel Zeit. Die anfänglich sehr geringe Geschwindigkeit der Gleichgewichtsbildung passiert ein Maximum, um nach einigen Stunden wieder sehr gering zu werden. Durch die Auflösung in A. wird der Enolgehalt stark vermindert. — Die Titration des mit dem doppelten Vol. absol. A. verd. Formylbernsteinsäureäthylesters durch alkoh. Kalilauge zeigt einen Gehalt von 97%, die des Formyläthylbernsteinsäureesters einen solchen von 72% Enol an. Die Sprengung des Gleichgewichtes durch KOH vollzieht sich also in einigen Sekunden. — Eine Trennung der beiden Formen durch fraktionierte Dest. gelingt nicht. Die einzelnen Fraktionen des frisch destillierten Formylbernsteinsäureäthylesters zeigen zwar einen mit der Zeit wechselnden verschiedenen Enolgehalt, indessen stellt sich im Laufe einiger Stunden in allen Fraktionen derselbe Gleichgewichtszustand ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1429—32. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

Lorenz Kolb, *Über die Einwirkung verdünnter Lösungen von Bariumhydroxyd und anderer Hydroxyde auf Maltose.* Die Resultate der Arbeit werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Je stärkere Basen die zur Anwendung gebrachten Hydroxyde sind, desto schneller und weitgehender verläuft die Zers. der *Maltose*, kenntlich an der Drehungsabnahme und Färbung der Lsg. Die Löslichkeit der Hydroxyde in W. ist dabei von geringer Bedeutung, da auch die swl., wie z. B. $Pb(OH)_2$, sich fast ganz in der zuckerhaltigen Fl. lösen. Eine Maltoselsg. kann vollständig optisch-inaktiv werden, wenn eine genügende Menge von Hydroxyd angewandt wird. Die OH-Ionen werden dabei verbraucht, so daß Stillstand der Zers. eintritt, sobald keine freien OH-Ionen mehr vorhanden sind. Es ist also für den Verlauf der Rk. nicht die absolute Menge von Maltose und Hydroxyd, sondern lediglich das Verhältnis ihrer Mengen zueinander maßgebend. Die Zers. der Maltose verläuft stets in der gleichen charakteristischen Weise u. bis zu demselben Gleichgewicht, unabhängig von der Temp., bei der die Einw. der Hydroxyde stattfindet. Wärme erhöht lediglich die Geschwindigkeit der Rk., so daß die Inaktivität der Lsg. schneller erreicht wird. Die Zers. ist stets von einer mehr oder minder starken Braunfärbung der Lsg. begleitet, deren Intensität von dem Grad der Einw. abhängt; die färbenden Stoffe sind durch Tierkohle leicht zu entfernen.

Als Spaltungsprod. entsteht aus Maltose durch $Ba(OH)_2$ zunächst Dextrose. Der Prozeß verläuft sehr rasch und bedingt den starken Drehungsabfall im Anfang. Daun folgt ein minder steileres Sinken der Aktivität, das allmählich zur völligen Inaktivität führt. Diese ist verursacht durch ein inaktives Gemisch von *Lävulose*, *Mannose*, *Dextrose* und vielleicht *Glutose*. Arabinose tritt nicht auf. Neben den Zuckerarten wurde die B. von Milchsäure, CO_2 u. anderen zum Teil hochmolekularen SS. festgestellt, die noch nicht identifiziert wurden. (Biochem. Ztschr. **63.** 1—58. 18/5. [26/3.] München. Gärungschem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochsch.) RIESSER.

Nathaniel Herz, *Die Herstellung und die Eigenschaften von Natriumzinkcyanid.* Zur Herst. von *Natriumzinkcyanid*, $Na_2Zn(CN)_4 \cdot 3H_2O$, wird Zinkcyanid in Natriumcyanidlsg. gelöst. Beide Komponenten müssen frei von K und Carbonaten sein. $D.^{15}$ (einer gesättigten Lsg.) 1,37. 1 Teil löst sich bei 15° in 0,47 Teilen W., 1 Teil des wasserfreien Salzes löst sich in 0,83 Teilen W. Die Krystalle sind orthorhombisch, von einfacher Form und bilden entweder flache, rautenförmige oder

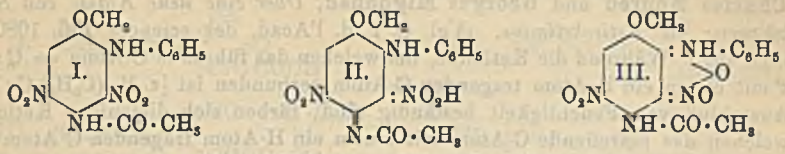
pseudohexagonale Platten, sie sind beim Entfernen aus der Fl. glänzend, verwittern aber bald, indem sie kreideartiges Aussehen annehmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 912—16. Mai. [16/3.] Lead. South Dakota.) STEINHORST.

F. Viala, *Thermische und kryoskopische Untersuchung der Gemische von Benzol und Äthylalkohol.* (Ann. Chim. [9] **1**. 478—84. Mai. — C. **1914**. I. 532.) DÜSTERB.

J. M. Lovén und **Erik Ohlsson**, *Über optisch-aktive und inaktive Diphenäthylthiocarbamide.* Das beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. von α-Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff nach MICHAELIS und LINOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2168; C. **93**. II. 814) erhältliche *symm. Diphenäthylthiocarbamid* (N,N'-Di-α-phenyläthylthioharnstoff), $C_6H_5CH(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)C_6H_5$, vom F. 163° ist inaktiv und kann entweder die racemische oder die Mesoform darstellen. Die Nachprüfung der Rk. ergab, daß tatsächlich zwei isomere Substanzen entstehen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können. Das racemische Diphenäthylthiocarbamid krystallisiert hierbei zuerst aus, aus der Mutterlauge die leichter l. Mesoform. — Bei der Einw. von CS_2 auf die alkoh. Lsg. des α-Phenäthylamins bildet sich in der Kälte das Salz $C_6H_5CH(CH_3)\cdot NH_3\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)C_6H_5$; beim Kochen erfolgt dann B. des Thiocarbamids. — *l-Diphenäthylthiocarbamid;* aus l-Phenäthylamin dargestellt; nadelförmige Krystalle; F. 195,5°; $[\alpha]_D$ in A. von D. 0,81 (0,0784 g gel. zu 7,322 g) im 2,2 dm-Rohr bei Zimmertemp. +22,5°. — *d-Diphenäthylthiocarbamid;* krystallisiert wie die l-Verb.; F. 195,5°; $[\alpha]_D = -22,1°$. (Die Drehungsrichtung der Base wird durch Überführung in das Thiocarbamid also umgekehrt.) — *Racemisches Diphenäthylthiocarbamid;* kann auch synthetisch aus den akt. Formen in A. dargestellt werden; Nadeln; schm. bemerkenswerterweise niedriger (F. 165,5—166°) und ist leichter l. als die aktiven Formen. Die von MICHAELIS und LINOW erhaltene Substanz war offenbar die Racemform, welcher eine kleine Menge Mesoform beigemengt war. — *meso-Diphenäthylthiocarbamid;* prismatische Tafeln; F. 125,5—126°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1534—36. 23/5. [29/4.] Chem. Inst. Univ. Lund.) BLOCH.

Raphael Meldola und **William Francis Hollely**, *Synthesen mit Phenolderivaten, die eine bewegliche Nitrogruppe enthalten.* Teil VI. *Substituierte Alkyl- und Arylphenylamine: Farbe im Verhältnis zu Tautomerie.* (Teil V.: Journ. Chem. Soc. London **99**. 2034; C. **1912**. I. 132.) Da das bei den früheren Verss. verwendete Trinitroacetylaminophenol während derselben für die 2,3,5-Trinitroverb. gehalten wurde, jetzt aber (MELDOLA, REVERDIN, Journ. Chem. Soc. London **103**. 1484; C. **1913**. II. 1568) als 2,3,6-Verb. erkannt ist, müssen die früher benutzten Namen u. Formeln seiner Imidazolderivate dahin abgeändert werden, daß überall statt 4,7-Dinitroverb. 5,7-Diuitroverb. zu setzen ist. Durch diese Änderung werden die roten Hydrate einiger Imidazoliumbasen in eine enge Beziehung zu den gefärbten Hydraten der Chinonammoniumverbb. (Journ. Chem. Soc. London **101**. 918; C. **1912**. II. 429) gebracht. Wenn nun in dem Acetylderivat des 2,3,5-Trinitroanisidins ebenso wie in der Stammverb. die 2-Nitrogruppe beweglich ist, so dürften hier keine Imidazole entstehen, was durch den Vers. bestätigt wird. — Das mittels Anilin erhaltene 3,5-Dinitro-2-phenylaminoaceto-p-anisidid (I.) existiert in zwei verschieden gefärbten, tautomeren Formen. Die phenolische Natur der ganzen Körperklasse kann auf das H der Acetylaminogruppe zurückgeführt werden, da aber die Salzbildung von einer Gelbfärbung begleitet ist, dürften die Salze von Formeln abzuleiten sein, die der Formel II. entsprechen. Für die rote Form der 2-Phenylaminoverb. wird dann die Formel III. sehr wahrscheinlich, da die 2-Phenylacylaminoderivate farblos sind und dennoch gelbe Salze bilden. Hierzu kommt noch,

daß das Trinitroacetanisidid auch mit Monomethylanilin unter Abspaltung von CH_3 die 2-Phenylaminoverb. liefert; da sonst bei 100° eine Entmethylierung von Methyldiphenylaminen nicht erfolgt, wird man den lockernden Einfluß der o-Nitrogruppe durch Annahme der Salzgruppe $:N(C_6H_5)(CH_3)\cdot O\cdot$ erklären können. Die Existenz der roten Form scheint von der Anwesenheit des Phenyls u. Methoxyls abzuhängen, da alle anderen Derivate nur in einer Form erhalten wurden.



Experimentelles. *3,5-Dinitro-2-phenylaminoacet-p-anisidid* (3,5-Dinitro-1-methoxy-4-acetylaminodiphenylamin), $C_{15}H_{14}O_6N_4$, aus 2,3,5-Trinitroacet-p-anisidid und Anilin oder Methylanilin bei 100°, gelbbraune (I.) Nadeln aus Eg., F. 224 bis 225° nach vorherigem Erweichen, oder rote (II.) Prismen aus verd. Lsgg. in A. oder Eg., verwandelt sich bei ca. 200° in die gelbbraune Form; beide Formen sind durch Krystallisation leicht ineinander überzuführen; beim Ansäuern der orange Lsg. in Alkali mit verd. Essigsäure scheiden sich rote Schuppen ab. — *3,5-Dinitro-2-phenylacetylaminoacet-p-anisidid*, $C_{17}H_{16}O_7N_4$, aus gelbbraunem oder rotem 3,5-Dinitro-2-phenylaminoacet-p-anisidid u. Acetanhydrid in Ggw. von etwas H_2SO_4, blaßgelbbraune Nadeln aus verd. A., F. 240° nach vorherigem Erweichen. — *3,5-Dinitro-2-N-nitrosophenylaminoacet-p-anisidid*, $C_{15}H_{13}O_7N_5$, aus 3,5-Dinitro-2-phenylaminoacet-p-anisidid, in k. Eg. suspendiert, und $NaNO_2$, fast farblose Schuppen aus verd. A., beginnt bei ca. 140° sich zu zers. und schm. bei 158—166°; wird aus der gelben alkal. Lsg. durch SS. unverändert gefällt; eine Verschiebung des NO in den Kern gelang nicht.

3,5-Dinitro-2-benzylaminoacet-p-anisidid, $C_{16}H_{16}O_6N_4$, aus 2,3,5-Trinitroacet-p-anisidid und Benzylamin in A. bei 2—3-stünd. Kochen, gelbliche Nadeln aus A., F. 198—200°; die alkal. Lsg. ist gelb. — *2,3-Dinitro-2-p-tolylaminoacet-p-anisidid*, $C_{16}H_{16}O_6N_4$, aus 2,3,5-Trinitroacet-p-anisidid und p-Toluidin bei 100° in 2—3 Stdn., gelbbraune Nadeln aus A., F. 210—211°; die alkal. Lsg. ist orange. *Acetylderivat*, $C_{18}H_{18}O_7N_4$, farblose Prismen aus A., F. 154—155°. — *3,5-Dinitro-2-dimethylaminoacet-p-anisidid*, $C_{11}H_{14}O_6N_4$, analog der 2-Benzylaminoverb. dargestellt, gelbe Nadeln, F. 204—205°; die alkal. Lsg. ist gelb. — *3,5-Dinitro-2-piperidylacet-p-anisidid*, $C_{14}H_{18}O_6N_4$, aus 2,3,5-Trinitroacet-p-anisidid u. Piperidin bei 100° in 1 Stde., gelbbraune Nadeln aus verd. A., F. ca. 138°, erstarrt dann wieder und schm. hierauf bei 171—173°; die alkal. Lsg. ist gelb. — *3,5-Dinitro-2-phenylamino-p-acetylaminophenol*, $C_{14}H_{12}O_6N_4$, aus 2,3,5-Trinitro-p-acetylaminophenol und Anilin bei gewöhnlicher Temp. in mehreren Tagen, orange Prismen aus verd. A., F. ca. 214—216° (Zers.); die alkal. Lsg. ist gelb. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 977—90. April. City and Guilds of London Inst. FINSBURY Techn. College.) FRANZ.

George Macdonald Bennett und **Eustace Ebenezer Turner**, *Die Einwirkung von Chromichlorid auf Grignardsche Verbindungen.* Als zwecks Gewinnung von organischen Cr-Verbb. $CrCl_3$ und $C_6H_5\cdot MgBr$ in Ä. zusammen erhitzt wurden, trat folgende Rk. ein:

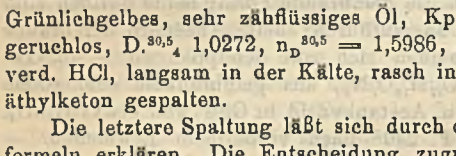
$$2\,CrCl_3 + 2\,C_6H_5MgBr = C_6H_5\cdot C_6H_5 + 2\,CrCl_2 + MgCl_2 + MgBr_2;$$

die Menge des entstandenen *Diphenyls* ist zwar größer als die der Gleichung entsprechende, doch entsteht bekanntlich Diphenyl schon bei der Einw. von Mg auf C_6H_5Br. Diese Rk., die auch zur Darst. von *Dibenzyl*, *α,α-Dinaphthyl*, *4,4'-Di-*

methyldinaphthyl und *Diisoamyl* benutzt wurde, liefert sehr reine Prodd. in guter Ausbeute; 2,2'-Dimethyldiphenyl und unsymm. KW-stoffe konnten nicht erhalten werden. Mit $FeCl_3$ tritt eine entsprechende Rk. nicht ein; organische Fe-Verbb. entstehen ebenfalls nicht. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1057—62. April. London. Univ. East London College.) FRANZ.

Charles Moureu und Georges Mignonac, *Über eine neue Klasse von Stickstoffkörpern: die Ketisoketimine.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1080; C. **1913**. II. 497.) Während die Ketimine, bei welchen das führende C-Atom = C : NH nicht mit einem ein H-Atom tragenden C-Atom verbunden ist [z. B. $(C_6H_5)_2C:NH$], bei Ausschluß von Feuchtigkeit beständig sind, färben sich diejenigen Ketimine, bei welchen das betreffende C-Atom mit einem ein H-Atom tragenden C-Atom verbunden ist [z. B. $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$], allmählich gelb unter Entw. von NH_3. Diese Zers. wird durch Hitze sehr beschleunigt. Hierbei bildet sich aus 2 Mol. Ketimin unter Austritt von 1 Mol. NH_3 ein Ketisoketimin, $2C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 = NH_3 + C_{18}H_{19}N$. Zur Darst. des Ketisoketimins des Phenyläthylketimins erhitzt man letzteres 10 Stdn. im Ölbade in einem trockenen H-Strom auf 115°. Grünlichgelbes, sehr zähflüssiges Öl, Kp.$_{2,5}$ 158—158,5°, Kp.$_6$ 171—172°, nahezu geruchlos, D.$^{30,5}_4$ 1,0272, $n_D^{30,5}$ = 1,5986, absorbiert energisch Brom, wird durch verd. HCl, langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, in NH_3 und 2 Mol. Phenyläthylketon gespalten.

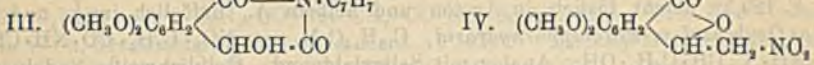
Die letztere Spaltung läßt sich durch die beiden nebenstehenden Konstitutionsformeln erklären. Die Entscheidung zugunsten der zweiten Konstitutionsformel wird durch die Einw. von C_2H_5MgBr auf das obige Ketisoketimin erbracht. Bei dieser Einw. entwickelt sich kein Gas, ein Beweis dafür, daß das N-Atom kein H-Atom trägt. Das obige Ketisoketimin ist also das *Diphenyläthyläthylidenketisoketimin.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1395—1400. [18/5.*].) DÜSTERB.



P. Freundler, *Über die Mekonincarbonsäure.* (Vgl. FRITSCH, LIEBIGS Ann. **301**. 358; C. **98**. II. 712.) Die Darst. der *Mekonincarbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_6$ (I.), gelingt leicht durch Kondensation von Opiansäure mit KCN in wss. Lsg. bei einer 10° nicht übersteigenden Temp. und Verseifen des Kondensationsprod. mit HCl in der Kälte (B. des Amids) oder Hitze (B. der freien S.). Weiße Blättchen aus W., die $^1/_3$ Mol. Krystallwasser enthalten, F. 110—111°, verlieren das Krystallwasser nicht über H_2SO_4, sondern erst bei 100°, krystallisiert wasserfrei aus konz. HCl in harten Prismen, F. 152—153°, swl. in k. W. und Ä., unl. in Bzl. und Lg., ll. in A., zl. in HCl. Spaltet sich beim Erhitzen auf 180—190° quantitativ in Mekonin und CO_2, läßt sich äußerst leicht esterifizieren. Die entsprechende *Oxysäure*, $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH) \cdot CHOH \cdot COOH$, ist unbeständig; man erhält sie durch Ansäuern einer zuvor erhitzt gewesenen, alkal. Lsg. von Mekonincarbonsäure mit HCl in der Kälte in öliger Form oder fest vom F. 110°. — Das rohe Amid, $C_{11}H_{11}O_5N$ (II.), scheidet sich beim Zersetzen des Chlorhydrats mit viel W. in wasserhaltigen Krystallen ab die bei 86—87° schm., dann wieder erstarren, um oberhalb 170° von neuem zu schm. Das wasserfreie Amid (II.) krystallisiert aus sd. Bzl. in weißen Prismen, F. 174,5°, wl. in W. — Methylester, $C_{12}H_{12}O_6$, weiße Nadeln oder Blättchen aus Holzgeist, F. 98,5°, wl. in k. A., langsam l. in Alkalien unter vorübergehender Gelbfärbung.

Benzylaminsalz der Mekonincarbonsäure, $C_{11}H_{10}O_6 \cdot C_7H_7NH_2$, weiße Nadeln, F. 146°, l. in W., wl. in A. — Homopiperonylaminsalz, $C_{11}H_{10}O_6 \cdot C_9H_{11}O_2N$, weiße Blättchen, F. 185° unter Zers., swl. in A., l. in W. — Benzylamid, $C_{18}H_{17}O_5N$,

durch Erhitzen des korrespondierenden Salzes auf 160—180°, oder durch Dehydratation dieses Salzes mit $POCl_3$ und Pyridin bei —10°, oder aus dem Säurechlorid und Benzylamin in Benzollsg., weiße Blättchen aus A., F. 157—158°, l. in Eg. Die letzte der 3 Darstellungsweisen liefert gleichzeitig eine geringe Menge einer isomeren *Verb.* vom F. gegen 290°, unl. in den Alkalien, fast unl. in Eg., in welcher wahrscheinlich das cyclische Imid (III.) vorliegt. — Homopiperonylamid, $C_{20}H_{19}O_7N$,



weiße Blättchen oder Nadeln aus Toluol, F. 147—148°, wl. in A., konnte bisher nicht in ein Dihydroisochinolinderivat verwandelt werden. — Chininsalz, $C_{11}H_{10}O_6 \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2$, federartige Krystalle, F. 184—185° unter Zers., swl. in W., sll. in h., zl. in k. A., die Krystallfraktionen vom $[\alpha]_D$ = —96° 55′, —97° 35′, —88° 29′, —83° 8′ ergaben, bei der Regenerierung der S. aber stets ein inakt. Prod. lieferten.

Opianalnitromethan, $C_{11}H_{11}O_6N$ = $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH) \cdot CH : CH \cdot NO_2$, oder IV., nach den Angaben von BOUVEAULT und WAHL oder ROSENMUND, gelbliche Blättchen aus Eg., F. 164°, swl. in A. und k. Eg., langsam l. in Alkalicarbonaten unter vorübergehender Gelbfärbung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 465—70. 20/5.) DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Über den Verlauf der Verseifung der Ester und Amide durch konzentrierte Schwefelsäure.* Bei der Verseifung des *α-Cyanphenylbrenztraubensäureäthylesters*, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, bewirkt die konz. H_2SO_4 nur die B. einer Additionsverb. etwa von folgender Form: $C_6H_5 \cdot CH[C(OH)(NH_2)(HSO_4)] \cdot CO \cdot C(OH)(OC_2H_5)(HSO_4)$, während die Abspaltung des NH_3 und A. durch das W. hervorgerufen wird. Löst man z. B. 20 g des erwähnten Nitrils in 50 ccm konz. H_2SO_4, gießt die Lsg. nach 24 Stdn. langsam unter Kühlen in 50 ccm A. u. verd. das Gemisch nach 5—10 Min. mit 250 ccm W., so erhält man einen krystallinischen Nd., dem durch Ä. eine geringe Menge *Phenyloxymaleinimid* entzogen wird. Der so gereinigte Nd., F. 98—100°, ist der *Äthylester des Phenyloxalessigsäuresemiamids*, $C_6H_5 \cdot CH(CONH_2) \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot C(CONH_2) : COH \cdot COOC_2H_5$. Die letztere Formel ist die wahrscheinlichere, da die Verb. in verd. Alkalilauge l. ist u. durch $FeCl_3$ intensiv blutrot gefärbt wird. Ersetzt man in der obigen Rk. den A. durch Methylalkohol, so erhält man ein Gemisch des Äthyl- und Methylesters des Phenyloxalessigsäuresemiamids.

Gießt man die 50 ccm der obigen schwefelsauren Lsg. des Nitrils auf 400 g Eis und wäscht den orangegelben Nd. mit Eiswasser, bis zum Verschwinden der Schwefelsäurerk., so erhält man eine Verb., die noch den gesamten N enthält, aber nicht in Form eines wahren Amids, denn beim Ansteigen der Temp. auf 15 bis 20° verwandelt sich der Körper spontan unter Entw. von CO_2 in das Ammoniumsalz der Phenylbrenztraubensäure. Dieser orangegelbe Körper dürfte die Formel $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot COOH) \cdot C(OH)_2 \cdot NH_2$ besitzen. — Außer den bereits erwähnten Verbb. wurde in geringer Menge ein *Körper* $C_{10}H_6O_4$, in welchem das Phenyloxalessigsäure- oder Phenyloxymaleinsäureanhydrid vorliegen dürfte, isoliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1424—26. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

Theodor Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XXVII. Abhandlung. *Hydrazid und Azid der m-Nitro- und der p-Bromhippursäure.* (Forts.

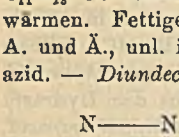
von Journ. f. prakt. Ch. [2] 65. 20; C. 1902. I. 459.) 1. Das Hydrazid und Azid der m-Nitrohippursäure. (Bearbeitet von **Robert Railton Hallaway.**) *m-Nitrohippursäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_5N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Aus der S. mit A. + HCl. Krystalle aus verd. A. oder Ä., F. 75°. Nicht unzers. im Vakuum destillierbar; ll. in A., wl. in Ä., unl. in W. — *m-Nitrohippurhydrazid*, $C_9H_{10}O_4N_4 + H_2O = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus vorstehendem Ester und Hydrazinhydrat in sd. A. Farblose Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W., F. wasserfrei 159°, swl. in k. W., wl. in k. A., unl. in Ä. und Bzl., sll. in Eg. und Aceton. — *Benzal-m-nitrohippurhydrazid*, $C_{16}H_{14}O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. und Benzaldehyd. Krystalle aus A., F. 189,5°; leicht löslich in Aceton und heißem A., unlöslich in Ä. und W. — *o-Oxybenzal-m-nitrohippurhydrazid*, $C_{16}H_{14}O_5N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Analog mit Salicylaldehyd. Gelblichweiße Nadeln aus verd. A., F. 244°. — *Cinnamal-m-nitrohippurhydrazid*, $C_{18}H_{16}O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Analog mit Zimtaldehyd. Gelbliche Nadeln aus A., F. 233°. — *Aceton-m-nitrohippurhydrazid*, $C_{12}H_{14}O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. Aus dem Hydrazid u. h. Aceton. Weiße Krystallmasse, F. 192°; ll. in w. A. und Aceton, swl. in Ä. Wird beim Kochen mit W. gespalten. — *Benzophenon-m-nitrohippurhydrazid*, $C_{22}H_{18}O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$. Aus dem Hydrazid und Benzophenon in A. bei 120°. Weiße Blättchen aus verd. A., F. 129°; sll. in A., swl. in Ä., unl. in W. Daneben entsteht das nachstehend beschriebene symm., sek. m-Nitrohippurhydrazid u. beim direkten Erhitzen von m-Nitrohippurhydrazid mit Benzophenon auf höhere Temp. Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin). — *Symm. sek. m-Nitrohippurhydrazid*, $C_{18}H_{16}O_8N_6 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus dem Hydrazid und Jod in A. Aus dem Hydrazid durch Erhitzen auf 180° bei 15 mm Druck. Blättchen aus Eg. Färbt sich bei 240° braun u. verkohlt bei 270°, ohne zu schm.; unl. in W. und A.; swl. in h. Eg. — *m-Nitrohippurazid*, $C_9H_7O_4N_5 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. Aus dem Hydrazid in alkal. Lsg. mit Natriumnitrit und Essigsäure. Gelbliches Pulver, das zum Niesen reizt; unl. in W., wl. in A., Chlf., Bzl., l. in Ä. In verd. NaOH mit blutroter, allmählich verschwindender Farbe l. Zers. sich bei 74°. Bei raschem Erhitzen Verpuffung. — *m-Nitrohippenylcarbaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_5N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Azid beim Kochen mit absol. A. Weiße Blättchen aus verd. A., F. 170°; ll. in Eg. und h. A., unl. in Bzl. und W. — *m-Nitrohippenylcarbaminsäuremethylester*, $C_{10}H_{11}O_5N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$. Analog mit wasserfreiem Methylalkohol. Weiße Blätter aus verd. A., F. 181,5°, ll. in Eg. und h. A., unl. in W. — *m-Nitrohippenylcarbaminsäurebenzylester*, $C_{16}H_{15}O_5N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_2 \cdot C_6H_5$. Analog mit Benzylalkohol. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 172,5°; zll. in Eg. und h. A., unl. in W. — *Symm. Di-m-nitrohippenylharnstoff*, $C_{16}H_{17}O_7N_6 = (NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. Aus dem Azid beim Kochen mit W. Weiße Krystalle aus Eg. F. 237°, unl. in W., Ä., Bzl., wl. in h. A. u. Eg. — *m-Nitrohippuranilid*, $C_{15}H_{13}O_4N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Azid und Anilin in k. Bzl. oder beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin. Aus m-Nitrohippursäure und Anilin beim Kochen. Weiße Krystalle aus A., F. 233—234°, unl. in W., Ä., Bzl., ll. in Eg. u. h. A. — *m-Nitrohippenylphenylharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Azid und der berechneten Menge Anilin in trockenem, sd. Bzl. Weiße Krystalle aus A., unl. in W., Ä., Bzl., wl. in A., zll. in Eg., F. 213,5°. — *m-Nitrohippur-p-toluidid*, $C_{16}H_{15}O_4N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog dem Anilid. Krystalle aus A., F. 206°. — *m-Nitrohippenyl-p-tolylharnstoff*, $C_{16}H_{16}O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog dem Phenylharnstoff.

Weiße Krystalle aus A. — *m-Nitrohippurylaminoessigsäure*, $C_{11}H_{11}O_6N_3$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus dem Azid u. Glykokoll beim Stehen in alkal. Lsg. in A. + W. Weiße Nadeln aus W.; wird bei 188° braun. F. 196° unter Verkohlung; ll. in A., zll. in k. W., unl. in Ä. u. Bzl. Analog entsteht aus Benzazid und Glykokoll *Hippursäure*.

2. Das Hydrazid und Azid der p-Bromhippursäure. (Bearbeitet von **Heinrich Heil**.) *p-Bromhippurhydrazid*, $C_9H_{10}O_2N_3Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus p-Bromhippursäureäthylester und Hydrazinhydrat in sd. A. Farblose Nadeln aus W., F. 226°, unl. in Ä. u. k. A. — $C_9H_{10}O_2N_3Br, HCl$. Silberglänzende Blättchen aus starker Salzsäure, F. 261°. — *Benzal-p-bromhippurhydrazid*, $C_{16}H_{14}O_2N_3Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrazid in h. W. u. Benzaldehyd. Blättchen aus A., F. 223°. — *Aceton-p-bromhippurhydrazid*, $C_{12}H_{14}O_2N_3Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. Aus dem Hydrazid beim Kochen mit Aceton. Weiße Blättchen aus A., F. 215°. — *Acetessigester-p-bromhippurhydrazid*, $C_{15}H_{18}O_4N_3Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Hydrazid beim Erwärmen mit Acetessigester u. W. Gelbliche Nadeln aus A. Sintert bei 175°. Zers. sich bei 240—250°. — *p-Bromhippurbenzoylhydrazid*, $C_{16}H_{14}O_3N_3Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrazid und Benzoylchlorid mit h. W. und Natronlauge. Nadeln aus A., F. 244°. — *Symm. sek. p-Bromhippurhydrazid*, $C_{18}H_{16}O_4N_4Br_2$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$. Aus dem p-Bromhippurhydrazid und Jod in h. A. Nädelchen aus Eg. + W., unl. in A., Ä. und W. Zers. sich über 250° unter Dunkelfärbung. — *p-Bromhippurazid*, $C_9H_7O_2N_4Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. Aus dem Hydrazid in salzsaurer Lsg. mit Natriumnitrit. Farblose Nadeln aus Chlf. + Lg., F. 98°. Geht beim Erwärmen mit trockenem Bzl. in p-Bromhippenylisocyanat über. — *p-Bromhippenylcarbaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_3N_2Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Azid beim Kochen mit absol. A. Aus p-Bromhippenylisocyanat beim Erhitzen mit A. Blättchen aus A., F. 171°, ll. in Aceton, wl. in k. A. — *p-Bromhippenylcarbaminsäuremethylester*, $C_{10}H_{11}O_3N_2Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$. Analog mit Methylalkohol. Farblose Nadeln aus A., F. 212°. — *Symm. Di-p-bromhippenylharnstoff*, $C_{17}H_{16}O_3N_4Br_2$ = $(Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. Aus p-Bromhippenylisocyanat beim Kochen mit W., F. 261°; swl. in W. — *p-Bromhippuranilid*, $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Azid u. Anilin in k., trockenem Bzl. Blättchen aus A., F. 233°. — *p-Bromhippur-p-toluidid*, $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog mit Toluidin. Farblose Blättchen aus A., F. 220°. — *p-Bromhippenylphenylharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_2N_3Br$ = $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Azid beim Kochen mit überschüssigem Anilin in Bzl. Farblose Nadeln aus A., F. 226—227°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 481—507. 23/5. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Theodor Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* XXVIII. Abhandlung. *Hydrazid und Azid der Laurinsäure, p-Nitro- und p-Chlorphenylessigsäure.* 1. Das Hydrazid und Azid der Laurinsäure. (Bearbeitet von **Christian Schätzlein**.) *Laurinsäureäthylester*, Kp. 269°, Kp.$_{26}$ 163°. — *Laurinsäurehydrazid*, $C_{12}H_{26}ON_2$ = $C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus dem Ester und Hydrazinhydrat bei 130°. Weiße Nädelchen aus A. F. 104,5°; ll. in Chlf., wl. in k. A. oder Bzl., unl. in W. u. k. Ä. 1 g l. in 200 ccm sd. Ä. — $C_{12}H_{26}ON_2, HCl$. Nadeln aus verd. A. Sintert gegen 140°. F. ca. 165° unter Zers.; ll. in A., unl. in Ä. u. W. — *Benzallaurinsäurehydrazid*, $C_{19}H_{30}ON_2$ = $C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in h. A. Weiße Nädelchen aus verd. A. F. 79°; ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W. Daneben entsteht *Dilaurinsäurehydrazid* (s. unten).

— *Acetonlaurinsäurehydrazid*, $C_{15}H_{30}ON_2 = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. Aus dem Hydrazid und h. Aceton. Kugelförmige Nadelbüschel aus Aceton. Erweicht bei 75°. F. gegen 88°. — *Acetessigesterlaurinsäurehydrazid*, $C_{18}H_{34}O_3N_2 = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Hydrazid und Acetessigester in h. A. Nädelchen aus verd. A. F. ca. 75°; ll. in A., wl. in Ä. Daneben entsteht *Diundecyl-N-aminotriazol* (s. unten). — *Benzoyllaurinsäurehydrazid*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrazid und Benzoylchlorid beim Erwärmen. Fettige Schuppen aus verd. A. Erweicht über 80°. F. gegen 95°; l. in A. und Ä., unl. in W. Daneben entstehen Dibenzhydrazid und Dilaurinsäurehydrazid. — *Diundecyl-N-aminotriazol*, $C_{24}H_{48}N_4$, von nebenstehender Formel. Wurde früher (STOLLÉ, SCHÄTZLEIN, Journ. f. prakt. Ch. [2] **69**. 505; C. **1904**. II. 601) irrtümlich als *C-Diundecyl-3-dihydrotetrazin* beschrieben. Aus Laurinsäurehydrazid im Rohr bei 160°. Als Nebenprod. aus dem Hydrazid und Acetessigester (siehe oben). Weiße Nädelchen aus A. F. 142°; ll. in A. und Ä., unl. in W. — *Dilaurinsäurehydrazid*, $C_{24}H_{48}O_2N_2 = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH:NH\cdot CO\cdot C_{11}H_{23}$. Aus Laurinsäurehydrazid u. Jod in h., verd. A. Nädelchen aus A. F. 149°; unl. in W. und Ä., wl. in k. A. und Lg., l. in Bzl. und Chlf. — $C_{24}H_{47}O_2N_2K$. Nädelchen aus A. F. ca. 225°. — *Laurinsäureazid*, $C_{11}H_{23}\cdot CON_3$. Aus dem Hydrazid in wenig W. beim Einleiten von nitrosen Gasen. Zersetzliches Öl. Wurde nicht rein erhalten. — *Laurinsäureamid*, $C_{12}H_{25}ON = C_{11}H_{23}\cdot CONH_2$. Aus dem Azid in Ä. und k., konz. Ammoniak. Nädelchen aus verd. A. F. 102°. — *Laurinsäureanilid*, $C_{18}H_{29}ON = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Aus dem Azid u. Anilin in Ä. Weiße Nädelchen aus 75%ig. A. F. 69°. — *n-Undecylcarbaminsäuremethylester*, $C_{13}H_{27}O_2N = C_{11}H_{23}\cdot NH\cdot CO_2CH_3$. Aus dem Azid beim Kochen mit wasserfreiem Methylalkohol. Weiße krystallinische M. F. 45°. Kp.$_{20}$ 184°; ll. in allen Lösungsmitteln außer W. — *n-Undecylcarbaminsäureäthylester*, $C_{14}H_{29}O_2N = C_{11}H_{23}\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5$. Analog mit Äthylalkohol. F. ca. 30°. Kp.$_{13}$ 178°. — *Symm. Bis-n-undecylharnstoff*, $C_{23}H_{48}ON_2 = (C_{11}H_{23}\cdot NH)_2CO$. Aus dem Azid beim Erhitzen mit W. Nädelchen aus A. F. 105°; ll. in A., Ä., Chlf., unl. in W. — *n-Undecylamin*, $C_{11}H_{23}NH_2$. Aus vorstehender Verb. oder den vorher beschriebenen Carbaminsäureestern durch Dest. mit Kalkhydrat. Das Hydrochlorid entsteht aus denselben Verbb. mit starker Salzsäure bei 200, bezw. 110°. Kp. 234°. — $C_{11}H_{25}N, HCl$. Swl. in W., l. in A. wird durch Ä. gefällt. Ohne scharfen F. — $(C_{11}H_{25}N, HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Flittern; ll. in A., unl. in Ä. und W. Wird bei 190° dunkel und verkohlt, ohne zu schm. — Quecksilberchloridverb. Weißer Nd., l. in SS., unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.



2. Das Hydrazid und Azid der p-Nitrophenylessigsäure. (Bearbeitet von **Friedrich Wiengreen**.) *p-Nitrophenylessigsäuremethylester*. Aus Phenylessigsäure durch Nitrieren und Verestern. Prismen aus viel Lg. F. 54°. — *p-Nitrophenylessigsäurehydrazid*, $C_8H_9O_3N_3 = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. Aus dem Methylester und Hydrazinhydrat bei 100°. Gelbliche Nadeln aus A. F. 167°; wl. in h. W. und Ä., zll. in h. A., unl. in Bzl. u. Chlf. — $C_8H_9O_3N_3, HCl$. Gelbliche Nadeln aus A. F. 251° unter Zers.; sll. in h., wl. in k. W. — *Benzal-p-nitrophenylessigsäurehydrazid*, $C_{15}H_{13}O_3N_3 = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in k. A. Weiße Blättchen aus A. F. 202° unter Zers.; wl. in W. und A., zll. in Ä. — *o-Oxybenzal-p-nitrophenylessigsäurehydrazid*, $C_{15}H_{13}O_4N_3 = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Aus dem Hydrazid in k. W. u. Salicylaldehyd. Gelblichweiße Nadeln aus A. F. 216°; wl. in k. A. — *Acetessigester-p-nitrophenylessigsäurehydrazid*, $C_{14}H_{17}O_5N_3 = NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$. Analog mit Acetessigester. Krystalle aus W. F. 148 bis 149°; unl. in k. W., wl. in k. A. u. in Ä. — *Di-p-nitrophenylessigsäurehydrazid*,

$C_{16}H_{14}O_6N_4$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus dem Hydrazid in h. A. mit Jod. Gelbliche Nadeln aus A. F. 267—271° unter Zers. — *p-Nitrophenylessigsäureazid*, $C_8H_6O_3N_4$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. Aus dem Hydrazid in sehr verd. Salzsäure mit Natriumnitrit. Weiße Krystalle. F. 45° unter heftiger Zers. Explodiert bei raschem Erhitzen. — *p-Nitrobenzylcarbaminsäureäthylester*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Azid beim Kochen mit absol. A. Nadeln aus Lg. F. 115—116°; ll. in den organischen Lösungsmitteln, unl. in W. — *Symm. Di p nitrobenzylharnstoff*, $C_{15}H_{14}O_5N_4$ = $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. Aus dem Azid u. W. von 45°. Farblose Krystalle aus A. F. 234°. — *p-Nitrobenzylamin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Das Hydrochlorid entsteht aus dem Carbaminsäureester beim Kochen mit Salzsäure oder aus vorstehendem Harnstoff und Salzsäure bei 150°. Öl, das an der Luft in das krystallinische Carbonat übergeht. — $C_7H_8O_2N_2$, HCl. Krystalle aus A. F. 222°.

3. Das Hydrazid und Azid der p-Chlorphenylessigsäure. (Bearbeitet von **Wilhelm Krauth.**) *p-Chlorphenylessigsäureäthylester*. F. 32°, Kp.$_{749}$ 253—254°. — *p-Chlorphenylessigsäurehydrazid*, $C_8H_9ON_2Cl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus vorstehendem Ester und Hydrazinhydrat in sd. A. Farblose Nadeln aus verd. A. F. 170°; ll. in h. A., zwl. in Ä. u. Bzl., wl. in h. W. — $C_8H_9ON_2Cl$, HCl. Nädelchen aus A. Zers. sich über 100°. F. gegen 150° unter Zers. — *Benzal-p-chlorphenylessigsäurehydrazid*, $C_{15}H_{13}ON_2Cl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in verdünntem Alkohol. Weiße Nadelrosetten aus verdünntem Alkohol. F. 164°. — *o-Oxybenzal-p-chlorphenylessigsäurehydrazid*, $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Analog mit Salicylaldehyd. Gelbstichige Nadeln aus A. F. 224°. — *Aceton-p-chlorphenylessigsäurehydrazid*, $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. Analog mit Aceton. Weiße Blättchen. F. 143°; sll. in A., Ä., Bzl. Wird beim Erwärmen mit W. gespalten. — *Acetessigester-p-chlorphenylessigsäurehydrazid*, $C_{14}H_{17}O_3N_2Cl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Analog mit Acetessigester. Farblose Nädelchen aus A. F. 128°. — *Di-p-chlorphenylessigsäurehydrazid*, $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. Aus dem Hydrazid und Jod in h. A. Nädelchen aus A. F. 255°; zwl. in A., unl. in Ä. und W. — *p-Chlorphenylessigsäureazid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CON_3$. Aus dem Hydrazid in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit. Flockiger Nd. Verpufft beim Erhitzen. — *p-Chlorbenzylcarbaminsäureäthylester*, $C_{10}H_{12}O_2NCl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Azid beim Kochen mit A. Blättchen aus Lg. F. 62°; sll. in organischen Lösungsmitteln, swl. in W. Daneben entsteht *symm. Di-p-chlorbenzylharnstoff*, $C_{15}H_{14}ON_2Cl_2$ = $(Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. Farblose Nadeln aus A. F. 225°; zwl. in A., unl. in Ä. und W. — *p-Chlorbenzylamin*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Das Hydrochlorid entsteht aus dem Carbaminester beim Kochen mit starker Salzsäure oder aus dem Harnstoff mit Salzsäure bei 150°. Kp.$_{734}$ 215°; zll. in W., ll. in A. und Ä. Zieht begierig Kohlensäure an. — C_7H_8NCl, HCl. Nadeln aus A. F. 259°; ll. in W. u. A., unl. in Ä. — $(C_7H_8NCl, HCl)_2PtCl_4$. Gelbliche Blättchen aus W. F. 244°; l. in h. W. u. A. — $(C_7H_8NCl, HCl)AuCl_3$. Gelbe Blättchen aus W. F. 160°; ll. in W., sll. in A. — *Carbonat*. Krystalle aus verd. A. F. 120°. — *Benzoylverb.*, $C_{14}H_{12}ONCl$ = $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nädelchen aus verd. A. F. 140°; unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 508—35. 23/5. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Percy Faraday Frankland und **Fred Barrow**, *Menthylester der Chlor-Menthoxy- und Methylanilinoessigsäure*. Da Natriummenthylat bei langem Kochen mit Toluol nicht racemisiert (vgl. Journ. Chem. Soc. London **71**. 256; C. **97**. I. 970) wird, kann angenommen werden, daß Menthoxyacetylchlorid ein sich nicht racemi-

sierendes, aktives Säurechlorid sein wird; da ein solches noch nicht bekannt ist, dürfte seine Herst. nützlich sein. Als nun zur Darst. der Menthoxyessigsäure Menthoxymagnesiumbromid (aus C_2H_5MgBr u. Menthol in Ä.) mit Chloressigsäureäthylester in Ä. 3 Stdn. gekocht wurde, entstand nur *Chloressigsäurementhylester*, der auch aus Natriummenthylat und Chloressigsäureäthylester bei 6-stdg. Erhitzen auf 100° entsteht. Es wurde daher Chloressigsäurementhylester aus 120 g Menthol und 50 g Chloressigsäure durch Sättigen der Schmelze mit HCl und Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt, Prismen aus A., F. 39—41°, Kp.$_{12}$ 137°, D.$^{38,2}_4$ 1,0234, D.$^{95}_4$ 0,9735, $[\alpha]_D^{20}$ = —78,00° (p = 10,002 in Methylalkohol), $[\alpha]_D^{22,3}$ = —76,04°, $[\alpha]_D^{99,5}$ = —73,66°, u. durch 30-stdg. Kochen mit Natriummenthylat in Toluol in *Menthoxyessigsäurementhylester*, $C_{22}H_{40}O_3 = C_{10}H_{19}O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$, farblose Prismen aus A., F. 61°, $[\alpha]_D^{15}$ = —111,7° (c = 2,208 in Methylalkohol), verwandelt. — *Menthoxyacetylchlorid*, $C_{10}H_{19}O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, farblose, rauchende, stark linksdrehende Fl., Kp.$_{11}$ 128—131°. — *Methylanilinoessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, aus 23,2 g Chloressigsäurementhylester u. 21,6 g Methylanilin beim Erhitzen bis zum Sd., farblose Tafeln aus A., F. 83,5—84,5°, ll. in A., PAe., Chlf., $[\alpha]_D^{20}$ = —51,35° (p = 4,9996 in Methylalkohol). (Journ. Chem. Soc. London **105**. 990—94. April. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Labb.) FRANZ.

P. Lebeau und **M. Picon**, *Hydrierung der cyclischen Kohlenwasserstoffe durch Natriumammonium. Darstellung des Tetrahydronaphthalins.* (Vgl. M. PICON, S. 20.) Zur Darst. des *1,2,3,4-Tetrahydronaphthalins* verflüssigt man NH_3-Gas über einem Gemisch von Naphthalin und überschüssigem Na, bringt das Ganze in einen Autoklaven, läßt die Temp. langsam auf 15° ansteigen, öffnet den Gasentbindungshahn, behandelt das ölige Magma mit wasserfreiem Ä., filtriert und verdunstet das Lösungsmittel. Der Rückstand besteht zu 90% aus reinem Tetrahydronaphthalin, F. —31°, Kp. 208°. Der Rest besteht aus einem gelblichen, erst gegen 400° sd. Kondensationsprod., welches eine beträchtliche Menge eines *KW-stoffes*, $C_{20}H_{18}$, weiße Blättchen aus A., F. 99° (MAQUENNEscher Block), enthält. Dieser Körper destilliert nicht ohne Zers.; bei 400° liefert er eine Fl. vom Kp. 208—209°, welche aus einem Gemisch der KW-stoffe $C_{10}H_{10}$ und $C_{10}H_{12}$ zu bestehen scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1514—17. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

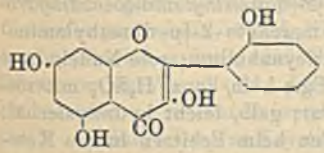
Em. Bourquelot und **Alexandre Ludwig**, *Biochemische Synthese des β-Anisylglucosids (β,p-Methoxybenzylglucosids) mit Hilfe von Emulsin.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 542—47. 1/6. — C. **1914**. I. 2180.) DÜSTERBEHN.

Fritz Decker, *Beiträge zur Kenntnis des Crocetins.* Zur Darst. des Crocetins zieht man den zuvor durch Ä. entfetteten Safran dreimal mit der zehnfachen Menge W. und sodann einmal mit verd. Natronlauge aus, erhitzt die rein wss. Auszüge unter Durchleiten von CO_2 ½ Stde. mit verd. HCl (Spaltung des Crocins in Crocetin, äth. Öl und Zucker) zum Sieden, filtriert das in Flocken ausgeschiedene Crocetin ab, wäscht es aus, löst es in verd. Natronlauge, vereinigt den vorher erwähnten alkal. Safranauszug mit dieser Lsg., säuert die Fl. mit verd. HCl an, reinigt das Crocetin durch nochmaliges Lösen in verd. Natronlauge und Wiederausfällen durch verd. HCl u. trocknet es. Die verhältnismäßig große Löslichkeit des rohen Crocetins in A., Ä. und Aceton dürfte auf die Ggw. beträchtlicher Mengen eines ll. verharzten Prod. zurückzuführen sein. Verss., das rohe Crocetin in krystallinische Form zu bringen, blieben ergebnislos. Dagegen gelang es, krystallisierte Salze des Crocetins darzustellen. — $NH_4 \cdot C_{10}H_{13}O_2$, durch Fällen einer Lsg. des rohen Crocetins in stark verd. Natronlauge mit überschüssiger Ammoniumcarbonatlsg. und Umkrystallisieren des Nd. aus einem sd. Gemisch von

30% A. u. 70% W., welches 2% NH_3 enthält, prachtvolle, glänzende, rote Nadeln, unl. in Ammoniumsalzlsgg., swl. in W. und A., ll. in verd. Alkalilaugen. — $K \cdot C_{10}H_{13}O_2$, hellgelbe Krystalle aus 30%ig. A., ll. in W., swl. in 90%ig. A., unl. in den übrigen Lösungsmitteln, färbt sich bei 280° dunkelrot, ohne zu schm. — $Na \cdot C_{10}H_{13}O_2$, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in W. etwas leichter l. sind, als das K-Salz. — Weitere anorganische Salze konnten nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Das durch Zers. des Na-Salzes mit verd. Essigsäure gewonnene reine Crocetin, $C_{10}H_{13}O \cdot OH$, bildet ein amorphes, rotes Pulver, unl. in W., l. in 90%ig. A. zu 0,12%, in 99%ig. A. zu 0,15%, in Ä. zu 0,15%, in Aceton zu 0,21%, in Amylalkohol zu 0,135%, in Eg. zu 0,195%, in Bzl. zu 0,015%, in Chlf. zu 0,014%, in Essigester zu 0,180%, in CCl_4 in Spuren, ll. in Anilin, Pyridin und Chinolin unter Salzbildung, zers. sich beim Erhitzen, so daß eine Best. des Mol.-Gew. durch Siedepunktserhöhung unmöglich ist. — Das Anilinsalz bildet dunkelrote Krystalle, das Chinolinsalz gelbrote Nadeln, das Pyridinsalz, $C_{10}H_{14}O_2 \cdot C_5H_5N$, dunkelrote, tafelförmige Krystalle, swl. in A., so gut wie unl. in den übrigen Lösungsmitteln. Das Pyridinsalz ist bei gewöhnlicher Temp. beständig, entwickelt aber bei 40° lebhaft Pyridin.

Dibromcrocetin, $C_{10}H_{14}O_2Br_2$, aus den Komponenten in Chloroformlsg., gelbliche Oktaeder aus Ä.-A., F. 103—104° unter Zers., ll. in A., Ä., Chlf. und Eg. Das Dibromcrocetin zeigt die charakteristische gelbrote Färbung des Safrans, die alle Salze u. auch das Acetat des Crocetins besitzen, nicht mehr; die Atomgruppe —C:C— scheint also beim Crocetin das Chromophor zu sein. — HNO_3, D. 1,153, gibt mit Crocetin zunächst (wie mit Carotin) eine tiefblaue Lsg., die aber bald farblos wird. Das Reaktionsprod. krystallisiert aus Aceton in gelben, in A., Aceton, verd. Alkalilaugen und NH_3 ll. Nadeln, die kein N enthalten, indessen durch eine geringe Menge einer amorphen Substanz verunreinigt waren. Einw. von konz. HNO_3 führt zu Oxalsäure. — Acetylcrocetin, $C_{10}H_{13}O(OCOCH_3)$, aus dem K-Salz und sd. Acetylchlorid, rote Nadeln aus Chlf., F. 174° (unscharf), l. in A., Bzl. u. Chlf., Mol.-Gew. 226, 236, ber. 208. — Wahrscheinlich steht das Crocetin in Beziehung zum äth. Öl, denn bei längerem Stehen einer Lsg. des reinen Farbstoffes in verd. Natronlauge tritt der charakteristische Geruch des Safranöles auf. — Auf Zusatz von Bromwasser zu einer Lsg. des Crocetins in Kalilauge scheidet sich unter vorübergehender Blaufärbung der Fl. ein weißer Nd. ab, der aus verd. A. in Nadeln von der Zus. $C_7H_{10}O_3Br_2$, ll. in A., Aceton und Chlf., indifferent gegen Alkalilauge, krystallisiert. (Arch. der Pharm. **252**. 139—60. 16/5. Würzburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

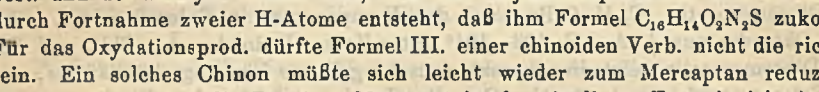
J. Leskiewicz und L. Marchlewski, *Über die Konstitution des Datiscetins.* Während die Alkalispaltung des *Datiscetins* unter verschiedenen Bedingungen zur *Salicylsäure* führte, wurde durch Zusatz von Brom zu einer kochenden Lsg. von Datiscetin in 50%ig. Essigsäure *Tribromphloroglucin* vom F. 150—151° erhalten. Als Bruchstücke des Datiscetins sind also Salicylsäure und Phloroglucin erkannt worden, weswegen nebenstehende Formel für Datiscetin vorgeschlagen wird. Datiscetin wäre demnach *1,3,1'-Trioxyflavonol.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1599—1600. 23/5. [April.] Krakau.) FÖRSTER.



Fred Vlès, *Bemerkungen über die Struktur des Spektrums der Körper aus der Familie der Hämoglobine.* Das Absorptionsspektrum der Hämoglobine zeigt in wechselnder Weise Absorptionsbande (*A*, *B*, *γ*), deren Stellung in bestimmter

Gesetzmäßigkeit voneinander abhängen. Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich durch die Gleichung $\lambda_x = \lambda_\gamma + n\alpha$ ausdrücken (λ_x die Wellenlänge einer Bande, λ_γ die Wellenlänge der Bande γ, α ein bestimmter Modul, n eine ganze Zahl 1, 2, 3 etc.). Setzt man für den Modul 45, bezw. 35, so stimmt die Lage der Absorptionsbande nahezu mit der experimentell ermittelten Stellung überein. Die Bandenserie, welche sich mit dem Modul $\alpha = 45$ berechnet, scheint wichtiger zu sein und ist vielleicht von der Pyrrolstruktur des Moleküls abhängig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1206—8. [27/4.*].) GUGGENHEIM.

K. Fries, A. Hasselbach und L. Schröder, *Über Abkömmlinge des 2-Cumaran-2-benzdihydrothiazolspirans.* Das *Diketocumaran-2-[p-dimethylaminoanil]* (I.) addiert Schwefelwasserstoff zu einem Prod. mit Mercaptaneigenschaften (von Formel II.). Methyliert man das Mercaptan, so tritt gleichzeitig Zerfall in Methylmercaptan u. in das Anil I. ein. Bei der Oxydation des Mercaptans bildet sich eine rote Verb., welche nicht das erwartete Disulfid $[C_{16}H_{15}O_2N_2S—]_2$ sein kann, denn diese ist nicht mehr zum Mercaptan reduzierbar, außerdem weist das Ergebnis der Mol.-Gewichtsbest. und der Analyse darauf hin, daß das Oxydationsprod. aus dem Mercaptan durch Fortnahme zweier H-Atome entsteht, daß ihm Formel $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ zukommt. Für das Oxydationsprod. dürfte Formel III. einer chinoiden Verb. nicht die richtige sein. Ein solches Chinon müßte sich leicht wieder zum Mercaptan reduzieren lassen. Ferner ist die B. einer Monoacetylverb. mit dieser Formel nicht in Einklang zu bringen. Dagegen steht mit dem Verhalten dieser Verb. die Spiranformel IV. im besten Einklang. Mit der B. dieses Spirans aus dem Mercaptan II. läßt sich der Übergang der Thioanilide in Benzothiazole vergleichen. Die Spiranformel wird vor allem gestützt durch das Ergebnis der Spaltung der roten Verb. mit alkoh. Kali, welche ähnlich wie bei Benzthiazolen verläuft: es entsteht einerseits Salicylsäure, andererseits *4-Dimethylamino-2-mercaptoanilin*, $(H_2N)(HS)C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$. Auffällig erscheint es, daß eine Verb. der Formel IV. tiefrot gefärbt ist, und merkwürdig ist ihre Beständigkeit gegen Alkalien.



3-Keto-2-mercapto-2-[p-dimethylaminoanilino]-cumaran, $C_{16}H_{16}O_2N_2S$ (II.); aus 1 Tl. Diketocumaran-2-[p-dimethylaminoanil] in 15 Tln. Bzl. beim Einleiten von H_2S; gelbe Nadeln (aus Bzl.-Bzn. oder aus wenig A.); schm. bei 148° unter teilweiser Zers.; l. in A. und Eg., ll. in verd. NaOH, l. in Sodalsg. — $C_{16}H_{16}O_2N_2S \cdot HCl$; wird leicht hydrolysiert. — *2-[3-Cumaranon-]2-[6-dimethylaminobenzdihydrothiazol]-spiran*, $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ (IV.); aus 3-Keto-2-mercapto-2-[p-dimethylaminoanilino]-cumaran, gel. in wss.-alkoh. NaOH, mit Ferricyankalium; rote Nadeln (aus Eg. oder A.); F. 175°; sll. in Chlf., ll. in Bzl. und Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe. — Sulfat; gelblich. — Monochlorhydrat; gelb, leicht hydrolysierbar. — Jodmethylat, $C_{17}H_{17}O_2N_2JS$; gelbe Nadeln; zerfallen beim Erhitzen in die Komponenten. — Von ähnlichen Eigenschaften wie Verb. II. sind *3-Keto-2-mercapto-2-[p-dimethylaminoanilino]-6-methylcumaran*, $C_{17}H_{18}O_2N_2S$; dargestellt aus dem Anil des 6-Methylcumaranons; gelbe Nadeln (aus A.); F. 173° unter Zers.; liefert bei der Oxydation in alkal. Lsg. *2-[6-Methyl-3-cumaranon]-2-[6-dimethylaminobenzdihydrothiazol]-spiran*, $C_{17}H_{16}O_2N_2S$; weiche, rote Nadeln (aus Eg.); F. 197°. — Acetylverb., $C_{19}H_{18}O_3N_2S$; krystallisiert aus A. in zwei Modifikationen, in gelbroten Blättchen, welche nach einigem Stehen in tiefrote Nädelchen übergehen; beide Formen

schm. bei 155°. — Die rote Verb. wird mit alkoh. KOH bei 170—180° gespalten in γ-Kresotinsäure und *Aminodimethylanilinmercaptan.* — Jodmethylat, $C_{18}H_{19}O_2N_2JS$; goldglänzende Blättchen (aus W.); zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 1640—45. 23/5. [8/5.] Chem. Inst. Univ. Marburg.) BLOCH.

R. Fosse, *Über die chemische Aktivität des Xanthydrols und seine Anwendung zur Bestimmung des Harnstoffes.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1076; C. **1914.** I. 1974.) Das Xanthydrol fällt in essigsaurer Lsg. kein biologisches Prod. und außer Harnstoff keinen Harnbestandteil in Form einer Xanthylverb. aus. Dagegen vereinigt sich Xanthydrol mit Phenylharnstoff, den Carbaminsäureestern, Biuret, den Diamiden, Succinimid, Pyrrol und seinen Derivaten, Dimethylanilin zu gut definierten Verbb. — *Xanthylphenylharnstoff*, $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, mkr., wl. Krystalle aus Toluol oder Xylol, schm. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens unter- oder oberhalb 220° unter Zers. — *Xanthylcarbaminsäuremethylester.* $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot NH\cdot COOCH_3$, Nadeln, sintern gegen 191°, schm. bei 193° (nicht korr.). — *Xanthylcarbaminsäureisobutylester*, feine Nadeln, F. 148° (nicht korr.). — *Xanthylcarbaminsäureisoamylester*, F. 145° (nicht korr.). — *Dixanthylbiuret*, $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH<(C_6H_4)_2>O$, F. 260° (nicht korr.). — *Dixanthylmalonsäureamid*, $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH<(C_6H_4)_2>O$, F. unter- oder oberhalb 270°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Dixanthylsuccinamid*, $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH<(C_6H_4)_2>O$, swl., F. ca. 275° unter vorheriger Zers. — *Xanthylsuccinimid*, $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot N<(CO\cdot CH_2)_2>$, Krystalle aus sd. Xylol, F. 245—247° (nicht korr.). — *Xanthylsuccinaminsäure*, $O<(C_6H_4)_2>CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, farblose Krystalle aus A., F. 192 bis 196° (nicht korr.). Ag-Salz, weiße, am Licht sich schwärzende Nadeln. — *Dixanthylpyrrol*, $C_4H_3N[O<(C_6H_4)_2>CH]_2$, farblose, im Trockenschrank matt werdende Krystalle, die sich bei 170° zu färben beginnen und bei 195—200° unter Zers. schm. — *Dixanthylindol*, $C_8H_5N[O<(C_6H_4)_2>CH]_2$, beginnt sich bei 190° zu färben und schm. langsam bei 205—214° unter Zers. — *Xanthyldimethylanilin*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3\cdot CH<(C_6H_4)_2>O$, farblose Nadeln, F. 157—158° (Hg-Bad). Chlorhydrat, Nadeln, wird durch W. in die Komponenten zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1432—35. [18/5.].) DÜSTERBEHN.

Rasik Lal Datta und **Tarapada Ghosh**, *Indirekte Bildung von Doppelsalzen.* Teil V. *Doppelplatini-, Cupri- und Silberjodide substituierter Ammoniumbasen.* (Teil IV.: DATTA, Journ. Americ. Chem. Soc. **35.** 1185; C. **1913.** II. 1377.) In Fortsetzung der früheren Arbeiten beschreiben Vff. die nachstehenden Doppeljodide: *Piperidiniumplatinjodid*, $4C_5H_{11}NHJ\cdot PtJ_4$. B. durch Vermischen einer konz. Lsg. von Piperidinhydrojodid mit einer Lsg. von Platinchlorwasserstoffsäure. Schwarzer, glänzender, krystallinischer Nd., in W. mit schöner roter Farbe l. — *Coniiniumplatinjodid*, $4C_8H_{17}NHJ\cdot PtJ_4$. B. in gleicher Weise. Dunkelbraunes Öl. — *Isochinoliniumplatinjodid*, $2C_9H_7NHJ\cdot PtJ_4$. Bildung aus Isochinolinhydrojodid. Schwarzer, in W. wl. Nd., der nach dem Trocknen ein dunkel schokoladenbraunes Pulver gibt. — *Guanidiniumplatinjodid*, $3CH_5N_3HJ\cdot PtJ_4$. B. aus Guanidinhydrojodid. Kleine, schwarze Krystalle. — *Chinolinäthylplatinjodid*, $C_9H_6(C_2H_5)NHJ\cdot PtJ_4$. Grünschwarzer Nd. aus *Chinolinäthyljodid*, wl. in W. — *Chinaldinäthylplatinjodid*, $C_{10}H_9N\cdot C_2H_5J\cdot PtJ_4$. Aus Chinaldinäthyljodid. In W. unl. hellbrauner, sich bald dunkel färbender Nd. — *Methyläthylpropylphenylammoniumplatinjodid*, $N(CH_3)\cdot(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5)J\cdot PtJ_4$. In W. swl. schwarzbraunes Salz. — *Tripropylammoniumkupferjodid*, $3N(C_3H_7)HJ\cdot 2CuJ_2$. Eine gesättigte Lsg. von $CuCl_2$ wird mit Tripropylammoniumjodid versetzt. Dunkelbraunes, viscoses Öl. — *Trimethyl-p-tolylammoniumkupferjodid*, $N(CH_3)_3C_7H_7J\cdot CuJ_2$. B. aus Trimethyl-p-tolylammoniumjodid.

Ziegelrotes Pulver. — *Isochinoliniumkupferjodid*, $2C_9H_7NHJ \cdot CuJ_2$. Aus Isochinolinhydrojodid braunes, krystallinisches Pulver. — *Triäthylsulfoniumkupferjodid*, $2S(C_2H_5)_3J \cdot CuJ_2$. Aus Triäthylsulfoniumjodid rotbraunes Öl. — *Tetramethylammoniumsilberjodid*, $N(CH_3)_4J \cdot 2AgJ$. Aus einer konz. Lsg. von Tetramethylammoniumjodid und einer konz. Lsg. von $AgNO_3$. Weißer Nd. mit hellgelbem Stich. — *Trimethyl-p-tolylammoniumsilberjodid*, $N(CH_3)_3C_7H_7J \cdot 2AgJ$. Weißes Salz aus Trimethyl-p-tolylammoniumjodid. — *Pyridiniumsilberjodid*, $C_5H_5NHJ \cdot 2AgJ$. Weißer Nd. — *Chinoliniumsilberjodid*, $C_9H_7NHJ \cdot 2AgJ$. Weißes Salz. — *Tetrapropylammoniumsilberjodid*, $2N(C_3H_7)_4J \cdot 3AgJ$. B. als weißer Nd. aus Tetrapropylammoniumjodid, $2N(C_3H_7)_4J \cdot 3AgJ$. Die erhaltenen Doppelsilberjodide zersetzen sich beim Kochen mit verd. HNO_3 unter B. von AgJ. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1017 bis 1022. Mai. [12/3.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

Ernst Schmidt, *Über das Ephedrin und Pseudoephedrin.* In der vorliegenden Abhandlung ergänzt und erweitert Vf. seine kurzen, früher veröffentlichten Mitteilungen über Ephedrin und Pseudoephedrin durch die Ergebnisse weiterer, in der Zwischenzeit durchgeführter Verss. — 1. Verhalten des Ephedrins und Pseudoephedrins gegen Oxydationsmittel. (Vgl. E. SCHMIDT u. G. BÜMMING, Arch. der Pharm. **247**. 141; C. **1909**. I. 1705.) Ephedrin u. Pseudoephedrin werden in alkal. Lsg. durch Ferricyankalium oder 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. in Benzaldehyd, Methylamin u. NH_3 zerlegt. Methyläthylamin konnte unter den Oxydationsprodd. nicht aufgefunden werden. Wird das Reaktionsprod. ohne vorherige Behandlung mit HCl direkt in Ä. aufgenommen und die äth. Lsg. verdunstet, so scheidet sich *Benzalephedrin*, $C_{17}H_{19}ON$, aus; farb- und geruchlose Nadeln, F. 72—73°, unl. in W. und verd. NH_3, ll. in A., Ä. u. verd. HCl, zerfällt in salzsaurer Lsg. langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in seine Komponenten. $(C_{17}H_{19}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbes, geruchloses, bei 100° 3,08% an Gewicht verlierendes Pulver. $(C_{17}H_{19}ON)_2HCl \cdot AuCl_3$, goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. — Die glatte B. der großen Mengen von Benzaldehyd bei dieser Oxydation des Ephedrins und Pseudoephedrins weist darauf hin, daß die OH-Gruppe des Mol. an ein C-Atom gebunden sein muß, welches dem Benzolkern benachbart ist. Als Träger der Methylimidgruppe kann nur das mittlere C-Atom der Seitenkette in Betracht kommen. — Die B. von Benzalephedrin und Benzalpseudoephedrin vollzieht sich auch beim Versetzen der alkal. Lsg. der Alkaloide mit Chlor- oder Bromwasser in solcher Menge, daß das Gemisch noch alkal. reagiert. Jodjodkaliumlsg. reagiert auf eine alkal. Ephedrinlsg. bei gewöhnlicher Temp. unter B. von Benzaldehyd, Benzalephedrin und Jodoform. Letzteres entsteht unter den gleichen Bedingungen auch aus *Äthylphenylketon* und *Benzylmethylketon.* Als weitere Reaktionsprodd. wurden bei der Einw. der Halogene auf die alkal. Ephedrinlsg. Benzoesäure und Methylamin gefunden. Das Pseudoephedrin verhält sich den Halogenen gegenüber ganz wie das Ephedrin. *Benzalpseudoephedrin*, $C_{17}H_{19}ON$, Tafeln oder Blättchen aus A., F. 65°, unl. in W., ll. in A., Ä. und verd. HCl, wird beim Erwärmen mit HCl in die Komponenten zerlegt. $(C_{17}H_{19}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbes, lockeres Pulver. — Diese beiden Benzalverbb., welche auch aus den Komponenten direkt erhältlich sind, dürften folgende Konstitution: $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ besitzen.

2. Verhalten des Ephedrins und Pseudoephedrins gegen Wasser bei 200—205°. (Vgl. Apoth.-Ztg. **28**. 667; C. **1913**. II. 1310.)

3. Über die Spaltung des Ephedrin- und Pseudoephedrinhydrochlorids beim Erhitzen. Äthylphenylketoxim, strahlig-krystallinische M., F. 52 bis 53°, läßt sich leicht zu *Propionylanilid* umlagern. — Bei der Dest. des Ephedrinhydrochlorids im CO_2-Strom bei 230—240°, bezw. 250—260° entsteht, je nach

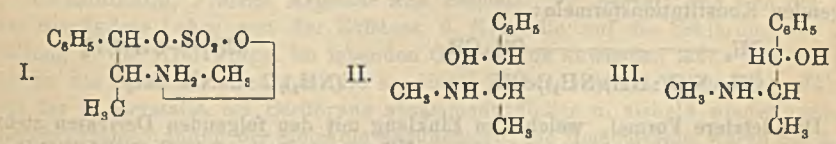
der Versuchstemp., neben Äthylphenylketon entweder nur Methylamin, oder ein Gemisch von NH_4Cl, Methylamin und Trimethylamin. Pseudoephedrinhydrochlorid liefert bei der Dest. im CO_2-Strom dieselben Spaltungsprodd. wie Ephedrinhydrochlorid. Beim direkten Erhitzen von Ephedrinhydrochlorid im CO_2-Strom über freier Flamme konnte außerdem Dimethylamin als Spaltungsprod. nachgewiesen werden.

4. Verhalten des Ephedrins und Pseudoephedrins gegen Phosphorpentabromid. (Vgl. Arch. der Pharm. **251**. 320; C. **1913**. II. 273.) *Phenylmethylaminobrompropan*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$. $C_{10}H_{14}NBr \cdot HBr$, farblose Blättchen oder Tafeln, F. 174,5° unter Zers., sll. in W., etwas schwerer in A., $[\alpha]_D^{18} = -92{,}79°$ (0,484 g gel. in 25 ccm absol. A.), $[\alpha]_D^{19} = -92{,}54°$ (0,3299 g gel. in 25 ccm W.); nach längerer Aufbewahrung zeigt die wss. Lsg. Rechtsdrehung. Geht in wss. Lsg. allmählich, ebenso beim Erwärmen mit überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. in Pseudoephedrin über. $(C_{10}H_{14}NBr \cdot HCl)_2PtCl_4$, kleine, rotgelbe Blättchen, F. 188 bis 189° unter Zers., unbeständig in wss. Lsg. $C_{10}H_{14}NBr \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe, swl. Blättchen, F. 138—139°, wenig beständig. Pseudoephedrinhydrochlorid liefert bei der Behandlung mit PBr_5 das gleiche Phenylmethylaminobrompropanhydrobromid. — Phenylacetylmethylaminobrompropan, $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH[N(C_2H_3O)(CH_3)] \cdot CH_3$, aus dem Hydrobromid des Phenylmethylaminobrompropans und sd. Essigsäureanhydrid, farblose, säulenförmige Krystalle aus A., F. 175°, zll. in W. u. A., $[\alpha]_D = +80{,}0°$ (0,3925 g gel. in 25 ccm k. W.). Wird beim Erwärmen mit $AgNO_3$-Lsg. in Acetylephedrin, bezw. Acetylpseudoephedrin verwandelt. — *Phenylmethylaminopropan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$. $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$, farblose, tafelförmige Krystalle, F. 172°, ll. in W. und A., $[\alpha]_D^{15} = +19{,}14°$ (0,3004 g gel. in 25 ccm W.). $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, zu Drusen angeordnete, rotgelbe, in W. swl. Nadeln, F. 202°. $C_{10}H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, lockere, in W. swl. Nadeln, F. 126°. Bei der Reduktion des Phenylmethylaminobrompropans mit Zn und HCl scheint sich auch eine Nebenrk.:

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3 + 4H = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + NH_2 \cdot CH_3 + HBr$$

in geringem Umfange zu vollziehen.

5. Verhalten des Ephedrins und Pseudoephedrins gegen konzentrierte H_2SO_4. (Vgl. E. Schmidt und F. W. Calliess, Arch. der Pharm. **250**. 154; C. **1912**. II. 36.) Wird Ephedrin- u. Pseudoephedrinhydrochlorid unter Kühlung in der 5-fachen Menge reiner, konz. H_2SO_4 gel., die Lsg. nach 15 Min. unter Kühlung mit W. verd., die H_2SO_4 quantitativ durch Barytwasser ausgefällt u. das Filtrat bei sehr mäßiger Wärme eingedampft, so erhält man in beiden Fällen die gleiche *Verb.* $C_{10}H_{15}ON \cdot SO_3$, in welcher ein betainartiger Körper (I.) vorliegen



dürfte. Farblose, säulen- oder tafelförmige Krystalle, mäßig l. in k. W. mit kaum wahrnehmbarer saurer Rk., swl. in A., F. 244°, $[\alpha]_D = +109{,}02°$ (0,6753 g gel. in 25 ccm W.), beständig in der Kälte gegen Barytwasser, wird durch sd., verd. HCl in H_2SO_4 und ein Gemisch von Ephedrin und Pseudoephedrin gespalten. Die gleiche Verb. entsteht, wenn auch in geringer Ausbeute, bei der Einw. von feuchtem Silbersulfat auf die alkoh. Lsg. von Phenylmethylaminobrompropanhydrobromid neben Pseudoephedrinsulfat. In den Mutterlaugen der obigen Betainverb. ist eine kleine Menge einer *Anhydroverb.*, $C_{20}H_{28}ON_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot$

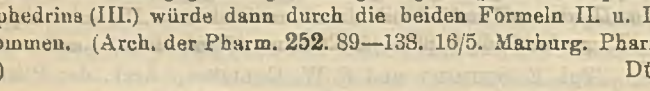
$CH(C_6H_5)\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_3$, enthalten. $C_{20}H_{28}ON_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, Nadeln aus verd. A., F. 225—227°, swl. in W. $C_{20}H_{28}ON_2\cdot 2HCl\cdot 2AuCl_3$, Nadeln aus verd. A., F. 183 bis 184°, wird durch h. W. unter Abspaltung von Benzaldehyd zers.

Bleibt die obige Lsg. des Ephedrin- und Pseudoephedrinhydrochlorids in reiner, konz. H_2SO_4 5 Tage u. länger bei gewöhnlicher Temp. stehen, so erhält man nach Entfernung der H_2SO_4 über die in W. swl., amorphe $HgCl_2$-Doppelverb. eine gelbliche, durchscheinende, amorphe M., wl. in W. u. A., ll. in verd. SS., A. u. Chlf., in welchen vielleicht ein *Apoephedrin*, $CH_3\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_3$, vorliegt. Die Pt-, Au- u. Ag-Salze sind amorph. Das Dibromid bildet ein amorphes Pulver; das Pt- und Au-Salz dieses Dibromids sind amorphe, leicht zers. Prodd. In dem Filtrat der Quecksilberchloridfällung ist außer etwas Methylamin nur Pseudoephedrin enthalten.

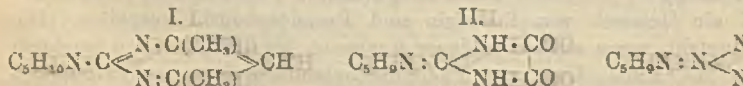
6. Verhalten des Ephedrins und Pseudoephedrins gegen Brom. Bei der Einw. von Brom auf eine gut gekühlte Lsg. von Ephedrin u. Pseudoephedrin in Chlf. entsteht im wesentlichen nur Ephedrin-, bezw. Pseudoephedrinhydrobromid. Das Ephedrinhydrobromid ist in Chlf. swl., das Pseudoephedrinhydrobromid dagegen ll.; diese verschiedene Löslichkeit der beiden Hydrobromide läßt sich zu ihrer Trennung verwerten.

7. Die Isomerie des Ephedrins und Pseudoephedrins. Vf. schließt sich der Ansicht von GADAMER an, wonach die Überführbarkeit des Ephedrins u. Pseudoephedrins ineinander auf eine räumliche Verschiebung des in der CHOH-Gruppe enthaltenen Hydroxyls zurückzuführen ist. Von den beiden im Mol. des Ephedrins enthaltenen unsymm. Systemen wird das eine links-, das andere rechtsdrehend sein, während im Pseudoephedrin die beiden unsymm. Systeme wohl rechtsdrehend sind. Bei dem Übergang des Ephedrins in Pseudoephedrin müßte dann das linksdrehende System durch räumliche Verschiebung rechtsdrehend werden und umgekehrt. Da das Phenylmethylaminopropan (s. o.) rechtsdrehend ist, so liegt es nahe, die im Mol. des Ephedrins und Pseudoephedrins enthaltene Gruppe $CH_3\cdot CH\cdot NH\cdot CH_3$ auch als das rechtsdrehende System dieser Basen anzusprechen. Die Isomerie und die gegenseitige Umlagerungsfähigkeit des Ephedrins (II.) und Pseudoephedrins (III.) würde dann durch die beiden Formeln II. u. III. zum Ausdruck kommen. (Arch. der Pharm. **252**. 89—138. 16/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Georges Tanret, *Über die Konstitution des Galegins.* (Vgl. S. 52.) Das Galegin enthält kein a. C-Atom, ist also opt.-inakt., es entfärbt saure $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte und fixiert Brom. Beim Erhitzen zers. sich das Galegin bei 180 bis 190° unter B. von *Methyl-3-pyrrolidin.* Demnach besitzt das Galegin eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln:



Die letztere Formel, welche im Einklang mit den folgenden Derivaten steht, dürfte den Vorzug vor der ersteren haben. — Dibenzoylgalegin, $C_5H_9N:C(NHCOC_6H_5)_2$, Nadeln, F. 95—96°. — *Galegindimethylpyrimidin* (I.), aus gleichen Mol. Galegin u. Acetylaceton, Blättchen, F. 74°. — *Oxalylgalegin* (II.), aus Galegindicarbonat und



Äthyloxalat, Krystalle, die 2 Mol. W. enthalten und erst bei etwa 150° wasserfrei

werden, F. 203—206°. Gleichzeitig entsteht der *Oxamsäureester* (III.), große Prismen, F. 88°, die $^1/_2$ Mol. W. enthalten. — *Benzilgalegin*, $C_5H_9N : C(NH_2) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, Krystallpulver, F. 228—230°. — Beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100° spaltet sich das Galegin quantitativ in Methyl-3-pyrrolidin und Harnstoff, woraus sich die Möglichkeit ergibt, die Harnstoffkomponente des Galegins durch Na-Hypobromid zu zers. und so die in einer gegebenen Fl. enthaltene Menge des Alkaloids ziemlich genau zu bestimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1426 bis 1429. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson und **Carl O. Johns**, *Untersuchungen über Pyrimidine.* (Teil 69.) *Eine Farbprobe für 5-Aminopyrimidine.* (Teil 68: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 545; C. **1914**. I. 1582.) Vff. haben 29 verschiedene *Pyrimidine* u. einige andere Verbb. in bezug auf ihr Verhalten gegen verschiedene Reagenzien untersucht. Zur Verwendung gelangten das Harnsäurereagens (Phosphorwolframsäure) und das Phenolreagens (Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure) von FOLIN, DENIS (Journ. of Biol. Chem. **12**. 239; C. **1912**. II. 1239), sowie eine 2%ig. Lsg. von Phosphormolybdänsäure. 5—10 mg des Pyrimidins werden in 2—3 ccm W. gelöst und in essigsaurer, ammoniakalischer und neutraler Lsg. mit den genannten Reagenzien versetzt. Aus der beigegebenen Tabelle geht hervor, daß 4,5-Diaminouracil mit dem Harnsäurereagens in saurer Lsg. keine Blaufärbung gibt, wohl aber in ammoniakalischer Lsg. Ferner folgt, daß die 5-Aminogruppe bei der Einw. von Phosphorwolframsäure (Harnsäurereagens) in ammoniakalischer Lsg. die Gruppe ist, die die tiefe Blaufärbung hervorruft. In jedem der geprüften Fälle war zur Erzielung einer Blaufärbung mit dem Harnsäurereagens das Vorhandensein einer Amino-, bezw. einer Iminogruppe in der 5-Stellung des Ringes notwendig. Sind beide Wasserstoffatome durch andere Gruppen ersetzt, bezw. befindet sich die 5-Aminogruppe in anderer Stellung im Ring oder in der Seitenkette, so erhält man mit dem Harnsäurereagens in alkal. Lsg. keine Blaufärbung. Alloxantin gibt in ammoniakalischer Lsg. mit dem Harnsäurereagens eine Blaufärbung. Ob sich auch andere 5-Oxypyrimidine analog verhalten, muß erst durch weitere Verss. festgestellt werden. In bezug auf das Verhalten der einzelnen Pyrimidine gegen die genannten Reagenzien muß auf die dem Original beigegebene Tabelle verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 970—80. Mai. [25/2.] New Haven. Conn. YALE Univ. Sheffield Lab.) STEINHORST.

Physiologische Chemie.

O. Lehmann, *Flüssige Krystalle und Biologie.* Vf. erörtert, wie sich die von ihm begründete Lehre von der Existenz fl. Krystalle auf die Erklärung der Gestaltung u. der Kraftwrkgg. im lebenden Organismus anwenden läßt. Die Myelinformen des Ammoniumoleats u. die an dieser Substanz zuerst beobachtete Fähigkeit der fl. Krystalle, bei Berührung zusammenzufließen u. alsbald wieder normale Gleichgewichtsordnung der Moleküle anzunehmen, die Homöotropie, waren der Ausgangspunkt seiner Entdeckungen. Es folgte die Feststellung, daß auch das *Lecithin* in fl. Krystallen auftritt, ebenso auch die Lipoide vom Charakter des *Protagons.* Alle diese Substanzen bilden Myelinformen, die nichts anderes sind als wasserreiche Mischkrystalle, bei denen, ganz wie bei einer in eine enge Capillare eingesaugten Säule krystallinischer Fl., die optische Achse überall radial zur Zylinderachse steht. Beim Aufquellen des Protagons oder Phrenosins mit W. bilden sich Myelinformen, deren Doppelbrechung schließlich ganz verschwindet, und die sich doch in mehrfacher Hinsicht von amorphen oder kolloidalen Stoffen unterscheiden:

sie haben die Fähigkeit, sich selbst zu gestalten, lediglich durch Herstellung des inneren molekularen Gleichgewichts unter Aufrechterhaltung der normalen Struktur und event. unter Leistung mechanischer Arbeit. Gerade hierin aber zeigen sich bemerkenswerte Analogien mit den Eigenschaften belebter Materie. Die schlauchförmigen Myelinformen vermögen, infolge des im Innern herrschenden Unterdrucks, neue Substanz, insbesondere auch W., aufzusaugen und so zu wachsen. Erzeugt wird der Unterdruck im Innern durch eine Quellung der Außenschicht, und diese wiederum erfolgt nicht durch Diffusion oder Adsorption, sondern durch abwechselnde Assoziation und Dissoziation in der obersten Schicht, durch chemische Vorgänge. Die Energiequelle des Wachstums ist also chemische Energie. Neben der Quellung ist es der chemische Prozeß der Umwandlung der Moleküle, der Ursache von Kraftäußerungen zu werden vermag. Solche Umwandlungen lassen sich durch Abkühlen an den Myelinformen des Protagons erzielen, die sich beim Erstarren plötzlich auf die Hälfte oder mehr verkürzen und beim Erwärmen ebenso plötzlich wieder strecken, oder bei denen des Ammoniumoleats, die sich bei —4° plötzlich gerade zu strecken suchen u. sich beim Erwärmen ebenso plötzlich in die stetig gekrümmten Formen umwandeln. Es scheint, daß hierbei auch elektrische Erscheinungen auftreten, analog denen, die bei der Tätigkeit der Nerven und Muskeln beobachtet sind. (Biochem. Ztschr. **63**. 74—86. 18/5. [4/4.] Karlsruhe. Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.) RIESSER.

L. Maquenne und **E. Demoussy**, *Über die Beweglichkeit des Kalis im pflanzlichen Gewebe.* Vff. haben Blätter und beblätterte Zweige (Aucuba, Kohlrabi, Iris, Flieder, echte Kastanie, Rhabarber, Liguster, wilder Wein) in destilliertem W. der Einw. des elektrischen Stromes (40—110 Volt u. 2—3 Milliampère pro qcm Stengel- oder Blattdurchschnitt) unterworfen und nach einigen Tagen die Kathodenflüssigkeit analysiert. Es ergab sich, daß $^4/_5$ der festen Bestandteile der Kathodenflüssigkeit aus Kali bestanden. Fe fehlte völlig. Kalk fand sich in geringer Menge, Magnesia nur in Spuren. Das Kali bleibt demnach in der Pflanze in ionisierbarer Form, d. i. in Form l. Salze und vereinigt sich nicht mit der Protoplasmasubstanz zu beständigen Verbb. Das Ca ist dagegen in der Pflanze in der Hauptsache in Form unl. Verbb. enthalten. Das Gleiche gilt vom Mg. In zwei Fällen (Iris und Flieder) wurde auch die Anodenflüssigkeit untersucht. Es fanden sich neben organischen Substanzen geringe Mengen von Phosphorsäure, sowie Spuren von H_2SO_4 und HCl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1400—4. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. J. Ultée, *Sterine aus dem Milchsaft von Alstonia Scholaris R. Br.* (Vgl. Chemisch Weekblad **9**. 773; C. **1912**. II. 1469.) Durch Extraktion mit A. wurden aus dem Milchsaft von Alstonia Scholaris isoliert: *α-Amyrinacetat*, F. 220°, *β-Amyrinacetat*, F. 228°, und *Lupeol*. (Chemisch Weekblad **11**. 456—58. 23/5. Djember.) SCHÖNFELD.

Augusto Zanotti, *Über die Anwesenheit eines Glusosids in der Sonnenblume.* 1. Mitteilung. Zur Extraktion des Glucosids werden frische Sonnenblumenblätter mit der vierfachen, trockne mit der 10-fachen Menge W. ausgekocht, die braune Fl. mit Bleiessig geklärt, das Filtrat entbleit und nach dem Versetzen mit Lauge mit überschüssigem A. gemischt. Das Filtrat gibt nach dem Kochen mit H_2SO_4 mit FEHLINGscher Lsg. deutliche Zuckerreaktion. Nach Verjagen des A. (nach Zusatz von Soda) wird die wss. Fl. bei geringer Wärme abgedampft. Der dunkelbraune, in W. l. Rückstand besteht zum großen Teile aus dem Glucosid. Nach Umreinigen aus A. resultiert eine feste, zerreibliche, braune M., l. in W. und A., unl. in Ä., stark hygroskopisch. Die Lsg. reagiert alkal., gibt alle Glucosidreak-

tionen. Durch Hydrolyse entsteht eine schwarze M. und Glucose. Seine Zus. entspricht etwa der Formel $C_{11}H_{19}N_3O_4$. Es scheint dem Achillein nahe zu stehen. (Boll. Chim. Farm. **53**. 4—5. 3/1. 1914. [Sept. 1913.] Bologna.) GRIMME.

W. Kopaczewski, *Untersuchungen über die Zusammensetzungen der Scilla: der giftige Bestandteil.* Vf. hat aus der Meerzwiebel, Scilla maritima L., drei bisher noch nicht erwähnte Substanzen isoliert, nämlich eine bittere, stark giftige, eine scharfe, wenig giftige, diuretisch wirkende Substanz und ein Polysaccharid. Beschrieben wird zunächst der bittere, giftige Körper, das *Scillitin*, $C_{17}H_{25}O_6$, welches sich in der frischen Pflanze oder den getrockneten Schuppen in einer Menge von 0,20—0,37% vorfindet. Schwach gelbliches, sehr leichtes, nicht hygroskopisches Pulver von eigenartigem Geruch und sehr bitterem Geschmack, ll. in den gesättigten aliphatischen Alkoholen, Aceton und Eg., wl. in W. (in W. von 55° zu 0,1859%), unl. in den organischen Lösungsmitteln, F. 152—154° (MAQUENNEscher Block), Mol.-Gew. auf kryoskopischem Wege 355 ± 24, opt.-inakt. in 1%ig. methylalkoh. Lsg. Reduziert weder FEHLINGsche oder BÖTTCHERsche Lsg., noch ammoniakalische Silberlsg.; eine Reduktion tritt erst bei minutenlangem Kochen ein. Wird durch Bleiacetat und Bleiessig erst in ammoniakalischer Lsg. gefällt. Verd. SS. und Alkalien lösen das Scillitin, vor allem in der Hitze, unter Färbung und Zers.; konz. H_2SO_4 gibt eine dunkelbraune, grün fluorescierende Lsg. Bei der Hydrolyse durch h. verd. SS. und Alkalien bilden sich neben Glucose nur stark gefärbte, harzige Prodd., bei der k. Hydrolyse durch 20%ig. Natronlauge erhält man dagegen neben Glucose einen ockergelben Körper. Das Scillitin ist demnach ein N-freies Glucosid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1520—22. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Emile Perrot und **Cath. A. Huber**, *Über den Wert der auf Madagaskar kultivierten Chinabäume.* Es wurden Stamm- und Wurzelrinden von Chinabäumen untersucht, die um etwa 1900 in Madagaskar aus Samen und Pflanzen javanischen Ursprungs kultiviert worden waren:

	Stamm- u. Zweigrinden				Wurzelrinden		
	1.		2.	3.	1.	2.	3.
	Stamm	Zweig					
Gesamtalkaloid	3,64	1,77	2,64	1,65	10,18	10,25	9,75
Wasserfreies Chinin	1,63				0,113	2,67	1,26
Basisches Chininsulfat	2,33				0,152	3,59	1,69
Cinchonidin	0,58				4,57	4,79	1,23
Cinchonin	0,25				3,05	1,41	4,4
Amorphe Alkaloide	0,96				3,15	1,48	2,6
Chinagerbstoffe	23,34	14,74	16,78	13,9	36,68	36,76	19,6
Wasser	8,1	9,7	9,15	8,35	7,5	6,9	8,8
Rk. von LEEUWENHOEK	Fast negativ oder sehr schwach				Stark positiv		

(Bull. d. Sciences Pharmacol. **21**. 257—63. Mai.) DÜSTERBEHN.

Howard T. Graber, *Laboratoriumsversuche über Malzextrakt.* Die Verss. des Vfs. befassen sich mit der Frage, ob Malzextrakt mit der Zeit seine diastatische Kraft verändert, und ob hiermit eine Veränderung in seiner Zus. parallel geht. Zu diesem Zwecke wurden Proben mit bestimmtem Stärkeverzuckerungsvermögen monatelang aufbewahrt und dann geprüft. Es ergab sich, daß, obwohl alle Extrakte stark nachgedunkelt waren und unangenehmen Geruch bekommen hatten,

trotzdem nichts von ihrer diastatischen Kraft verloren hatten. Anhaltspunkte für eine chemische Umwandlung während langer Aufbewahrung ließen sich bis jetzt noch nicht eindeutig aufstellen. Stellenweise machte sich ein starkes Anwachsen des Milchsäuregehaltes bemerkbar. Beträgt letzterer mehr als 1%, so hat er eine Hemmung der diastatischen Kraft im Gefolge. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 403—4. Mai 1914. [25/3.* 1913.] Detroit. Digestive Ferments Co.) GRIMME.

E. P. Häußler, *Die chemische Zusammensetzung der Würzelchen der Kakaobohnen.* Die chemische Zus. der Kakaowürzelchen, die beim Schälen der Kakaobohnen bekanntlich mit entfernt werden, ist verschieden von derjenigen der Kotyledonen u. Schalen. Auch das Fett der Würzelchen weist andere Eigenschaften auf. Die mkr. Unters. des Pulvers ergab die Ggw. von Stärke. — Die Würzelchen enthielten, auf Trockensubstanz berechnet: Gesamtasche: 6,53, in W. l. Asche: 6,26, gesamte Alkalinität der Asche (K_2CO_3): 4,26, in W. l. Alkalinität der Asche (K_2CO_3): 1,72, P_2O_5: 1,36, Fett: 7,08, Gesamt-N: 5,16, in W. l. N: 1,54, Rohfaser nach KÖNIG: 5,26, S., als Weinsäure ber.: 4,47, Dextrose: 0,44, Saccharose: 2,13, Rein-Theobromin: 1,88, Roh-Kaffein: 0,21, in W. l. Teil: 23,4, Refraktometerzahl des Fettes: 54,5, Jodzahl: 48,15, SZ.: 19,16. (Arch. d. Pharm. **252**. 82—89. 16/5.) DÜSTERB.

G. André, *Über die Entwicklung der Knospe bei einer perennierenden Pflanze (gemeine Kastanie).* Vf. hat die Menge an Gesamt-N und Mineralstoffen bestimmt, welche die Knospe der Roßkastanie von einem gewissen Entwicklungstadium (Mitte Mai) an bis zu dem Punkte, wo die Blätter, welche der aus der Knospe hervorgegangene Zweig hervorgebracht hat, abzufallen im Begriffe stehen (Mitte Oktober), anhäufen kann. Die Ergebnisse waren folgende. Der aus der Knospe hervorgegangene einjährige Zweig reichert sich fortwährend an N-Substanz und festen Stoffen an. Die Blätter häufen, abgesehen von der Phosphorsäure, unaufhörlich die ihnen notwendigen Nährstoffe an. Am 8. Oktober, etwa 2 Wochen vor dem Fallen der Blätter, enthielten diese den größten Teil der vom Zweig fixierten Stoffe, nämlich 74,43% der Gesamtasche, 83,89% des Gesamt-N, 75,72% der Phosphorsäure, 89,52% der Schwefelsäure, 69,75% des CaO, 77,63% des MgO, 86,70% des K_2O. Der einjährige Zweig konserviert also die von ihm nach und nach aufgespeicherten Stoffe vollständig. Die Blätter verlieren nur in geringem Maße in der Nähe des Zeitpunktes des Blätterfallens einen Teil der vorher aufgehäuften Nährstoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1517—20. [25/6.*].) DÜSTERBEHN.

D. Rywosch, *Zur Physiologie der embryonalen Erythrocyten.* Die Blutkörperchen der Embryonen unterscheiden sich von denjenigen des erwachsenen Tieres (Schwein) in Betreff der Resistenz gegen verschiedene hämolytische Agenzien, dann in ihrer spaltenden Wrkg. auf H_2O_2. (Zentralblatt f. Physiol. **28**. 57—59. 18/4. [24/2.]; PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **157**. 587—601. 19/5. Warschau. Lab. f. allg. Pathol. d. Univ.) RONA.

P. Macquaire, *Untersuchung des amylolytischen Fermentes des Pankreas.* Läßt man 0,05 g Schweinepankreas bei 55° 1 Stde. auf 1 g Kartoffelstärke einwirken, so werden 44% der Stärke in reduzierenden Zucker verwandelt, die Umwandlung beträgt nur noch 38,4%, wenn die 5fache Pankreasmenge auf das 5fache Stärkequantum agiert. Vermehrt man die Fermentdosis bei gleichbleibender Substratmenge, so wird ein Maximalumsatz (45%) nicht überschritten. Näheres über den Verlauf der *Amylolyse* vgl. in einer tabellarischen Übersicht des Originals. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1289—91. [4/5.*].) GUGGENHEIM.

W. G. Korentschewsky, *Die Beziehungen zwischen Schild- und Keimdrüsen in Verbindung mit deren Einfluß auf den Stoffwechsel.* Aus Stoffwechselverss. an kastrierten Kaninchen u. Hunden ergibt sich, daß der Eiweißabbau im Organismus unter dem Einfluß der Kastration sehr stark fällt. In den Hungerverss. erwies sich die Ökologie im Eiweißverbrauch an den kastrierten Tieren viel ausgesprochener. Injektion von Keimdrüsenemulsion rief an kastrierten Hunden und Hündinnen eine deutliche Steigerung des Eiweißumsatzes hervor, und zwar steigerte sich die Testikelemulsion um 16,03%, die Eierstockemulsion um 35,6%, während der Gaswechsel, bezw. Abbau N-freier Substanzen nicht in merklicher Weise beeinflußt wird. Die Keimdrüsen scheinen danach ein spezifisches, den *Eiweißstoffwechsel anregendes Hormon* zu enthalten. — Nach Thyroidektomie tritt eine Verminderung des Eiweißverbrauches und ein Abfall des Gaswechsels ein. Kastration thyroidektomierter Tiere erzielte keine Reduktion des N-Umsatzes wie bei normalen Tieren. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **16**. 68—89. 30/4. St. Petersburg. Lab. f. allg. u. exper. Pathol. d. Kaiserl. Militärmed. Akademie.) GUGGENHEIM.

Charles G. L. Wolf, *Eiweißstoffwechsel nach Hunger und Aufnahme großer Mengen körpereigenen und körperfremden Eiweißes.* Im Hinblick auf die Frage, ob mit körpereigenem Eiweiß ein dem Hungerminimum näherstehendes Eiweißminimum zu erzielen ist, als mit körperfremdem, ob also die Ausnutzung des ersteren besser ist als die des letzteren, wurden Verss. an Hunden angestellt, denen nach 8-tägiger Hungerperiode das eine Mal ein körperfremdes Eiweiß (Rinderherz), das andere Mal körpereigenes Fleisch in möglichst großer Menge verfüttert wurde. Nur ein Vers. konnte regelrecht zu Ende geführt werden, und zwar in der Weise, daß 8 Tage Hunger, 9 Tage Fütterung mit Rinderherz, wieder 8 Tage Hunger, 9 Tage Fütterung mit Hundefleisch u. schließlich wiederum 8 Tage Hunger aufeinander folgten. Die Hungerverss. gaben miteinander gut übereinstimmende Werte. Die Best. von N, S, P, Ca u. Cl in Harn u. Faeces ergab nach Verfütterung des arteigenen Eiweißes eine erheblich größere Retention aller Bestandteile als nach Darreichung des artfremden Materials. (Biochem. Ztschr. **63**. 58—73. 18/5. [19/3.] Cambridge. Inst. f. tierische Ernährung, Landw. Abt. d. Univ.) RIESSER.

Johannes Trebing, *Beitrag zur Eisenwirkung. Ein Versuch, die Unterschiede in der Wirkung der Eisenpräparate zu erklären.* Die Best. des Harn-Fe nach Verabreichung anorganischer und organischer Fe-Salze (Ferr. carbonat. saccharat., Ferrum oxydat. saccharat., Fe-Citrat) und nach Fe-Tropon führte den Vf. zur Ansicht, daß die medikamentösen Fe-Präparate in zwei wesentlich verschiedene Gruppen zu trennen sind. Die eine, zu der die Fe-Salze gehören, wird vom Organismus in mehr oder weniger hohem Grade resorbiert, die andere, welche wie das Fe-Tropon das Fe fast an Eiweiß gebunden enthält, zeigt außer einer guten Resorption auch eine gute Assimilation. Diesem Verhalten entspricht der therapeutische Wert. Die sonstigen Fe-Präparate nützen nur bei Chlorose oder Anämie, das Fe-Tropon in beiden Fällen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **16**. 10—17. 30/4. Berlin. BARDENLEBENsche Poliklinik für Frauenleiden.) GUGGENHEIM.

Lippmann, *Studien über die Steigerung der Resistenz und des Antikörpergehaltes durch Knochenmarksreizmittel: Thorium X, Arsenikalien etc.* Wie allen anderen Knochenreizen wohnt auch dem *Thorium X* die Fähigkeit inne, außer der Erythro- u. Leukopoese auch die Antikörperproduktion zu steigern. Thorium X vermag die Agglutininproduktion, die im Absinken begriffen ist, ohne neue Antigenzufuhr energisch zu steigern. Thorium X und Salvarsan vermögen in der „Reizdosis" Mäuse vor einer vielfach tödlichen Pneumokokkeninfektion zu retten. Einen

Einfluß auf die Amboceptorenproduktion haben die Knochenmarksreize nicht, so daß für diese Antikörper eine anderweitige Entstehung in Frage gezogen werden kann. Eine Provokation der WASSERMANNschen Rk. bei negativ reagierenden Luetikern durch Thorium X ist nicht möglich. Die Provokation durch Salvarsan ist auf die Auflösung von Spirochäten und dadurch erzielte neue Antigenzufuhr zurückzuführen. Neben den spezifischen Schutzstoffen vermag auch die — aktive wie passive — Steigerung der unspezifischen Schutzstoffe Infektionen wirksam zu bekämpfen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **16**. 124—40. 30/4. Berlin. II. Med. Klinik d. Charité.) GUGGENHEIM.

Charles Richet, *Über die allgemeine Anaphylaxie. Phosphor- und Chloroformvergiftung.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 304; C. **1914**. I. 1290) beschriebene indirekte Anaphylaxie ist nicht spezifisch. Es gelingt, Hunde durch vorausgegangene subtoxische P-Vergiftungen (orale Eingabe von P_2Zn_3) so zu sensibilisieren, daß sie auf eine nachfolgende Chloroformierung mit der charakteristischen Hyperleukocytose reagieren. Vf. stellt die durch die vorbehandelnden Intoxikationen geschaffene latente Hypersensibilität als allgemeine Anaphylaxie der gewöhnlichen spezifischen Anaphylaxie gegenüber. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1311—15. [11/5.*].) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carl Neuberg und **Ernst Welde**, *Phytochemische Reduktionen. II. Umwandlung aliphatischer Nitrokörper in Aminoverbindungen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **60**. 472; C. **1914**. I. 1597.) Nach Zusatz von *Nitroäthan* zu einem *Gärungsgemisch* von Rohrzucker und obergäriger Hefe und 3-täg. Digestion ergab die Destillation mit KOH die B. von *Äthylamin*, das als Pt-Salz isoliert und identifiziert wurde. Aus 20 g Nitroäthan wurden etwa 3 g des salzsauren Amins erhalten. Abgetötete Hefe vermag diese Reduktion nicht auszuführen.

In ganz analoger Weise wurde auch die Reduktion des *Nitromethans* zu Methylamin durch lebende, gärende Hefe und ihr Ausbleiben bei Verwendung abgetöteter Hefe nachgewiesen. (Biochem. Ztschr. **62**. 470—76. 14/5. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) RIESSER.

Carl Neuberg und **Ernst Welde**, *Phytochemische Reduktionen. III. Umwandlungen aromatischer und fettaromatischer Aldehyde in Alkohole.* (Vgl. vorst. Ref.) Es gelang, durch Zusatz von *Benzaldehyd*, bezw. *Phenylacetaldehyd* zu gärender Hefe die Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen *Benzylalkohol* u. *Phenyläthylalkohol* zu reduzieren. Die Ausbeute betrug nach mehrtägiger Einw. beim Benzylalkohol 22—27% der theoretisch möglichen Mengen. Freie Benzoesäure, die bei einer etwaigen CANNIZAROschen Rk. entstehen müßte, ließ sich nur in Spuren nachweisen, doch ist die Ggw. gepaarter S. nicht auszuschließen. Für die Reduktion des Phenylacetaldehyds ist saure Rk. zu vermeiden, was am besten durch Zusatz von $CaCO_3$ zum Gärungsgemisch geschieht. Aus 24 g Phenylacetaldehyd wurden so 8,5 g Phenyläthylalkohol erhalten. (Biochem. Ztschr. **62**. 477—81. 14/5. Berlin-Dahlem. Chem. Abtlg. des Kaiser-Wilhelm-Inst. f. experim. Therapie.) RIESSER.

C. Neuberg und **F. F. Nord**, *Phytochemische Reduktionen. IV. a) Über die Bildung von n-Amylalkohol durch Hefe. b) Beobachtungen über natürliches Vorkommen von n-Amylalkohol.* (Vgl. vorst. Ref.) Gärende Hefe reduziert *n-Valeraldehyd* sehr glatt zu n-Amylalkohol in einer Ausbeute von 70%; es handelt sich hier also keinesfalls um eine CANNIZAROsche Rk.

Diese leichte B. von n-Amylalkohol durch die Hefezelle gab Anlaß, im Fuselöl auf diesen Alkohol zu fahnden. Es gelang in der Tat, aus 2,5 kg Fuselöl durch Fraktionierung 7,5 g eines bei 134—139° sd. Gemenges zu erhalten, das gemäß der geringen optischen Drehung von —0,25° im wesentlichen aus optisch-inaktiven Anteilen bestand. Durch Oxydation nach MARCKWALD wurden hieraus 2,2 g n-Valeriansäure erhalten, die durch die Eigenschaften ihres Ca-Salzes und durch Feststellung der optischen Inaktivität identifiziert wurde. Als Muttersubstanz des n-Amylalkohols ist, entsprechend den Forschungen von F. EHRLICH, die n-Aminocapronsäure zu betrachten, die als Baustein des Eiweißes nachgewiesen ist. (Biochem. Ztschr. **62**. 482—88. 14/5. Berlin-Dahlem. Chem. Abtlg. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. experim. Therapie.) RIESSER.

C. Neuberg und **Joh. Kerb**, *Über zuckerfreie Hefegärungen. XVI. Zur Frage der Bildung von Milchsäure bei der Vergärung von Brenztraubensäure durch lebende Hefen, nebst Bemerkungen über die Gärungsvorgänge.* Reinzuchthefen bilden unter antiseptischen Bedingungen keine Milchsäure aus *Brenztraubensäure*. Dies würde mit der Annahme gut übereinstimmen, daß die Carboxylasegärung der Brenztraubensäure ein Teil der Zuckervergärung ist, bei der ja auch keine Milchsäure gebildet wird. Die Verss. OPPENHEIMERS (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 45; C. **1914**. I. 1018) über Milchsäurebildung aus Brenztraubensäure durch Hefemacerationssaft erscheinen den Vff. bezgl. der Bakterienfreiheit der Säfte nicht gesichert, da Macerationssäfte aus Trockenhefen regelmäßig S.-bildende Bacillen enthalten und von einer bakterienhemmenden Kraft beim Macerationssaft nicht die Rede ist; die Antiseptik durch Zusatz von 2% Toluol ist ebenfalls nicht immer ausreichend. Nimmt man trotzdem an, daß die Ergebnisse OPPENHEIMERS (Milchsäurebildung durch Hefemacerationssaft aus Traubenzucker u. Vermehrung desselben durch Zusatz von Dioxyaceton, besonders aber von Glycerinaldehyd, fehlende Milchsäurebildung aus Brenztraubensäure) nicht durch bakterielle Wrkg. vorgetäuscht sind, so darf dennoch der Glycerinaldehyd nicht als direkte Vorstufe der Milchsäure bei der Vergärung des Zuckers bezeichnet werden. Der Lsg. des Problems, wie sich der Äthyl- und CO_2-Rest aus der Zuckergruppe ableiten läßt, kommt man durch eine solche Annahme nicht näher. Weit besser wird diese Forderung durch die von den Vff. aufgestellte Theorie erfüllt, derzufolge das in 10 monomolekularen Formen mögliche *Methylglyoxal* das erste und wichtigste Zwischenprod. ist. Seine leichte Umwandlung in Milchsäure durch biologische Agenzien und die Vergärbarkeit seines nächsten Oxydationsprod., der Brenztraubensäure, sind erwiesen. Dabei wird nicht verkannt, daß sich jederzeit neben das Methylglyoxal der Glycerinaldehyd setzen läßt, wenn sein intermediäres Auftreten einmal bewiesen sein sollte. (Biochem. Ztschr. **62**. 489—97. 14/5. Berlin. Chem. Abtlg. d. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochschule.) RIESSER.

Gabriel Bertrand und **M. Rosenblatt**, *Über die Thermoregenerierung der Sucrase.* Erhitzt man eine Maceration von getrockneter Hefe eine Minute auf 70 oder gar 80° u. filtriert, so erhält man ein Saccharose kaum noch hydrolysierendes Filtrat. Dagegen erhalten diejenigen Anteile der Maceration, welche eine Minute auf 90 und gar auf 100° erhitzt werden, einen beträchtlichen Teil ihrer Wirksamkeit gegenüber Saccharose zurück. Diese von den Vff. mit Thermoregenerierung bezeichnete Eigenschaft der Sucrase steht in Zusammenhang mit einer eigenartigen Veränderung der Hefezellen, die sich vor allem im Verlaufe der Autolyse vollzieht. Die aus frischer Bäckerhefe mit Sand u. W. bereitete Maceration zeigt die Thermoregenerierung nicht; das Gleiche gilt für die durch Behandlung mit A. und Ä. abgetötete Hefe. Dagegen zeigen Hefen, welche bei 35° getrocknet werden, die

erwähnte Eigenschaft, und zwar die in 2 Tagen getrockneten stärker, als die in 24 Stdn. entwässerten. Auch die mit Aceton behandelte und dann über H_2SO_4 im Vakuum getrocknete Hefe ist im Gegensatz zu der mit A. und Ä. abgetöteten thermoregenerierbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1455—58. [18/5.*].)
DÜSTERBEHN.

A. Trillat und **M. Fouassier**, *Einwirkung der Abkühlung auf die mikrobenhaltigen Tröpfchen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 518; C. **1914.** I. 1294.) Unterwirft man Luft, in welcher mikrobenhaltige Wassertröpfchen von einem mit bloßem Auge nicht wahrnehmbaren Durchmesser suspendiert sind, der Einw. der Kälte, so beobachtet man folgendes. Tritt eine vollständige Abkühlung ein, so vergrößern sich die suspendierten feinen Tröpfchen beträchtlich u. fallen in Form von Regen nieder, einen Teil der Keime mit niederreißend. Dieses Mitreißen der Keime ist jedoch niemals ein vollständiges. Tritt dagegen nur eine teilweise Abkühlung der Luft ein, etwa durch Hineinbringen eines k. Gefäßes, so zieht dieses die feinen Tröpfchen stark an, während ein erwärmtes Gefäß dieselben umgekehrt abstößt. Den gleichen Einfluß auf die mikrobenhaltigen Tröpfchen übt eine Abkühlung aus, die in einer gewissen Entfernung von dem mit den mikrobenhaltigen Tröpfchen erfüllten Raum vorgenommen wird, vorausgesetzt, daß letzterer mit dem k. Raum in Verb. steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1441—44. [18/5.*]. 1608. [2/6.*].)
DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Abt, *Desinfizierung der milzbrandigen Häute.* Vf. berichtet eingehend über seine Nachprüfung der beiden Verff. von SEYMOUR-JONES u. von SCHATTENFROH und KOHNSTEIN zur Sterilisation milzbrandiger Häute. Nach ersterem werden die Häute mit einer Lsg. von Sublimat (1 : 5000) 24—48 Stdn. in Berührung gebracht; bei großen Häuten fügt man noch 1%, bei kleinen Fellen 0,2—0,3% Ameisensäure zu. Darauf werden die Häute 1 Stde. in eine gesättigte Lsg. von NaCl gelegt oder mit NaCl bestrichen; hierdurch werden sie gepickelt, und man kann sie entweder trocken oder feucht aufbewahren. Bei dem zweiten Verf. verwendet man nach GEGENBAUER u. REICHEL 2%ige HCl u. 10% NaCl während 48 Stdn. bei 15—20° oder besser 1%ige HCl und 10% NaCl bei 40° während 6 Stdn. — Bei der Beurteilung der verschiedenen Desinfektionsverff. muß man die Sterilisationswrkg. selbst von der Wrkg. des Verf. auf die getrockneten Häute unterscheiden. Die Ergebnisse der Unters. sind: Das Verf. SCHATTENFROH-KOHNSTEIN dürfte wegen seines Risikos ausscheiden; würde es auf einen starken Pickel begrenzt, so könnte man es nur bei Ledersorten anwenden, bei denen es sich um ein biegsames Leder handelt. Die Ansteckungsgefahr wird jedoch größer sein als bei dem SEYMOUR-JONESschen Verf. Die Verwendung von Chlor erscheint weniger zweckmäßig. Bei der Desinfektion von verdächtigen Häuten leistet das Verf. von SCHATTENFROH-KOHNSTEIN die beste Bürgschaft. Bei Verwendung von Sublimat hätte man nicht die Sicherheit, daß die Sporen abgetötet sind (vgl. Collegium **1914.** 130; C. **1914.** I. 1856). (Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale, Paris **120.** 248. August—September 1913; Collegium **1914.** 277—305. 2/5. Paris. Inst. PASTEUR.)
RÜHLE.

A. Kickton und **R. Murdfield**, *Die Ersatzweine des echten Portweines. Sogenannter spanischer Portwein (Tarragona), griechischer, californischer, Kapportwein.* Es sollte im Zusammenhange mit einer Statistik über die Zus. der ausländischen Dessertweine geprüft werden, ob und wie weit eine Unterscheidung der echten

Portweine (vgl. Vff., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 25. 625; C. 1913. II. 295) von den Ersatzweinen mit Hilfe der chemischen Analyse möglich ist. Die spanischen Ersatzweine werden hauptsächlich in der Provinz Tarragona hergestellt; sie zerfallen in zwei Sorten. Die eine umfaßt edle Süßweine, besonders des Prioratoweinbaugebietes (Priorato dolce); sie werden gewonnen durch Spriten des Mostes mit aus Wein hergestelltem A. (nach spanischem Gesetze) nach der stürmischen Gärung, durch erneuten Zusatz von Weinsprit zu den so gewonnenen Grundweinen nach längerer Faßlagerung und, wenn nötig, durch Aufsüßen mit gespritetem Weinmost, in Spanien „Mistela" genannt. Die meisten Tarragonadessertweine werden dagegen aus fast völlig ausgegorenen roten oder weißen Weinen durch Zusatz von konz. Weinmost („Calabre", durch Einkochen von unvergorenem frischen Traubensaft hergestellt) u. Weinalkohol gewonnen. Zwischen diesen beiden Hauptsorten stehen noch Weine, die durch eine Verb. beider Verff. oder durch Verschnitt von Weinen beiderlei Sorten entstanden sind. Über die Herstellungsart der Ersatzweine nichtspanischer Herkunft ist sicheres nicht bekannt.

Tabelle I.

			Alkohol	Extrakt	Gesamtsäure	Invertzucker	Fructose zu Glucose	Zahl der Analysen
Tarragonadessertweine,	rote oder rotbraune	niedrigster Wert	11,29	9,10	0,371	6,69	48 : 52	356
		höchster Wert	13,29	14,76	0,636	12,30	53 : 47	
		Mittelwert	12,83	11,23	0,544	8,71	50 : 50	
	weiße oder gelbbraune	niedrigster Wert	12,31	9,20	0,498	6,96	46 : 54	99
		höchster Wert	13,57	16,93	0,630	14,78	51 : 49	
		Mittelwert	12,98	11,82	0,531	9,47	49 : 51	
Sonstige spanische Dessertweine		rot	13,18	11,21	0,546	8,45	53 : 47	50
		weiß	12,84	9,48	0,465	7,13	51,5 : 48,5	15
Griechische Dessertweine			12,45	14,96	0,534	12,10	53,5 : 46,5	19
Californische Dessertweine			15,17	12,70	0,468	9,93	63,5 : 36,5	31
Südafrikanische Dessertweine			14,75	10,72	0,565	7,94	52 : 48	10
Palästinadessertweine			12,30	17,26	0,525	14,90	56 : 44	5

Tabelle II.

		Weiße Mistelas	Rote Mistelas	Calabres
$D.^{15}$		1,0454—1,0728	1,0674—1,0800	1,1788, 1,1797
Polarisation im 2 dcm-Rohr (Grade links)	vor Inversion	6,78 — 9,42	8,71 —10,20	16,24, 15,90
	nach Inversion	6,84 — 9,48	8,76 —10,27	16,72, 16,52
Alkohol		11,12 —13,05	11,27 —13,28	7,87, 8,07
Extrakt, indirekt nach WINDISCH		17,07 —24,16	22,21 —26,22	50,56, 50,88
Gesamtsäure		0,250— 0,420	0,300— 0,441	0,765, 0,791
Invertzucker		15,74 —22,88	20,64 —24,34	47,54, 47,12
Zuckerfreier Extrakt		1,13 — 1,68	1,57 — 2,02	3,02, 3,76
Glycerin		0,21 — 0,40	0,35 — 0,41	0,44, 0,47
Fructose, berechnet		7,95 —11,30	10,30 —12,05	22,45, 22,20
Glucose, berechnet		7,80 —11,60	10,35 —12,30	25,10, 24,90
Asche		0,29 u. 0,228	—	0,553, 0,578
Phosphorsäure		0,018— 0,024 (4 Proben)	0,025 (1 Probe)	0,053, 0,058
Zahl der Proben		9	3	2

Es handelt sich bei den Portweinersatzweinen, einschließlich der Tarragonaweine, nicht um Dessertweine einer bestimmten und festliegenden Herstellungsart;

das erstrebte Ziel ist vielmehr immer nur die Portweinähnlichkeit des Erzeugnisses; als mittlere Zus. (g in 100 ccm) wurde die in der Tabelle I. angegebene gefunden. Als Zus. gespriteter und eingekochter Weinmoste wurde die in der Tabelle II. enthaltene gefunden (g in 100 ccm).

Die Mistelas haben eine merkliche Gärung, die bei den roten Geropigas mehrfach festgestellt werden konnte (vgl. Vff., l. c.), nicht durchgemacht; hierauf deutet das fast völlige Fehlen des Glycerins, der geringe Gehalt an S. und zuckerfreiem Extrakte und das meist zu beobachtende Vorwiegen des Glucoseanteils des Invertzuckers über den Fructoseanteil. Die tiefrote Färbung der roten Mistelas ist demnach auf Verwendung von Färbertrauben oder anderer pflanzlicher Farbstoffe zurückzuführen.

Die chemische Zus. der verschiedenen portweinähnlichen Dessertweine ist nicht gleichmäßig; sie weicht jedoch meist so sehr von der normalen Beschaffenheit echter Portweine ab, daß in sehr vielen Fällen entschieden werden kann, ob echter Portwein vorliegt oder nicht. Wegen der Einzelheiten der umfangreichen Arbeit, insbesondere wegen der Häufigkeitstabellen und der Ausführungen über Zus. und Beurteilung muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 617—76. 1/5. [7/2.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)
RÜHLE.

H. Witte, *Zusammensetzung einiger Unstrutweine des Jahrganges 1912.* Bei 12 durch Zuckerwasserzusatz und Entsäuerung mit $CaCO_3$ verbesserten Weinen schwankten die einzelnen Werte innerhalb folgender Grenzen: D. 0,9952—0,9984, Alkohol 6,40—7,60, Extrakt 1,95—2,45, Asche 0,21—0,23, Gesamtsäure 0,59—1,04, flüchtige S. 0,028—0,043 g in 100 ccm, Alkalität der Asche 1,78—2,80 ccm n. S., P_2O_5 17,2—23,4 mg in 100 ccm, SO_2 gesamt 43,5—89,9, SO_2 frei 1,9—26,6 mg in 1000 ccm. Im allgemeinen sind die Weine durch n. Extrakt- u. Aschengehalt bei mäßigem Alkohol- und hohem Säuregehalte gekennzeichnet. Die Weine enthielten vor der Verbesserung, also in naturreinem Zustande, 1,03—1,67 g Gesamtsäure in 100 ccm. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 173—75. 15/5. [23/3.] Merseburg. Öffentl. Nahrungsmittelunters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Hans Wolff, *Hefeextrakt und Fleischextrakt.* (Vgl. K. MICKO, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 321; C. **1913**. II. 1766.) Vf. führt aus, daß das „Kraftextrakt *Viscon*" kein Ersatz des Fleischextraktes sein könne, was auch aus folgender Zusammenstellung (I. = Viscon, II. = LIEBIGS Fleischextrakt) hervorgeht. W.: 22,3 (I.), 19,2 (II.), Fett: 2,3 (I.), 0,2 (II.), Gesamt-N: 5,2 (I.), 9,8 (II.), davon Kreatin- und Kreatinin-N: 0 (I.), 2,8 (II.), Asche: 39,4 (I.), 19,9 (II.), davon NaCl: 31,8 (I.), 1,9 (II.). Fleischextrakt übt außerdem einen günstigen Einfluß auf den N-Stoffwechsel aus. Viscon ist lediglich eine Speisewürze, ebenso wie das Präparat Ochsena und andere analoge Produkte. (Pharmaz. Ztg. **59**. 432. 30/5.)
DÜSTERBEHN.

Vereinigte Laboratorien Dr. Rossée und Dr. v. Morgenstern, *Abnormer Zinngehalt in Dosenkonserven.* In Dosen konservierter Spinat enthielt unmittelbar nach dem Öffnen der Dosen 807 mg Sn in 1 kg. Die Probe enthielt 0,844% Gesamtoxalsäure u. 0,464% in W. l. Oxalsäure, während eine einwandsfreie Spinatkonserve davon entsprechend 0,434% und 0,177% enthielt. Der hohe Zinngehalt wurde auf eine Beimischung von Sauerampfer zum Spinat zurückgeführt. Die leeren Dosen zeigten eine weit vorgeschrittene Korrosion. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 171—72. 15/5. [24/3.].) RÜHLE.

Hugo Kühl, *Ursachen schlechter Backfähigkeit der Brotmehle aus der Ernte des Jahres 1913.* In zahlreichen Weizen- u. Roggenmehlen wurden bekannte Erd-

bakterien gefunden, außerdem auch Buttersäurebakterien. Ein Einfluß dieser Bakterien auf die Backfähigkeit war nicht wahrzunehmen. Schlechte Backfähigkeit konnte auf Bakterien nur in zwei Fällen zurückgeführt werden, u. zwar bei Ggw. von Kartoffelbakterien, und ferner bei Ggw. einer dextrinierenden Bakterie, auf die Vf. näher eingeht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 162—67. 15/5. [4/4.] Kiel.) RÜHLE.

A. Oberndörfer, *Über Pfeffer.* Aus England eingeführter gemahlener Pfeffer hat vielfach einen übermäßig hohen Rohfasergehalt (weißer: 7,5% und mehr; Gemisch aus schwarzem und weißem: 15—18%), was auf Verfälschung hinweist. Es wird vorgeschlagen, den Höchstgehalt an Rohfaser für gemahlene Gemische aus schwarzem und weißem Pfeffer auf 12,5% festzusetzen. Guter weißer Pfeffer besitzt 5—6%, mittelmäßiger 6—7% Rohfaser. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 170—71. 15/5. [20/3.] Mannheim.) RÜHLE.

A. Behre, *Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz im Jahre 1913.* Die Zus. der Marktmilch (Vollmilch) betrug im Mittel (%):

	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
Einschließlich der Beanstandungen . .	3,18	8,72
Ausschließlich „ „ . .	3,23	8,75

Die D. des Serums von Buttermilch ging bis auf 1,0223 hinunter; bei der Beurteilung einer Wässerung nach der Höhe des Serums ist vorsichtig zu verfahren, da nicht ausgeschlossen erscheint, daß das Serum pasteurisierter oder sterilisierter Milch infolge der Ausfällung von Ca- und Mg-Salzen an sich niedriger ist als das Serum unerhitzter Milch. Der Wassergehalt von Quark wurde zu 81,03—86,42% gefunden. Untersucht wurden 659 Proben Butter, von denen über 15%, hauptsächlich wegen Wassergehaltes, der bis auf 27,8% stieg, beanstandet wurden. Die niedrigste REICHERT-MEISZLsche Zahl betrug 23,27. In geringen Sorten Margarine stieg der Wassergehalt bis auf 19,8%. Einige Stdn. aufbewahrter, frischer Einback, der mit Ammoniumsalzen als Backmittel hergestellt wurde, enthielt noch etwa 0,1% NH_3, war also gesundheitlich nicht unbedenklich. Selbst alter, geruchlos gewordener Einback enthielt noch 0,06% NH_3. Der Aschengehalt von Himbeersirupproben schwankte von 0,098—0,252%. Honig wurde wegen Zusatzes von Invertzucker und Rohrzucker (8,10—60%) beanstandet. Der Aschengehalt fiel bei reinen Honigen bis auf 0,07%. Brauselimonaden waren wegen falscher Bezeichnung und Saponingehaltes zu beanstanden. (Sep. v. Vf. 18/5. 34 Seiten.) RÜHLE.

A. Behre, *Ergebnisse der Kontrolle von Milch, Käse und Butter in Chemnitz im Jahre 1913.* Vgl. den Bericht des Vfs. (vorst. Ref.). Vf. warnt erneut vor einer Aufhebung der Mindestfettgrenze der Milchpolizeiverordnungen der Städte (Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 563; C. **1914**. I. 2206). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **43**. 257—64. 15/5. Chemnitz.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

H. Dichgans, *Vergleichende Untersuchungen der in die Pharmakopöen aufgenommenen Wertbestimmungen starkwirkender Drogen und der aus diesen Drogen hergestellten Präparate.* Die Unters. wurde an Semen Strychni, Radix Ipecacuanhae, Tubera Aconiti, Cortex Granati, Folia Belladonnae, Folia Hyoscyami, Rhizoma Hydrastis und den aus diesen Drogen bereiteten Extrakten und Tinkturen durch-

geführt. Der Zweck der Arbeit ist, eine experimentelle Grundlage für eine internationale Verständigung über die Schaffung einheitlicher Gehaltsbestimmungsmethoden zu liefern. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Apoth.-Ztg. **29**. 283—86. 4/4. 293—96. 8/4. 306—9. 11/4. 319—21. 15/4. 330—34. 18/4. 342—44. 22/4. 357—59. 25/4. 368—70. 29/4. 378—82. 2/5. 391—93. 6/5. 403—6. 9/5. 414—17. 13/5. 427—30. 16/5. 441—43. 20/5. 452—55. 23/5. 462—65. 27/5. 487—89. 3/6. 498—501. 6/6. 516—19. 10/6. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Die Dispensation des Salvarsans.* (Vgl. F. WISCHE, Pharm. Post **47**. 145; C. **1914**. I. 1693.) Vf. weist darauf hin, daß eine die Toxizität des Salvarsans steigernde Oxydation auch eintreten kann, wenn das Salvarsan einer gesprungenen, also Risse zeigenden Ampulle entnommen wird. Es ist daher eine Prüfung der Ampullen auf Dichtigkeit vor ihrer Verwendung durchaus erforderlich. Man füllt zu diesem Zweck eine Saugflasche zur Hälfte mit (eventuell vorher ausgekochtem) W., schiebt die Ampulle in eine Spirale aus 1 mm dickem, verzinntem Eisendraht, legt den kleinen App. (Figuren im Text) in das W., verschließt die Flasche und evakuiert dieselbe. Wenn die Ampulle nicht mehr dicht ist, so steigen beim Evakuieren kleine Gasbläschen aus ihr auf; in diesem Falle ist das Salvarsan nicht mehr verwendbar. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 221—24. [2/4.*]) DÜSTERBEHN.

R. Droste, *Über die Zersetzungen in der Jodtinktur, ihre Bestimmung, ihre Verhütung und ihre therapeutische Bedeutung.* Zur Best. der freien HJ in der Jodtinktur eignet sich die Bariumcarbonatmethode von CARLES und das H_2O_2-Verf. Der Jodrückgang erreicht bei einer Umwandlung von etwa 25% des freien Jods in HJ sein Ende. Ein Zusatz von KJ oder H_2O_2 verhütet die B. von HJ. — Die in der Jodtinktur vor sich gehenden Zerss. dürften wie folgt verlaufen:

$$1.\ C_2H_5OH + 6J + 2H_2O = CH_3CHO + 6HJ + 2O,$$
$$2.\ C_2H_5OH + HJ = H_2O + C_2H_5J,\quad 3.\ C_2H_5J + O = HJ + CH_3CHO,$$
$$4.\ CH_3CHO + O = CH_3COOH,\quad 5.\ CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Nach den Beobachtungen von THÖLE ist der in der Jodtinktur enthaltene HJ nicht der Urheber der Hautreizungen und Ekzembildungen. (Pharm. Zentralhalle **55**. 503—10. 28/5. 525—32. 4/6. Hannover.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **G. Leemhuis**, *Addyol.* Das von E. SCHULTE, Düsseldorf, vertriebene Mittel gegen Verbrennungen aller Art besteht aus einer 1%ig. wss. Pikrinsäurelsg. (Apoth.-Ztg. **29**. 452. 23/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Merck, *Über helles und dunkles Lecithin.* Entgegen den Ausführungen CARCANOS (Boll. Chim. Farm. **52**. 865; C. **1914**. I. 912) wird der experimentelle Beweis gebracht, daß eine hellgelbe Färbung bei Lecithin nicht naturell ist, sondern stets ein Zeichen von Mindergehalt ist. Ein ganz frisches Lecithin von 95—98% war gelbbraun, während ein hellgelbes Muster des Handels nur 64,80% Lecithin enthielt. (Boll. Chim. Farm. **53**. 40—41. 17/1. Darmstadt.) GRIMME.

Agrikulturchemie.

Richard B. Moore, *Die Radioaktivität einiger typischer Böden der Vereinigten Staaten.* Die zu untersuchenden Böden wurden staubfein gepulvert, mit der vierfachen Menge Alkalicarbonatmischung geschmolzen, die Schmelze mit W. behandelt das ungel. mit Sodalsg gewaschen und in HCl gel. Nach einmonatlichem Stehen

bestimmen der Emanation beider Lsgg. mit dem Elektroskop von BOLTWOOD. Bei stark tonhaltigen Böden bekommt man nur sehr schwer klare Lsgg. Zu einem schnelleren Resultat kommt man, wenn man vor dem Aufschluß zunächst mit HF + H_2SO_4 abraucht. Jedoch ergaben vergleichende Bestst. nach beiden Methoden durchschnittlich sehr große Minderwerte nach der letzteren Methode. Die Emanationswerte für 14 typische Böden sind tabellarisch wiedergegeben, ebenso ein Vergleich der Werte für Emanation, den Gehalt an BaO + SrO und Schwefel für den Boden und seinen Untergrund. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. — In 5 Böden wurde außerdem der Thoriumgehalt bestimmt. Die erhaltenen Werte schwankten zwischen 3,3 und 5,4 $\times 10^{-5}$, während die Radiumwerte zwischen 0,83 2,80 $\times 10^{-12}$ pro 1 g Boden lagen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 370 bis 374. Mai. [6/3.] Washington D. C. Bureau of Soils.) GRIMME.

Paul Rohland, *Die Absorptionsfähigkeit der Böden.* Tonige Böden sind im Gegensatz zu sandigen reich an Kolloiden; dasselbe gilt auch für humushaltige und Moorböden. Dieser Gehalt an Kolloiden befördert die Aufnahme des W. und der in ihm gel. Salze. In solchen Böden ist dann auch der Austausch von Alkalien, besonders des Kaliums, der Lsgg. gegen die Erkalkalien des Bodens begünstigt. Auch die Erscheinungen der Schwindung und Volumverminderung, hervorgerufen durch Wasserabgabe aus den Kolloiden, sind in kolloidreichen Böden erheblich stärker ausgeprägt. Es ist daher die *quantitative Best. der Kolloidstoffe des Bodens* nicht ohne Bedeutung, wobei es sich lediglich um Best. der Gesamtmenge adsorbierender Stoffe, nicht um die Frage nach ihrer Art handelt. Für diese Best. kommt in erster Linie das colorimetrische Verf. des Vfs. (Landw. Jahrb. **1912**. 329) in Betracht, das auf der Adsorptionsfähigkeit kolloider Bodenbestandteile für gewisse Farbstoffe beruht, und dessen Brauchbarkeit Vf. gegenüber den Einwänden ORYNGS (Kolloid-Zeitschrift **14**. 105; C. **1914**. I. 1695) verteidigt. Allerdings ist nicht jeder Farbstoff geeignet; am besten bewährten sich Anilinblau u. Triphenylrosanilin. Kaolin kann ebenfalls jene Farbstoffe adsorbieren, jedoch nur dann, wenn es, was nicht immer der Fall ist, selbst reichlich Kolloide enthält, sowohl anorganische Hydroxyde wie organische Kolloide. Solche Kaoline, die stets besonders plastisch sind, sind aber den tonigen Böden u. Tonen, in pflanzenphysiologischer Hinsicht, als gleichwertig anzusehen, ihre Best. bei dem colorimetrischen Verf. ist also durchaus zweckmäßig. (Biochem. Ztschr. **63**. 87—92. 18/5. [13/4.] Stuttgart.) RIESSER.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. B. Sosman, *Mineralien und Gesteine der Zusammensetzung $MgSiO_3$-$CaSiO_3$-$FeSiO_3$.* Eine statistische Unters. gewisser Gesteine und Mineralien, Mischungen der Metasilicate von Mg, Ca u. Fe, sind als 3-Komponentensystem graphisch dargestellt. Es wird angenommen, daß sie bei gewöhnlichem Druck mindestens bis zu 1600° ein wahres 3-Komponentensystem bilden. Die Gesteins- und Mineralanalysen fallen in 2 getrennte Teile des Dreiecks u. können durch eine Linie getrennt werden, welche wahrscheinlich die Grenze wiedergibt zwischen Magmen, die homogene feste Lsgg. bilden werden, und solchen, die sich in 2 verschiedene feste Lsgg., zwischen denen ein Eutektikum besteht, scheiden werden. Die Gesteinsanalysen liegen in dem „eutektischen Feld", die Mineralanalysen außerhalb. Die beiden Mineraltypen, die solche Gesteine bilden, sind die 2 festen Lsgg. auf entgegengesetzten Seiten des eutektischen Feldes. So sind auf der Mg-Seite: Enstatit, Bronzit, Hyperthen; auf der Ca-Seite liegen Diopsid und Diallag. Die Zus. von

Bronzit u. Diopsid, die ein Gestein bilden, ist bekannt, die Punkte für jene müssen im Diagramm Endpunkte einer Geraden sein, auf der der Punkt für das Gestein liegt. Das Diagramm zeigt, wie gut Mineralien und Gesteine klassifiziert werden können auf einer physikalisch-chemischen Grundlage, und wirft vermehrtes Licht auf die Beziehungen zwischen den Silicaten vom Standpunkte des Chemikers, Mineralogen u. Petrographen. (Journ. Washington Acad. Sc. **1**. 54—58; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 633. 5/5. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

H. E. Mervin, *Stabilitätsbereiche, Dichten, chemische Zusammensetzung, optische und krystallographische Eigenschaften der Alkalifeldspäte.* Änderungen der Doppelbrechung in Schnitten von Alkalifeldspäten, die während u. nach dem Erhitzen im Erhitzungsmikroskop beobachtet wurden, zeigen, daß Albit und Orthoklas in zwei Formen existieren. In beiden Fällen liegt der Umwandlungspunkt der bei tiefen Tempp. beständigen β-Verb. in die bei hohen Tempp. beständige α-Verbindung bei ca. 900°. Sanidin besitzt die optischen Eigenschaften des α-Orthoklas, Adular die der β-Form. Mikroklin scheint bis zum F. beständig zu sein. Anorthoklas verhält sich beim Erhitzen wie Mikroklin, ausgenommen eine kleine Änderung der Doppelbrechung bei 900°, die in mit Albit durchwachsenen Schliffen beobachtet wurde. Die Umwandlung bei Orthoklas u. Albit geht selbst bei 1100° recht langsam vor sich. Die optischen Achsenwinkel von an Albit reichen Sanidinen sind größer als die von reinem Orthoklas. Albitgehalt erhöht die D. des Orthoklas, jedoch nicht so sehr, als man erwarten sollte, wenn keine Volumänderung beim Mischen einträte; der Brechungsindex ist jedoch allgemein höher, als unter diesen Bedingungen erwartet werden sollte. Mit steigendem Albitgehalt nimmt die Länge der krystallographischen a-Achse ab. Am stärksten ändern sich die Winkel in der Prismenzone, in der Zone der Basis u. des Orthopinakoids, u. zwar oft an einem u. demselben Handstück, während andere Winkel praktisch konstant bleiben. Diese Veränderlichkeit zeigt, daß die verschiedenen Winkel nicht gleich empfindlich für Schwankungen in der Menge des dem Orthoklas beigemengten Albits sind. Die krystallographische Achse *c* scheint leichter in Adular als in Sanidin kürzer zu sein. (Journ. Washington Acad. Sc. **1**. 59—60; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 633—34. 5/5. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Chemische Zusammensetzung der französischen Phosphoritmineralien.* Eine Unters. der veröffentlichten Analysen hat gezeigt, daß die wahrscheinlichen Formeln dieser Mineralien sind: *Dahllit*, $9\,CaO \cdot 3\,P_2O_5 \cdot CaO \cdot CO_2 \cdot H_2O$, *Francolith*, $9\,CaO \cdot 3\,P_2O_5 \cdot CaF_2 \cdot CO_2 \cdot H_2O$, *Kollophanit*, $9\,CaO \cdot 3\,P_2O_5 \cdot CaO \cdot CO_2 \cdot H_2O + n\,H_2O$. (Journ. Washington Acad. Sc. **1**. 151; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 635. 5/5. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

R. Görgey, *Chemische Analysen von Waldviertelgesteinen.* In diesem Teil einer größeren Arbeit über „Das niederösterreichische Waldviertel" stellt Vf. die Analysen der Gesteine zusammen und fügt 9 neue von Granulit, Gföhler Gneis, Granitgneis, Schiefergneis, Glimmerschiefer, Amphibolit, Granatamphibolit u. Augitgneis (3) bei. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **32**. 235—46.) ETZOLD.

Armand Gautier und **P. Clansmann**, *Das Fluor im Süßwasser.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 159; C. **1914**. I. 899.) Die in der früher angegebenen Weise ausgeführten Beststs. des Fluorgehaltes von Fluß-, Quell- und Mineralwässern haben folgendes ergeben. Keines der untersuchten Trinkwässer (Quell- oder Flußwasser) enthielt mehr als 0,6 mg Fluor pro l. In den k. oder h. Mineralwässern übersteigt dagegen der Fluorgehalt ziemlich allgemein und häufig sogar beträchtlich

1 mg pro l. Die aus kalkhaltigem Boden (Jura, Kreide, Tertiärgestein) stammenden Wässer sind weniger reich an Fluor als die aus Urgestein (Granit, Granulit, Schiefer, Gneis) entspringenden. Die aus Urgestein entspringenden, fluorreichen Wässer verlieren um so mehr von ihrem Fluorgehalt, je größere Strecken von kalkhaltigem Boden sie auf ihrem weiteren Lauf durchfließen. Das Calciumcarbonat entzieht nämlich, zumal wenn es mit Phosphat gemischt ist, selbst sehr verd. Lsgg. von l. Fluoriden das Fluor. In Paris wird der Person durch das Trinkwasser pro Tag etwa 0,12 mg Fluor oder 0,25 mg CaF_2 zugeführt, d. i. ein Viertel der Fluormenge, welche ein Mensch pro Tag durch die Faeces und den Harn verliert. Einen weit größeren Fluorverlust rufen die Abstoßungen der Epidermis hervor. Der größte Teil des in den Körper gelangenden Fluors stammt aus den festen Nahrungsmitteln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1389—95. [18/5.*].) DÜSTERB.

J. N. Pring, *Das Vorkommen von Ozon in der oberen Atmosphäre.* Vf. arbeitete eine Methode zum *Nachweis* von *Ozon* in großen Verdünnungen und bei Tempp. bis hinab zu —60° aus. Als Reagens wurde eine wss. Lsg. von reinem *Kaliumjodid* benutzt. Es wurde gefunden, daß Ozon in einer Verdünnung von 1 : 100000 mit Kaliumjodid Hypojodit und freies Jod, aber kein Jodat liefert. Die Best. der Reaktionsprodd. kann leicht durch Titration mit Natriumthiosulfat erfolgen, und die Abwesenheit von Jodat wird durch Ansäuern der Lsg. festgestellt (Jodat gibt sofort Jod). Messungen, die zur Aufklärung des Temperatureinflusses angestellt wurden, ergaben, daß unterhalb —24°, wenn das Reagens fest ist, bei der Rk. zwischen Jodkalium und Ozon Jodat gebildet wird. *Stickstoffoxyde* reagieren mit KJ in dem Sinne, daß zur Hauptsache Jodat entsteht; Ozon und NO_2 lassen sich also auf diese Weise unterscheiden, wenn sie in großer Verdünnung anwesend sind, und die Temp. nicht unter —24° ist. *Wasserstoffperoxyd* gibt bei der Rk. mit KJ ähnliche Prodd. wie Ozon, so daß hier noch eine besondere Identifizierung mit Titansulfat in Schwefelsäure nötig ist. Quantitative Beststt. der Ozonmengen in der *Atmosphäre* mit Hilfe von Ballons, an denen der App. mit der KJ-Lsg. befestigt war, ergaben, daß die Konzentration des Ozons in der Luft im Durchschnitt $2,5 \times 10^{-6}$ pro Vol. beträgt und sich in Höhen von 5—20 km nicht wesentlich ändert. In den Alpen wurde auf Bergen von 2100 m Höhe eine mittlere Ozonkonzentration von $2,5 \times 10^{-6}$ und in einer Höhe von 3580 m eine solche von $4,7 \times 10^{-6}$ gefunden. Merkbare Mengen von Stickstoffoxyden oder Wasserstoffperoxyd wurden in den letzten beiden Fällen nicht entdeckt. Durch colorimetrische Messungen konnte festgestellt werden, daß Ozonmengen von der Größenordnung der letzterwähnten Konzentration in einem Glasrohr von 2,8 m Länge und 4 cm Durchmesser in der Durchsicht eine blaue Farbe zeigen, so daß wahrscheinlich der Ozongehalt der Atmosphäre eine wichtige Rolle für die Erklärung der blauen Himmelsfarbe spielt. — Bei der Einw. der *ultravioletten Strahlen* einer Quarzquecksilberlampe auf Luft bildet sich Ozon, bis ein bestimmtes Gleichgewicht eintritt. Die Menge des gebildeten Ozons wird durch die Ggw. von Wasserdampf nur wenig herabgesetzt; sie nimmt stark ab, wenn der Druck kleiner wird. Das Maximum der Ozonkonzentration, das erreicht wurde, liegt bei Anwendung von Luft bei 0,15%, bei Anwendung von Sauerstoff bei 0,2%. Eine B. von Stickoxyden oder Wasserstoffperoxyd wurde nicht beobachtet. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **90**. 204—19. 1/5. [26/2.*] Manchester. Univ.) BUGGE.

Analytische Chemie.

E. E. Somermeier, *Partielle und intermittierende Gasverbrennung.* Entzündungs-, Explosions- und Verbrennungsverss. mit Mischungen verschiedener brenn-

barer Gase in einem besonders konstruierten App. (Abbildung siehe Original) ergaben, daß ein verhältnismäßig geringer Überschuß von H_2 über den theoretischen Wert zur Auslösung einer kräftigen Rk. erforderlich ist. Erdgas und Methan sind so schwer verbrennlich, daß viel größere Mengen erforderlich sind, wie bei thermischen Berechnungen gefunden werden. (Journ. of Ind. and Engin Chem. **6.** 374 bis 378. Mai 1914. [21/11. 1913.] Columbus. Abt. f. Metallurgie d. Ohio State Univ.) GRIMME.

J. D. Edwards, *Die Bestimmung des Ammoniaks im Leuchtgase.* Es werden die verschiedenen Methoden zur Ammoniakbest. im Leuchtgase miteinander verglichen. Allgemein läßt man das gereinigte Gas durch eine Säurelsg. von bekanntem Gehalte hindurchperlen und bestimmt die aus einem bestimmten Gasvolumen aufgenommene NH_3-Menge titrimetrisch, oder aber man läßt so lange Gas hindurchgehen, bis ein der Säure hinzugefügter Indicator einen Farbenumschlag zeigt. Aus der dann hindurchgegangenen Gasmenge läßt sich der NH_3-Gehalt berechnen. Als *Indicatoren sind Natriumalizarinsulfonat, Cochenille oder Paranitrophenol* geeignet. Die Anwesenheit von Glasperlen, die in einigen Absorptionsgefäßen angewendet werden, kann infolge der Alkaliabgabe zu Irrtümern führen. Es wurden dann fünf verschiedene Absorptionsapp. geprüft. Der *Emmerlingturm* gibt etwas höhere Resultate als die anderen App., die einfache Waschflasche aber etwas niedrigere. Bei sorgfältigem Arbeiten geben aber alle 5 App. genügend übereinstimmende Resultate. (Journ. Franklin Inst. **177.** 571—72. Mai. U. S. Bureau of Standards.) MEYER.

L. W. Winkler, *Über die Bestimmung des Chlorions in natürlichen Wässern.* Die von TILLMANS u. HEUBLEIN (Chem.-Ztg. **37.** 901; C. **1913.** II. 992) gemachten Vorschläge wurden nachgeprüft. Es ergab sich, daß bei der Titration nach MOHR auch bei Anwendung reichlicher Mengen der als Indicator dienenden Kaliumchromatlsg. etwas mehr Silbernitratlsg. erforderlich ist, als eigentlich verbraucht werden sollte. Die Korrektionswerte sind aber in diesem Fall viel kleiner, als der Vf. früher bei Anwendung von 1 ccm 1%ig. Kaliumchromatlsg. gefunden hatte. Bei Anwendung einer größeren Menge des Indicators wird also das Resultat bedeutend verbessert. Dagegen konnte der Vf. nicht bestätigen, daß bei Anwendung von 1 ccm 10%ig. Kaliumchromatlsg. als Indicator bei sehr chlorarmen Wässern der Chlorgehalt nicht mehr bestimmt werden kann. Der Vf. erhielt auch bei den kleinsten Chlormengen richtige Resultate, wenn die entsprechende Korrektur angebracht wurde, und wenn die Titration erst als beendet betrachtet wurde, wenn die rötliche Färbung auch nach längerem Stehen nicht mehr verschwand. Eine durch graphische Interpolation für den praktischen Gebrauch hergestellte Tabelle ist dann gültig, wenn man mit einer Vergleichsfl. arbeitet, die Best. mit 100 ccm H_2O ausführt, als Indicator 1 ccm 10%ig. Kaliumchromatlsg. benutzt u. mit einer $AgNO_3$-Lsg. titriert, von welcher 1 ccm 1 mg Chlorion entspricht, und wenn man die Titration als beendet ansieht, wenn die rötliche Färbung auch nach 5 Minuten nicht mehr verschwindet. (Ztschr. f. anal. Ch. **53.** 359—62. 15/4. Budapest.) JUNG.

F. Gothe, *Beitrag zur colorimetrischen Eisenbestimmung im Wasser.* Das Verf. zur Best. des Fe in W., beruhend auf dem Oxydieren in salzsaurer Lsg. mit $KClO_4$ und colorimetrische Best. als Ferrirhodanid, ist von HEILIG (Inaug.-Diss. d. med. Fakultät, Heidelberg 1913) als fehlerhaft bezeichnet worden. Vf. weist nach, daß dieses Verf. richtige und mit dem Verf., bei der die Oxydation mit HNO_3 erfolgt, übereinstimmende Werte liefert. Es ist erforderlich, daß der Säure- und Rhodanzusatz in dem zu prüfenden W. derselbe ist wie in der Vergleichsfl. Die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ist bei dieser Best. von großer Bedeutung; je weitgehender

die SS. elektrolytisch gespalten sind, je stärker (HCl, HNO_3) sie also sind, um so mehr wird die wenig ionisierte Verb. $Fe(CNS)_3$ in Fe''' und CNS' gespalten; die volle Farbtiefe wird somit bei geringem Säuregehalt der Lsg. entfaltet. Umgekehrt hebt KCNS die elektrolytische Dissoziation des $Fe(CNS)_3$ auf. Die Empfindlichkeit der Rk. läßt sich bei Ggw. von wenig S. und erheblichem Überschuß an KCNS derart steigern, daß noch 0,02 g Fe in 1 l W. nachgewiesen werden können. Vf. empfiehlt, das Verf. wie folgt auszuführen: 100 ccm des W. werden nach Zusatz von 1 ccm eisenfreier HCl (D. 1,125) und einigen Körnchen $KClO_4$ zur Trockne verdampft. Das gebildete $FeCl_3$ wird nach Zusatz von 1 ccm HCl (D. 1,125) in destilliertem W. aufgenommen, ohne die swl. Salze der Erdalkalien ($CaSO_4$) und die organische Substanz aufzuwirbeln, und auf 95 ccm aufgefüllt. Zur colorimetrischen Best. verwendet man entweder die ganze Lsg. oder einen bestimmten Teil davon; in letzterem Falle muß die S. stets auf 1 ccm — eine gleiche Menge S. enthält auch die Vergleichsfl. — ergänzt werden. Die zu untersuchende Lsg. und die Vergleichsfl. erhalten einen Zusatz von je 5 ccm KCNS-Lsg. (10 g in 100 ccm). Ist in dem W. sehr viel organische Substanz vorhanden, so muß diese erst durch Glühen zerstört werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 676—83. 1/5. [14/2.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

H. Fonzes-Diacon und **Fabre**, *Über den Nachweis des Bors in den Mineralwässern.* Mit Hilfe der colorimetrischen Methode von BERTRAND und AGULHON konnten Vff. in einer Reihe von Mineralwässern aus der Gruppe der Vichy- und Royalwässer Bor in Mengen von Spuren bis $^7/_{100}$ mg pro l nachweisen. Der Borgehalt der 4 Quellen von Vichy steigt mit der Temp. der Wässer von $^3/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ mg pro l. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1541—42. [25/5.*].) DÜSTERBEHN.

Otto Mayer, *Zur Ermittlung des Eisens in natürlichen Wässern.* Wässer aus moorigem Untergrunde enthalten das Fe ganz oder teilweise an Humussäuren gebunden. Man dampft eine entsprechende Menge des W. zur Trockne, erhitzt den Rückstand, raucht ihn mit Bromsalzsäure, nötigenfalls unter Zusatz von $KClO_3$, ab und bestimmt das Gesamt-Fe auf colorimetrischem Wege. Größere Eisenmengen ermittelt man nach vorausgegangener Reduktion in schwefelsaurer Lsg. in bekannter Weise durch $KMnO_4$. Man bestimmt ferner nach dem vom Vf. kürzlich (Chem.-Ztg. **36**. 552; C. **1912**. II. 150) angegebenen Verf. II die in 100 ccm W. enthaltene Menge an anorganischem Fe. Die Differenz zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden liefert die Menge des an Humussäuren gebundenen Fe. Das nach II gefundene Fe läßt sich noch auf die l. c. angegebene Weise in Ferri- und Ferroverb. unterscheiden. (Pharmaz. Ztg. **59**. 422. 27/5.) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier und **J. Huber**, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Tellurs.* Nach Ansicht der Vff. ist das LENHER-HOMBERGERsche Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 387; C. **1908**. I. 1573) das brauchbarste zur gewichtsanalytischen Best. des *Tellurs.* Es wird zum Beweis hierfür eine Reihe von Analysenresultaten mitgeteilt. Im Anschluß an die Arbeit macht A. GUTBIER darauf aufmerksam, daß ROSENHEIM u. WEINHEBER (Ztschr. f. anorg. Ch. **69**. 266; C. **1911**. I. 924) irrtümlich behaupten, GUTBIER habe mit Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalzen in schwach alkalischer Lsg. reduziert. Bei Ggw. von Alkali zu arbeiten, ist vom Vf. nicht vorgeschrieben worden. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 430—33. 10/5. Lab. f. Elektrochemie u. techn. Chem. Techn. Hochschule. Stuttgart.) JUNG.

R. F. Tarbell, *Die Bestimmung von Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure.* Die jodometrische Methode braucht nachstehende Reagenzien: 1. Reines Gasolin,

hergestellt durch Schütteln von rohem Gasolin mit konz. H_2SO_4, waschen mit NaOH und W., darauf absitzen lassen. — 2. Zinnchlorürlösung. Auflösen von 25 g Sn in As-freier HCl, abdampfen zur Trockne und l. zu 500 ccm in W. — 3. As-freie HCl. Konz. HCl wird auf D. 1,10 verd., zugeben von wenig $CuSO_4$ oder $HgCl_2$ und fällen mit H_2S. 5 Tage absitzen lassen, filtrieren und destillieren. — 4. Alkalische Na-Arsenitlösung. Lsg. von 0,2640 g As_2O_3 u. 1 g Na_2CO_3 in 100 ccm h. W., abkühlen, zugeben von 1 g $NaHCO_3$ und auffüllen auf 1 l. — 5. Jodlösung durch Auflösen von 0,6773 g Jod u. 1,2 g KJ zu 1 l. Eine zweite Jodlsg. wird hergestellt durch Lsg. von 0,6773 g Jod in 1 l reinem Gasolin. — Die Best. wird ausgeführt in einem mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossenen 500 ccm-Kolben. Durch die eine Bohrung geht ein 125 ccm-Scheidetrichter, durch die zweite das Ansatzrohr einer KJELDAHLschen Vorlage, die ihrerseits mit einem KOENINCKschen Kaliapp. in Verb. steht, und letztere mit einem MEYERschen Kugelrohr. In den Kaliapp. gibt man Pb-Acetatlsg., in die anderen Vorlagen eine Mischung von 20 ccm Jod in Gasolin, 80 ccm Gasolin u. 20 ccm W., in den Zersetzungskolben 35 g As-freies Zink u. verschließt alle Dichtungen. 25 g der zu untersuchenden S. (bei HCl auf D. 1,10, bei H_2SO_4 auf D. 1,40 verd.) läßt man durch den Scheidetrichter in den Kolben laufen, gibt 1 ccm $SnCl_2$-Lsg. nach und spült mit W. nach. 2 Stdn. unter Erwärmen auf dem Wasserbade stehen lassen, zugeben von 20 ccm H_2SO_4 (D. 1,40) u. 1 Stde. erwärmen, überführen des Inhalts der Absorptionsflaschen in einen 500 ccm-Scheidetrichter unter Nachspülen mit W., zugeben von 20 ccm Na-Arsenitlsg., bis zur Farblosigkeit schütteln, absitzen lassen, wss. Fl. in weißer Schale mit Jodlsg. titrieren, Indicator Stärke. 1 ccm Jodlsg. = 0,00005 g As. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 400—1. Mai. [22/1.] Kansas City, Kansas. National Zinc Co.) GRIMME.

J. C. Hostetter, *Eine Methode zur Bestimmung von Magnesium in Calciumsalzen.* Die Methode des Vfs., hauptsächlich geeignet zur Best. kleiner Mengen Mg neben viel Ca, basiert auf der Anreicherung des Mg unter gleichzeitiger Verringerung des Ca. 10 g des zu untersuchenden Ca-Salzes werden auf 100 ccm gel., die eventuell zugesetzte S. wird nach Vertreiben von CO_2, SO_2 etc. durch Kochen mit NaOH neutralisiert. Durch Zusatz von CaO, gewonnen durch Glühen von 0,3 bis 0,5 g $CaCO_3$, wird Mg als MgO in der Siedehitze gefällt, der Nd., der nicht ausgewaschen zu werden braucht, wird in verd. HCl gel. u. Ca als Oxalat gefällt. Im Filtrat bestimmt man MgO in gewohnter Weise als Ammoniummagnesiumphosphat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 392—96. Mai 1914. [11/9. 1913.] Washington. Geophysikal. Lab. d. CARNEGIE Inst.) GRIMME.

M. Wunder und P. Wenger, *Über eine Trennung von Beryllium und Uranium.* Bei Anwendung der *Wasserstoffsuperoxydmethode* lassen sich *Beryllium* u. *Uranium* quantitativ trennen. In eine Platinschale bringt man die Lsg. der Chloride oder Nitrate, setzt die Schale auf das Wasserbad, fügt etwa 10 ccm einer 3%ig. H_2O_2-Lsg. zu, wartet, bis sich der gelbe Uranniederschlag abgesetzt hat, filtriert durch ein DREVERHOFFsches Doppelbarytfilter, wäscht mit verd. H_2O_2-Lsg. oder verd. Ammoniumnitratlsg. u. glüht im Pt-Tiegel. Man wägt als Uranoxyduloxyd, U_3O_8. Aus dem Filtrat verjagt man durch Kochen den überschüssigen O und fällt das Berylliumhydrat mittels Ammoniaks, filtriert, wäscht, glüht und wägt als Beryllerde, BeO. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 371—74. 15/4. Lab. f. anal. Chem. Univ. Genf.) JUNG.

G. van Pelt, *Über die Methoden zur Bestimmung und Trennung von Eisen, Aluminium, Chrom, Zink und Mangan.* Der Grad der *Hydrolyse* von $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_2$ und $ZnCl_2$ wurde durch Best. der Verseifungsgeschwindigkeit von

Diazoessigester berechnet (vgl. FRAENCKEL, Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 202; C. **1907**. II. 1688.) $AlCl_3$ (Konz. 0,023% und 25,8°); K = 0,1941; für $N \cdot 10^{-3}$ K = 0,373. — $FeCl_3$ (Konz. 0,024% und 26°) K = 0,1473; für $N \cdot 10^{-3}$ K = 0,0390. — $CrCl_3$ (Konz. 0,018% und 25,9°) K = 0,0591; für $N \cdot 10^{-3}$ K = 0,0174; (Konz. 0,009% und 25,9°) K = 0,0336; für $N \cdot 10^{-3}$ K = 0,0197. — $MnCl_2$ K (für $N \cdot 10^{-3}$) = 0,0050 und 0,0048. — $ZnCl_2$ K = 0. — HCl K (für $N \cdot 10^{-3}$) = 0;0470. — Die Trennungsmethoden, welche auf der Hydrolyse dieser Salze basieren, sind nicht exakt. Die bekannten Methoden wurden nachgeprüft; es zeigte sich, daß nach diesen Methoden Mn und Cr nicht quantitativ bestimmt werden können. — Trennung des *Cr* von *Mn*. Die Methode von JANNASCH (Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse) liefert keine befriedigenden Resultate. Die Methode von DITTRICH und HASSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1929; C. **1903**. II. 220) versagt bei den Chloriden. Der Vf. schlägt deshalb folgende Arbeitsweise vor: Zu der Lsg. von $CrCl_3$ u. $MnCl_2$ in 300—400 ccm W. gibt man 2 g kryst. Ammoniumpersulfat u. einige Tropfen konz. HNO_3 und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Gelbfärbung. Die erkaltete Lsg. wird in 75 ccm NH_3 und 75 ccm H_2O_2 gegossen unter Rühren. Nach $^1/_2$stdg. Erwärmen wird dekantiert, mit NH_3-haltigem W. nachgewaschen u. filtriert. Die Waschwässer enthalten das Cr als Chromat. Sie werden nach Ansäuern mit HCl bis auf 1 ccm eingedampft u. darauf mit H_2O_2 versetzt. Das gebildete $CrCl_3$ wird in der Hitze mit NH_3 gefällt etc.

Trennung des *Zn* vom *Mn*. Die Lsg. der Mn- und Zn-Salze in 50 ccm wird unter Schütteln in eine Mischung von 50 ccm NH_3, 25 ccm NH_4Cl von 10% und 100 ccm H_2O_2 gegossen. Zu dieser Mischung gibt man allmählich 50 ccm konz. H_2O_2 und erwärmt ca. $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade. Nach einstündigem Stehen wird der Mn-Nd. mit warmem, NH_3-haltigem W. dekantiert und zuletzt filtriert. Aus dem Filtrat wird das Zn mit Na_2CO_3 abgeschieden.

Trennung von Mn, Cr und Zn. Die Lsg. der Salze in 200—300 ccm wird mit 1 ccm konz. HNO_3 versetzt. Nach Zugabe von 2 g NH_4-Persulfat und Erwärmen bis zur Gelbfärbung läßt man erkalten; die Lsg. wird in 50 ccm NH_4Cl + 75 ccm NH_3 + 75 ccm H_2O_2 gegossen und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Abscheidung des Mn erwärmt. Darauf wird dekantiert, filtriert etc. (wie oben). Das Filtrat wird mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzt, zur Trockne verdampft, mit W. aufgenommen, 20 ccm NH_4Cl zugesetzt und das Cr in der Siedehitze mit NH_3 gefällt. Im Filtrat wird Zn mit Na_2CO_3 in der Hitze gefällt. — *Trennung des Fe vom Cr.* Auch hier versagt die Methode JANNASCH. Die Trennung wird, ähnlich wie bei Cr/Mn, nach Ansäuern mit HNO_3, durch Einwirken von Persulfat, wobei das Cr in die Chromatform übergeführt wird, und Fällen des Fe mit NH_3 bewirkt. Auch die *Trennung des Cr vom Al* gelingt auf diese Weise.

Trennung von Fe, Al, Cr, Mn und Zn. Die Lsg. der Salze in 200—300 ccm wird mit HNO_3 angesäuert, mit 2 g krystallisiertem NH_4-Persulfat versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Cr erwärmt. Die erkaltete Lsg. wird in 25 ccm NH_4Cl + 75 ccm konz. H_2O_2 + Überschuß von NH_3 gegossen. Man erwärmt bis zur vollständigen Abscheidung von $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ und $Mn(OH)_2$. Der Nd. wird mit verd. NH_3 dekantiert und filtriert. Die Hydroxyde werden im Platintiegel mit 3 g Na_2CO_3 und 3 g KNO_3 bis zum ruhigen Schmelzen geglüht. Die Operation wird dann mit je 2 g Na_2CO_3 und KNO_3 wiederholt. Die Schmelze wird mit W. aufgenommen. Das Aluminat und Manganat wird gel., das unl. Eisenoxyd wird abfiltriert. Die dem Pt anhaftenden Fe-Spuren werden mit HCl gel. und mit NH_3 gefällt. Durch Ansäuern und Zugabe von wenig H_2O_2 wird das Manganat in Mangano übergeführt. Die Lsg. wird mit NaOH stark alkal. gemacht und das Mn mit H_2O_2 gefällt. Im angesäuerten Filtrat wird Al mit NH_3 gefällt. Das Filtrat von der ersten Fällung enthält das Cr u. das Zn. Die saure Lsg. wird verdampft,

mit H_2O_2 versetzt und mit W. und NH_4Cl aufgenommen. Das Cr wird mit NH_3 gefällt; in dem Filtrat wird das Zn mit Na_2CO_3 gefällt. (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 101—27. April. 138—43. Mai.) SCHÖNFELD.

Jaroslav Milbauer und **Bohumir Pivnička**, *Chemisch-analytische Untersuchungen über die höheren Bleioxyde.* Bei der *Jodometrie der höheren Bleioxyde* wirkt am störendsten die Zeitdauer der Titrierung, d. h. je langsamer das ausgeschiedene Jod titriert wird, desto niedriger sind die Resultate. Erhöhung der Temp. ist von Nachteil, erhöhte Acidität dagegen vorteilhaft. Unterss. über den Einfluß verschiedener SS. ergeben, daß sich außer Milchsäure die Essigsäure am besten bewährt. Zum Zurückhalten von Blei in der Lsg. eignet sich Natriumacetat am besten. Befriedigende Resultate werden erzielt, wenn man sich eine Lsg. aus 5 g Natriumacetat, 0,5 g KJ, 100 ccm W. und 5 ccm Eisessig darstellt, möglichst tief abkühlt, dann eine abgewogene Menge des höheren Bleioxyds zusetzt u. das ausgeschiedene Jod unter energischem Umschütteln mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfat titriert. Ferner wurde die *Titerveränderung* der *Thiosulfatlsg.* verfolgt und festgestellt, daß die Wirklichkeit mit den Literaturangaben nicht im Einklang steht: der Titer wird immer kleiner. Die Ursache liegt in dem Verschwinden des aktiven Körpers — $Na_2S_2O_3$, bezw. S_2O_3'' — und in der B. anderer mit Jod nicht reagierender Substanzen. Unter Einw. von CO_2 wird Thiosulfat zers., es wird vorübergehend schweflige S. gebildet, letztere wird durch den Luftsauerstoff zu H_2SO_4 oder schwefelsaurem Salz oxydiert, am Boden des Gefäßes scheidet sich Schwefel ab. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 345—58. 15/4. Lab. f. anorg. Technologie. K. K. böhm. techn. Hochschule. Prag.) JUNG.

Alfred Alder und **M. F. Coolbaugh**, *Eine volumetrische Bleibestimmungsmethode.* Die Methode der Vff. beruht auf der Fällung des Pb als $PbSO_4$, auflösen den Nd. in NaOH und abermalige Fällung in Ggw. von HNO_3 mit KJ. Lösen in verd. HCl und titrieren in Ggw. von 5 ccm Chlf. mit Rhodanammoniumlsg., bis das Chlf. eine schwache, aber deutliche Violettfärbung zeigt. Bei der Analyse von Erzen werden 0,5—1 g mit HNO_3 unter Zusatz von wenig HCl behandelt, nach Zugabe von 5 ccm H_2SO_4 so weit abgedampft, daß beim Verdünnen auf 100 ccm nicht mehr als 2—3% freie H_2SO_4 vorhanden sind. Lsg. zum Sieden erhitzen, 10 bis 15 ccm A. zugeben, abkühlen, Nd. mit verd., alkoh. H_2SO_4 und schließlich mit A. auswaschen. $PbSO_4$ in 10—15 ccm 10%ig. NaOH gel., versetzen mit genügender Menge KJ-Lsg. und in der Hitze in Ggw. von Phenolphthalein tropfenweise HNO_3 (D. 1,2) bis zur Neutralisation zugeben, 15—30 Tropfen Überschuß zufügen, einmal aufkochen, abkühlen lassen, mit 15—20 ccm A. versetzen und wiederum abkühlen. Nd. mit verd. A. (1 A. + 3 W.) jodatfrei waschen, samt Filter in einem 250 ccm-Kolben mit Glasstopfen mit 40—50 ccm verd. HCl (1 konz. HCl + 2,5 W.) bis zur Lsg. schütteln, nach Zusatz von 3—5 ccm Chlf. mit Rhodanammoniumlsg. bis zur blauen Färbung des Chlf. titrieren unter kräftigem Schütteln. Ist viel Pb vorhanden, empfiehlt es sich, gegen Ende der Titration nochmals 10—15 ccm k. HCl (D. 1,1) zuzugeben. An zahlreichen Beispielen wird die Brauchbarkeit der Methode gezeigt. (Journ. of Ind. and Engin Chem. **6**. 398—400. Mai. [16/2.] Rapid City, South Dakota State School of Mines.) GRIMME.

Edwin Eegriwe, *Über die Empfindlichkeit einiger Bleireagenzien.* Eine Reihe von unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführten Prüfungen der Grenzen einiger *Bleirkk.* sind in Tabellen zusammengestellt, aus denen die Empfindlichkeit der betreffenden Reagenzien ersichtlich ist. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 420—26. 10/5. Chem. Lab. des Polytechn. Inst. Riga.) JUNG.

Wilhelm Beckers, *Über die Bestimmung des Quecksilbers in Ungt. cinereum.* Nach Ansicht des Vfs. genügt die von JAENICKE (S. 84) vorgeschlagene Methode den Anforderungen, die an eine Hg-Best. gestellt werden können, nicht. Vorzuziehen ist die Modifikation der Methode von SCHUMACHER-JUNG oder das Verf. von E. RUPP. Bei letzterem ist darauf zu achten, daß stets chlorfreie rohe HNO_3 benutzt und von der Indicatorflüssigkeit die fünffache Menge angewandt wird. (Pharmaz. Ztg. **59**. 422. 27/5. Köln a. Rh. Hofapotheke.) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier und **G. L. Weise**, *Zur Abscheidung und Bestimmung der Wolframsäure. Eine neue Verwendung von Nitron.* Es wird ein Verf. zur Abscheidung von *Wolframsäure* aus ihren Lsgg. durch *Nitron* beschrieben. Vermischt man eine mit W. von gewöhnlicher Temp. hergestellte, mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von Alkaliwolframat bei Siedehitze mit Nitronacetat, so scheidet sich ein dicker, weißlicher Nd. aus, Nitronwolframat ist eine dicke, weiße M., die sich im trockenen Zustand gelblich färbt. Diese Färbung rührt wahrscheinlich von der in der Laboratoriumsluft enthaltenen geringen Menge Ammoniak her. Das Prod. ist in W., verd. Essigsäure, A. usw. außerordentlich wl. und wird durch diese Lösungsmittel zers. Kocht man das Reaktionsgemisch nach Zusatz der Nitronlsg., wenn auch nur kurze Zeit, so wird die über dem Nd. stehende Lsg. trübe, kühlt man aber nach dem einmaligen Aufsieden ab, so ist die über dem Nd. stehende Fl. klar. Nitronwolframat kann als solches nicht zur Wägung gebracht werden, weil es sich beim Trocknen zers., dagegen läßt es sich an der Luft verbrennen u. als Wolframtrioxyd wägen. Nitronwolframat ist gegen Eiswasser etwas empfindlich, benutzt man zum Auswaschen indessen nicht mehr als 25 ccm Eiswasser, so erhält man befriedigende Resultate. Besser ist zum Auswaschen eine 0,4%ig. Lsg. von Nitronacetat. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 426—30. 10/5. Lab. f. Elektrochemie u. Techn. Chemie. Techn. Hochschule Stuttgart.) JUNG.

Erik Hägglund, *Über eine Methode zur quantitativen Trennung von Acetaldehyd und Aceton.* Durch alkal. Silberlsg. wird *Acetaldehyd* quantitativ oxydiert, ohne daß *Aceton* davon beeinflußt wird. Verss. haben ergeben, daß Acetaldehyd bei dieser Bestimmungsmethode nicht in größerer Konzentration als 2% vorhanden sein darf. Soll der Acetongehalt gleichzeitig ermittelt werden, so kann nur die Methode verwendet werden, welche auf der Additionsrk. mit saurem Sulfit beruht. Die Best. von Acetaldehyd mit Silberlösung ist auch in Ggw. von A. brauchbar. Enthält der Acetaldehyd Paraldehyd, so wird letzterer nicht bestimmt, wenn er nicht vorher in Acetaldehyd übergeführt worden ist. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 433 bis 439. 10/5. Lab. d. Sulfitfabr. Bergvik. Schweden.) JUNG.

Valentin Hottenroth, *Bestimmungsmethode für Ameisensäure. Ameisensäure* gibt an *Säureanhydride*, *Säurechloride* und analoge Verbb. 1 Mol. H_2O ab unter B. der entsprechenden S. und Entw. von CO, bezw. Halogenwasserstoff. Diese Rk. verläuft bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam, wird jedoch lebhaft beim Erwärmen oder bei Ggw. einer Kontaktsubstanz. Die Rk. eignete sich als Vorlesungsvers., um die Wrkg. von H_2SO_4 als Kontaktsubstanz zu demonstrieren, u. läßt sich in vielen Fällen zum Nachweis geringer Mengen der reagierenden Verbb., besonders der Ameisensäure verwenden, sowie zur quantitativen Best. derselben durch volumetrische Ermittlung der CO-Menge. (Chem.-Ztg. **38**. 598. 9/5.) JUNG.

Rasik Lal Datta, *Semicarbazidbestimmung mittels Einwirkung von Halogenen, bezw. Halogenoxysäuren. Semicarbazidhydrochlorid* wird durch Natriumhypochlorit

und Natriumhypobromit unter quantitativer B. des N zersetzt. Kaliumchlorat + HCl zersetzt Semicarbazidhydrochlorid bei Ggw. von konz. HCl nach der Gleichung:

$$CO<^{NHNH_2}_{NH_2} + O_2 = CO_2 + NH_3 + N_2 + H_2O.$$

Vor dem Auswaschen des Gasgemisches mit Alkali ist das Chlor zu entfernen. Die gebildete Stickstoffmenge beträgt $^2/_3$ der theoretischen. Kaliumbromat mit wenig HCl und Kaliumjodat wirken energischer zersetzend auf Semicarbazidhydrochlorid ein, es wird $^3/_4$ des gesamten N als N gebildet, die gleiche Einw. ruft Bromwasser hervor. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1014—17. Mai. [12/3.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

Erich Müller und **Friedrich Seidel**, *Maßanalytische Bestimmung der Ferricyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Ferri- und Cyanion.* Der störende Einfluß von $Fe^{\cdots}$ bei der jodometrischen Best. der *Ferricyanide* wird durch die Ggw. von *Fluorkalium* ausgeschaltet. Die auf Ferricyanid zu untersuchende $Fe^{\cdots}$-haltige Lsg. muß zuerst mit Fluorkalium u. danach mit KJ u. Zinksulfat versetzt werden, da eine mit überschüssigem Fluorkalium versetzte Ferrisalzlsg. aus Jodkalium kein Jod in Freiheit setzt, während in einer mit KJ versetzten Ferrisalzlsg. durch überschüssiges Fluorkalium das ausgeschiedene Jod nicht vollständig verschwindet. Die Best. der Ferricyanwasserstoffsäure gibt in jedem Fall falsche Resultate, wenn gleichzeitig *Blausäure* gegenwärtig ist. In diesem Fall muß die Ferricyanidlsg. mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt und die Blausäure bei 50° durch einen CO_2-Strom ausgetrieben werden. Liegt eine Ferrisalz Cyanid enthaltende Ferricyanidlsg. vor, so treibt man die Blausäure nach vorherigem Zusatz von Fluorkalium aus, da sich ohne diesen Zusatz Berlinergrün bildet. Die Best. des nicht als Komplex vorhandenen Eisens in einer Ferri-Ferricyanidlsg. muß durch Ermittlung des Gesamteisens nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 erfolgen. Von dem Gesamteisengehalt zieht man den Ferricyanidgehalt ab. (Ztschr. anal. Ch. **53**. 416—20. 10/5. Inst. f. Elektrochem. u. physik. Chem. Dresden.) JUNG.

Kühl, *Über den Nachweis von Pikrinsäure.* Nach den Beobachtungen des Vfs. eignet sich die Methode der Vereinbarungen (Heft II, Ausgabe 1899) nicht zum Nachweis kleiner Pikrinsäuremengen. Das Gleiche gilt von der Pikraminsäurerk. Dagegen läßt sich der Pikrinsäurenachweis auch in Ggw. von Zucker sehr scharf mit Hilfe der Pikrocyamin- oder Isopurpursäurerk. führen. Man gibt zu der auf etwa 60° erwärmten, 1%ig. KCN-Lsg. die pikrinsäurehaltige Lsg., mischt und beobachtet nach etwa 1 Min. unter Benutzung eines weißen Untergrundes die Färbung. Die Rk. gestattet noch, 0,00001 g Pikrinsäure mit hinreichender Sicherheit zu erkennen. (Pharm. Zentralhalle **55**. 523—24. 4/6.) DÜSTERBEHN.

A. W. van der Haar, *Eine Benzoylbestimmungsmethode in Benzoylverbindungen.* 500 mg der Benzoylverb. werden mit überschüssiger, alkoh. KOH oder NaOH verseift. Nach Verjagen des A. wird die M. mit wenig W. in einen Scheidetrichter übergeführt und mit H_3PO_4 stark angesäuert. Darauf wird mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Verdunsten des Ä. bei ±40° wird die *Benzoesäure* bei 115—120° sublimiert. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich die Benzoesäuremenge. (Chemisch Weekblad **11**. 460—63. 23/5. Utrecht.) SCHÖNFELD.

F. J. Bates und **F. P. Phelps**, *Bericht über den Einfluß atmosphärischer Bedingungen auf die Zuckerprüfung.* Auf die Verdampfung roher Zuckerlsgg. während des Filtrierens wurde eine vereinfachte Form der MARVINschen Verdampfungs-

gleichung angewendet. Die Formel $Q = C\,(P_a - P_b)\,T$ gibt die Beobachtungen recht gut wieder, und es bedeutet Q die auf Verdampfung während der Zeit T zurückzuführende Änderung, P_b den Dampfdruck der Zuckerlsg. und P_a den Sättigungsdruck in der Luft bei der Temp. des Taupunktes. Die Konstante wurde für verschiedene Bedingungen bestimmt, und zwar polarimetrisch oder durch Wägung. Bei langsamem Filtrieren spielt das Verdampfen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Man kann diesen Fehler durch Bedecken des Trichters beseitigen oder durch Anwendung der Formel $Q = 0{,}0006\,(P_a - P_b)\,T$. (Journ. Franklin Inst. **177.** 572—73. Mai. U. S. Bureau of Standards.) MEYER.

R. Woy, *Tabelle zur Bestimmung der Dichte von Melasse.* Im Handel mit Melasse wird für die Melasse eine Mindestdichte von 76° Brix = 40,3 alten Graden Baumé verlangt und für die Best. der D. das Verf. der halben Verdünnung, das bei der Steuerabfertigung der Melasse von jeher übliche Verf., vorgeschrieben; zu benutzen ist die neue amtliche Tabelle der Kaiserlichen Normaleichungskommission. (Vgl. auch das „Futtermittelbuch", herausgegeben vom Verein Deutscher Großhändler in Dünge- u. Kraftfuttermitteln.) Zur Vermeidung der erforderlichen Umrechnungen gibt Vf. eine Tabelle, die unter Zugrundelegung der DOMKEschen Tabelle (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **62.** 302) ausgearbeitet wurde. Zur Best. der D. wägt Vf. in einem Becherglase von etwa 120 ccm Inhalt 50—52 g Melasse genau ab, gibt 50 ccm h. W. zu und löst durch Umrühren mit einem mitgewogenem Glasstabe. Nach dem Abkühlen wird die Wassermenge genau auf das Gewicht der Melasse gebracht, durchgerührt und die D. im Pyknometer bei 20° bestimmt. Aus der Tabelle des Vfs. sind die der scheinbaren $D.^{20}_{20}$ entsprechenden Grade Brix u. alten Grade Baumé unmittelbar zu entnehmen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20.** 167—69. 15/5. [11/4.] Breslau.) RÜHLE.

Harry Mc Cormack, *Mahlen von Weizen und Wertbestimmung von Mehl.* Ein zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse gleichzeitiger Weizen- und Mehlunters. der gleichen Partien an verschiedenen Untersuchungsämtern. Die stark differierenden Gutachten machen es dringend notwendig, die Analysenmethoden einheitlich festzulegen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 423—28. Mai 1914. [8/9.* 1913.] Chicago. Lab. d. ARMOUR-Inst. f. Technologie.) GRIMME.

L. Reutter, *Analyse von stabiliertem Kakao.* Unter *Stabilierung* versteht Vf. die Verhinderung der Fermentation des frisch geernteten Kakaos. Die üblichen Fermentierungsverff. haben nur den Zweck, die äußere fleischige Fruchthülle durch die Einw. der in ihr vorkommenden Fermente so in ihrem Zusammenhange zu lockern, daß sie sich leicht von dem eigentlichen Samen trennen läßt. Die Fermentierung ist natürlich auch von recht tiefgehender Wrkg. auf die Zus. des Samens, deshalb wird sie neuerdings durch die Stabilierung ersetzt, d. h. durch Behandlung mit 1%ig. Sodalsg. (10 Min. bei 45°). Der Erfolg ist der gleiche wie bei der Fermentierung. Zweckmäßig folgt auf die Stabilierung eine Sterilisation der vom Fruchtfleisch befreiten Samen. So aufbereiteter Kakao ist unbegrenzt haltbar, enthält keinen präformierten Zucker, sondern letzterer entsteht erst bei der Hydrolyse neben Theobromin und Gerbstoff. Das Theobromin befindet sich nicht in freiem Zustande, sondern gebunden an andere Verbb. Fermente führen den stabilierten Kakao, der noch den bläulichen Bruch der frischen Ware hat, in die bräunliche, gebrauchsfähige Ware über. Kaffein ließ sich im Kakao nicht nachweisen, äth. Öl ist naturell nur in Spuren vorhanden. — *Chem. Unters. der Verb. Theobromin + Kakaorot.* Zur näheren Erforschung der Bindung des Theobromins im Kakao wurde stabilierter, sterilisierter Kakao nach dem Pulvern ent-

fettet und mit wss. Methylalkohol extrahiert. Aus der Lsg. erhält man beim Abdampfen einen rotvioletten, festen Körper, durchsetzt mit mkr. kleinen, weißen, rechteckigen Krystallen, F. 184—185°, l. in W. farblos, mit neutraler Rk., die Lsg. bräunt sich beim Stehen an der Luft, enthält keinen Zucker. Die Verb., für die Vf. den Namen *Cacaorin* vorschlägt, entspricht der Zus. $C_{10}H_{20}O_6N_8$. Durch Hydrolyse oder durch fermentative Einw. frischer Kakaopulpa wird *Theobromin* abgespalten. Außer Cacaorin wurde aus der wss. methylalkoh. Lsg. *Kakaorot* in violettroten Blättchen isoliert. Geruchlos, wird an der Luft durch Oxydation bräunlich. L. in W., Methylalkohol, verd. A., verd. Alkalien unter Gelbbraunfärbung, verd. SS. unter lebhafter Rotfärbung. Bei der Hydrolyse entsteht unter CO_2-Entw. und Abscheiden eines bräunlichen Nd. ein *rechtsdrehender Zucker*, beim Schmelzen mit KOH entsteht eine weiße M., die teilweise in w. W., teilweise in angesäuertem W. l. ist. Die Lsg. in w. W. gibt mit zahlreichen Fällungsreagenzien charakteristische Ndd. (mit $FeCl_3$ gelbbraun, Ammoniummolybdat bräunlich, Pb-Acetat weiß usw.), reduziert weder $KMnO_4$ noch FEHLINGsche Lsg. und gibt mit Kalkwasser keinen Nd., der in angesäuertem W. l. Anteil reduziert $KMnO_4$ u. FEHLINGsche Lsg. Die Bruttoformel des *Kakaorots* ist $C_{40}H_{60}NO_{27}$. — Die bei der Hydrolyse sich unl. abscheidenden braunen Flocken, von Vf. *Kakaobraun* genannt entsprechen der Zus. $C_{76}H_{78}NO_{34}$. — Die physiologische Prüfung des in wss. Methylalkohol l. Anteiles des stabilierten Kakaos ergab eine kymographische Kurve ähnlich der des Kaffeins, diuretische Wrkgg. konnten nicht konstatiert werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 308—12. 21/5.; 322—25. 28/5. 335—39. 4/6. 1914. Freiburg, Schweiz. [28/8.* 1913.].) GRIMME.

L. Vandam, *Nachweis von Verfälschungen von Milch durch Abrahmung.* Als neue Konstante in der Milchunters. benutzt Vf. den Wert $\frac{c}{g}$, wobei c = % Casein und g = % Fett. Zu seiner Best. werden 20 ccm Milch mit 80 ccm W. u. 1 ccm Essigsäure (1 : 10) auf 40° erwärmt und 2 Stdn. stehen gelassen. Auf gewogenem Filter Nd. sammeln u. Filtrat auf 250 ccm auswaschen. Filter + Nd. werden bei 97—98° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gewicht — Filter = Unlösliches (I). Es besteht aus Casein + Fett. Der Fettgehalt wird nach RÖSE-GOTTLIEB bestimmt: $I - g = c$. An großen Analysenreihen stellte Vf. fest, daß obiges Verhältnis $c : g$ bei Milch mit über 4% Fett im Mittel 0,63, bei Milch mit 3—4% Fett 0,73, bei Milch mit 2—3% Fett 0,84% beträgt. Zusatz von W. vergrößert das Verhältnis. Hierfür gibt Vf. zahlreiche Beispiele, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. Aber auch anormale Milch gibt bedeutend höhere Werte. (Ann. des Falsifications **7**. 187—95. April. Brüssel. Zentralnahrungsmittel-Lab.) GRIMME.

L. Lematte, *Bestimmung der Monoaminosäuren im Blut.* Das früher zur Aminosäurenbest. im Harn beschriebene Verf. (vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. **20**. 577; C. **1914**. I. 500) wird in folgender Weise für die *Best. von Aminosäuren im Blut* abgeändert. Das durch Aderlaß entnommene Blut (A) wird mit dem gleichen Volumen einer 30%ig. Lsg. von Phosphorwolframsäure und mit $^1/_{25}$ des Volumens konz. H_2SO_4 versetzt und mit W. auf 50 ccm verd. Man filtriert, fügt etwas Phenolphthalein zu und titriert mit NaOH bis zur alkal. Rk. Den Überschuß an Phosphorwolframsäure fällt man mit $\frac{A}{2,25}$ ccm einer 25%ig. $CaCl_2$ und gibt $\frac{3A}{5}$ ccm 30%ig. K-Oxalat zu. Das so von Sn und Phosphorwolframsäure befreite Filtrat wird neutralisiert und nach RONCHÈSE formoltitriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1379—81. [11/5.*].) GUGGENHEIM.

Howard T. Graber, *Beobachtungen über die Wertbestimmung von Verdauungsfermenten.* Bei der *Wertbestimmung von Pankreatin* sind vor allem auf folgende Punkte Rücksicht zu nehmen: Es soll stets die gleiche Stärkesorte gewonnen werden, sie soll neutral sein, die Resultate müssen auf einen einheitlichen Wassergehalt der Teststärke umgerechnet werden, u. schließlich muß die als Reagens verwandte Jodlsg. stets die gleiche Temp. haben, da die Rk. in der Wärme schwächer ausfällt als in der Kälte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 402—3. Mai 1914. [25/3.* 1913.] Detroit. Digestive Ferments Co.) GRIMME.

M. Raffo und G. Adanti, *Beitrag zur Kenntnis einiger Pflanzenöle.* Die Vff. haben festgestellt, daß mit Vorteil bei Viscositätsbestst. nicht mit den Ölen selbst, sondern mit deren fl. Fettsäuren gearbeitet wird. Die erhaltenen Unterschiede sind viel prägnanter, außerdem gestattet die Methode den Nachweis von Fremdölen. In einer Tabelle bringen die Vff. die so erhaltenen Werte für die wichtigsten Pflanzenöle, in einer zweiten wird an zahlreichen Beispielen gezeigt, daß die Viscosität je nach dem gemachten Zusatz steigt oder fällt. (Boll. Chim. Farm. 53. 33—36. 17/1. Bologna. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

A. A. Besson, *Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Seifen.* Bei der Best. des *Fettsäuregehaltes* in *Seifen* ist Schwefeläther dem Petroläther vorzuziehen, Anwendung des Sapometers ist günstiger als die Benutzung eines Scheidetrichters. Die Fettsäuren können unter Befolgung bestimmter Vorschriften stets als solche gewogen werden und brauchen auch bei Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren nicht in ihre Salze umgewandelt zu werden. Zur Fettsäurebest. werden von harten Seifen 10—15 g, von weichen 20—25 g in etwa 100 ccm W. gel., in das Sapometer gespült, in welchem sich 25 ccm 2-n. H_2SO_4 und etwas Methylorange befinden, nach dem Erkalten mit etwa 100 ccm Ä. und W. versetzt u. gemischt. Nachdem Schichtentrennung eingetreten ist, wird das Ä.-Vol. abgelesen. Man läßt nun zweimal einen aliquoten Teil der Ätherlsg. ab. In dem einen Teil wird der Ä. auf dem Wasserbade entfernt, der Kolbeninhalt gewogen, dann mit A. gel. und mit $^2/_{10}$-n. Lauge titriert. Der andere Teil wird direkt mit alkoh. Lauge titriert. Wird bei der zweiten Titration mehr Alkali verbraucht als bei der ersten, so ist eine entsprechende Korrektion anzubringen. Handelt es sich um Unters. gefüllter Seifen oder von Waschpulvern, so wird die Substanz vorher im Becherglas zersetzt und dann erst in das Sapometer filtriert. (Chem.-Ztg. 38. 645—47. 21/5. u. 686—87. 30/5. Basel.) JUNG.

L. Farcy, *Bestimmung von Eiern in Teigwaren.* Die Best. von Eiern in Teigwaren kann sowohl auf Grund des Eigelbes, wie des Eiweißes geführt werden. Bei einer Best. auf Grund des Eigelbes bestimmt man nach JUCKENACK im Ätherextrakt das Lecithin, welches auf Eigelb umgerechnet wird. Zur Best. auf Grund des Eiweißes wird angegeben, daß der wss. Auszug bei 30—35° mit $MgSO_4$ gesättigt werden soll, nach 12 Stdn. wird filtriert und das Filtrat mit konz. HNO_3 versetzt. Aus der Stärke der eintretenden Trübung soll man den Eiweißgehalt berechnen. Die erhaltenen Werte können jedoch nur als annähernd bezeichnet werden. Verss. des Vfs., die Best. genauer zu machen durch Anfügung von Farbreaktionen (Biuret, MILLON, VOISENET), verliefen negativ, da das $MgSO_4$ Nebenreaktionen hervorrief. Statt dessen wurde schließlich die Best. des N nach KJELDAHL herangezogen. 2 g der fein gepulverten, trockenen Probe werden nach Durchfeuchten mit 50 ccm W. mit H_2SO_4 in Ggw. von Hg aufgeschlossen und wie üblich destilliert. Es ergab sich, daß bei Berechnung des Eiweißes (N $\times$ 6,25) auf 1 kg Masse bei einem Gehalte von 10,80% Eiweiß im Mehl der Eiweißgehalt

durch Zugabe von je 1 Ei um je 0,35–0,37% ansteigt. — Vergleichende Beststs. ergaben, daß der Eiweißgehalt aus Eiern nicht störend wirkt auf die Best. des l. Mehleiweißes nach ROUSSEAUX u. SIROT (Ann. des Falsifications **6**. 78; C. **1913**. I. 1309). (Ann. des Falsifications **7**. 183—87. April. Paris. Zentrallab. d. Finanzlab.) GRIMME.

Robert Marc, *Über die Kolloidbestimmung in Bieren.* Nach der früher (Kolloidchem. Beih. **5**. 375—410; C. **1914**. I. 1849) beschriebenen *Methode zur Best. des Gehaltes einer Lsg. an kolloiden Stoffen* wird die betreffende Lsg. mit einer genügenden Menge eines unl. Krystallpulvers ausgeschüttelt, wodurch die Kolloide herausadsorbiert werden, nicht aber die nichtkolloiden, gel. Stoffe. Vor und nach dem Ausschütteln wird der Gehalt der Lösung mittels des Interferometers von ZEISS optisch untersucht. Die Differenz läßt einen Schluß auf den Kolloidgehalt zu. Diese Methode wird nun zur Best. des Kolloidgehaltes in Bieren angewendet. Als Adsorbens wird das *Bariumsulfat* empfohlen, das aber schwer in genügender Reinheit zu erhalten ist. Aus den Messungen an einer größeren Anzahl frischer und schaler Flaschen- und Faßbiere werden keine Schlüsse gezogen. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 181—86. April. [Januar—15/2.] Jena. Phys.-chem. Lab. d. Mineralog. Inst.) MEYER.

R. Goubau, *Untersuchung über die Ersetzungskurven (courbes de déplacement) einiger organischer Basen; Anwendung zur Bestimmung einiger Alkaloide.* In der physikalisch-chemischen Volumetrie bezeichnet man als die Ersetzungskurve einer Base die Kurve, welche die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lsg. eines Salzes dieser Base auf Zusatz steigender Mengen einer anderen Base wiedergibt, wenn diese zweite Base die erste in dem Salze vollständig zu ersetzen vermag. Während von den analogen Neutralisations- und Fällungskurven in der quantitativen Chemie sehr häufig Gebrauch gemacht wird, haben diese Ersetzungskurven bisher keine praktische Anwendung gefunden. Die Messungen wurden so vorgenommen, daß zu einer bekannten Menge der schwachen Base eine bekannte Menge überschüssiger Salzsäure gegeben und dann nach Bedarf mit W. oder A. verd. wurde. Nachdem dann bei bestimmter Temp. die elektrische Leitfähigkeit gemessen worden war, wurde in Portionen von 0,1 ccm 1-n. oder 0,1-n. Natronlauge hinzugefügt u. die Leitfähigkeit wiederum bestimmt. Die Kurven, welche die Ergebnisse darstellen, bestehen aus drei Teilen: Der erste Teil entspricht der Neutralisation der überschüssigen Salzsäure, der zweite Teil ist die eigentliche Ersetzungskurve, und der dritte stellt die Vermehrung der Leitfähigkeit infolge des Überschusses der hinzugefügten Base dar. Die Ersetzungskurve steigt von links nach rechts, wenn die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations der starken Base größer ist als die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations der schwachen Base. Sind beide Geschwindigkeiten gleichgroß, so ist die Kurve horizontal, u. sie fällt schließlich ab, wenn die Geschwindigkeit des Kations der schwachen Base größer ist als die des Kations der starken Base. Je nach ihrer Acidität muß die Ersetzungskurve dann auch noch einige Knicke aufweisen. Der Knick zwischen Neutralisationskurve und Ersetzungskurve ist um so schärfer, je weniger die schwache Base hydrolysiert ist. Nach dieser Methode werden nun *Cocain*, *Homatropin*, *Atropin*, *Coniin*, *Nicotin*, *Aconitin*, *Pilocarpin*, *Morphin*, *Kodein*, *Chinin*, *Chinidin*, *Cinchonidin*, *Cinchonin*, *Strychnin und Brucin* durchgemessen. Beachtenswert ist, daß sich diese Beststs. mit sehr kleinen Mengen Material ausführen lassen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1914**. 63—90. 10/1. Univ. Gent.) MEYER.

P. Nicolardot, *Bestimmung der Säure in Leder.* Vergleichende Verss. mit den verschiedensten Methoden zur *Best. der freien Schwefelsäure in Leder* ergaben,

daß die offizielle Methode nach BALLAND und MALJEAN keine einwandsfreien Resultate liefert. Zur *Best. des Gesamtschwefels* führt man am besten eine Verbrennung in einer großen Bombe unter 10 Atm. Druck in Ggw. von überschüssigem O aus. Die *Best. der Gesamtsäure* wird am besten durch Auskochen mit W., *der freien* H_2SO_4 durch Kochen in Ggw. von $BaCO_3$ ausgeführt. Die beste Wertbestimmungsmethode für Leder ist stets die dynamometrische. (Ann. des Falsifications 7. 195—202. April.) GRIMME.

Harry W. Redfield, *Eine Ursache zu niedriger Werte bei der Prüfung von Pfefferminzöl.* Eine schwerwiegende Fehlerquelle bei der Unters. von Pfefferminzöl kann in dem bei den verschiedenen Erhitzungen benutzten Kühlermaterial liegen. Der alte ALLIHNsche Kühler wirkt nicht energisch genug, so daß Verdampfungsverluste eintreten können. Eine Reihe vergleichender Beststs. ergab bei ihm gegenüber modernen Kugel-, Schlangen-, resp. Rapidkühlern Minderwerte von im Mittel 0,33% Estermenthol, resp. 4,87% Gesamtmenthol. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 401—2. Mai 1914. [26/4. 1913.] Ithaca, New York. CORNELL Univ.) GRIMME.

G. Malatesta und **E. di Nola**, *Beitrag zur Untersuchung von Firnissen.* In neuerer Zeit tauchen neben den üblichen mit Pb-, Mn-, Zn- oder Ca-Verbb. hergestellten Firnissen solche auf, bei denen als Sikkativ Co-Salze gedient haben. Zum Nachweis letzterer können folgende Rkk. dienen: Eine essigsaure Lsg. von Nitroso-β-naphthol färbt sich in der Kälte beim Schütteln mit Firnis rot unter Abscheidung eines roten Nd. des betreffenden Co-Salzes. Die Rk. gelingt auch mit Lsgg. des Firnis in A., Ä., PAe. etc. Lsgg. des Firnis in organischen Solvenzien geben mit dem 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäureagens der Vff. (Boll. Chim. Farm. **52**. 819; C. **1914**. I. 820) eine sofortige tiefgrüne Färbung, die sich bald in eine tiefblaue untere und eine gelbe obere Schicht scheidet. Der Co-Zusatz läßt sich auch mit konz. Rhodanammoniumlsg. nachweisen. Es entsteht eine sehr charakteristische Blaufärbung. Bei gleichzeitiger Anwendung von Mn-Salzen lassen sich diese in äth. Lsg. durch Zusatz von H_2O_2 nachweisen. Es fällt braunes Manganoxyd. — Da obengenannte Rk. mit 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure auch mit Ni und Cu eintritt, so kann sie sinngemäß auch zum Nachweis der Kontaktsubstanz in gehärteten Fetten dienen. (Boll. Chim. Farm. **53**. 6—7. 3/1. 1914. [August 1913.] Mailand. Chem. Lab. der Zollverwaltung.) GRIMME.

Rapp, *Über die physiologische Wertbestimmung der Digitalisblätter und über die Enzyme der Digitalispflanze.* Vergleichende Wertbestst. ergaben, daß für die pharmazeutische Praxis die HALEsche Methode der FOCKEschen unbedingt vorzuziehen ist. Von Fermentrkk. ist die Guajacrk. die beste, da man mit ihrer Hilfe nachweisen kann, ob ein Digitalispulver in einwandfreier Weise hergestellt wurde, oder ob beim Trocknen höhere Tempp. verwendet wurden. Die physiologischen Methoden sind zurzeit die einzigsten, die sichere Resultate bei der Best. des Giftwertes liefern. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 321—22. 28/5. München. Städt. Krankenhaus links d. Isar.) GRIMME.

Erw. Richter, *Alkoholbestimmungen in pharmazeutischen Präparaten.* Eine in allen Fällen brauchbare Methode zur Best. des Alkoholgehaltes in pharmazeutischen Präparaten ist die von THORPE und HOLMES (Proceedings Chem. Soc. **19**. 13; C. **1903**. I. 603) angegebene. In einem Scheidetrichter mischt man je 30 g der fraglichen Tinktur u. einer 15%ig. NaCl-Lsg., schüttelt die Mischung mit 30—40 ccm PAe., Kp. unterhalb 60°, kräftig durch u. stellt beiseite, bis die untere, alkoh.-wss. Schicht klar geworden ist. Hierauf läßt man dieselbe ab, schüttelt sie wenn nötig

noch mit etwas gebrannter Magnesia, bringt 50 g des Filtrates (= 25 g Tinktur) in ein Kölbchen u. destilliert den A. in ein 50 ccm-Pyknometer ab. Der Alkoholgehalt von Spiritus aethereus kann in gleicher Weise bestimmt werden. Fll., welche Seife oder NH_3 enthalten, müssen vorher angesäuert, Tinkturen, welche flüchtige SS. enthalten, vorher neutralisiert werden. — Auch die Berechnung des Alkoholgehaltes nach ANSELMINO aus der D., dem Trockenrückstand u. der sogenannten Erhöhungszahl E gibt brauchbare Resultate. (Pharmaz. Ztg. **59**. 430—31. 30/5.)
DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Paul Rohland, *Die Klärung und Reinigung von Abwässern.* Die allgemeine Analyse der Abwässer, die sich auf die Best. des Gesamtrückstandes, des Glühverlustes, der oxydierbaren organischen Substanz, des Stickstoffs und event. des Zuckers erstreckt, ist unzureichend. Zum mindesten müssen noch die *Kolloidstoffe* bestimmt werden. Dazu eignet sich das Kolloidtonreinigungsverf. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **37**. 58; C. **1914**. I. 825), das darauf beruht, daß Kolloide leicht kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe adsorbieren, u. das schließlich auf colorimetrischem Wege ausgeführt wird. Eine besondere Stellung nehmen die *Sulfitcelluloseablaugen* ein, deren gelbbrauner Farbstoff von dem Ton nicht adsorbiert wird. Läßt man diese Laugen an der Luft stehen, so gehen die jedenfalls organischen Eisenoxydulverbb. in Eisenoxydverbb. über, die auf Zusatz von Ferrocyankalium Berlinerblau liefern, das sich wiederum leicht adsorbieren läßt. Ein Teil des gelbbraunen Farbstoffes bleibt aber trotzdem noch in Lsg.

Es wird dann die Klärung einiger Abwässer erörtert, die sich nur auf die feinen, festen Bestandteile bezieht, während die Reinigung sich auf die in dem Abwasser gel. Stoffe, Farbstoffe und kolloidgel. Stoffe, bezieht.

Zum Schluß wird gegen die MARCsche Ansicht polemisiert, daß man Abwässer, häusliche, durch Schütteln mit einem krystallinischen Pulver klären kann, und daß ein krystalloider Stoff nach der Adsorption von Kolloiden kolloide Eigenschaften annehmen kann, die ihn befähigen, Krystalloide zu adsorbieren. Die Adsorptionsfähigkeit kolloidgel. Stoffe ist so sehr eine Eigenschaft der Kolloide, daß es mehr als unwahrscheinlich ist, daß Krystalloiden die beiden oben erwähnten Funktionen zukommen. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 195—96. April. [15/1.] Stuttgart.) MEYER.

J. W. Cobb und **G. Dougill**, *Korrosionen durch gelösten Sauerstoff.* Vff. haben die oxydierende Wrkg. sauerstoffhaltigen W. auf *Eisen* geprüft, u. zwar sollte festgestellt werden, in welchem Maße gelöster Sauerstoff für das Rosten von mit h. W. gefüllten Röhren verantwortlich zu machen ist. Der verwendete App. bestand aus einer sehr geneigt stehenden eisernen Röhre von 6 Fuß Länge und 1 Zoll lichtem Durchmesser, die am unteren Ende durch einen kleinen, etwa einen Fuß langen Röhrenofen erhitzt werden konnte. Durch die Röhre wurde von unten nach oben mit Luft gesättigtes W. aus einem App., der auf gleiches Niveau eingestellt werden konnte, geführt, derart, daß in 24 Stdn. 10 l W. hindurchströmten; da das Rohr 0,93 l faßte, währte das Durchströmen von unten nach oben etwa $2^1/_4$ Stde. Am oberen Ende gelangte das W. in einen Gassammler, in dem etwa in Freiheit gesetztes Gas gesammelt und zur Analyse entnommen werden konnte. Die Ergebnisse der Unterss. sind, daß größere Mengen gel. O in dem W. oder Gas, das den App. verließ, nicht festgestellt werden konnten, daß der O vielmehr von dem eisernen Rohre aufgenommen worden war und das Rosten des Eisens verursacht hatte. Die Hälfte des verfügbaren O war in dem kurzen erhitzten Teile des Rohres verbraucht worden. Der weitere Verlust an O geschah in dem nicht erhitzten

Teile des Rohres; er konnte verhindert werden, wenn das durch das Erhitzen ausgetriebene Gas am Ende der erhitzten Strecke entnommen wurde. Bei weiteren Verss. zeigte sich, daß das Aufkochen lufthaltigen W. ein wirksames Mittel zur Verhinderung des Rostens ist, ebenso wie das Behandeln von mit Luft gesättigtem W. mit NaOH und $FeSO_4$. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 403—7. 30/4. [26/1.*].) RÜHLE.

Albert Sauveur, *Weicher Stahl und seine Behandlung.* Zur Erläuterung der *metallographischen Methoden* werden die verschiedenen Gefügebestandteile der Eisen- und Stahlvarietäten, insbesondere des weichen Stahls, an der Hand einiger graphischer Darstst. und einiger metallographischer Ätzbilder erörtert. (Journ. Franklin Inst. **177**. 501—10. Mai. HARVARD Univ.) MEYER.

Hans Mennicke, *Die Metallurgie des Wolframs in den Jahren 1911 bis 1913.* Zusammenfassende Darst. der industriellen u. technischen Fortschritte. (Chem.-Ztg. **38**. 511—12. 21/4. 569—70. 5/5. 631—33. 19/5. u. 666—68. 26/5.) JUNG.

Chester B. Duryea, *Handelsmaltose.* Eine zusammenfassende Beschreibung der älteren und neueren Verff. der *Herst. von Maltose und Glucose* aus Stärke. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 419—23. Mai. [29/1.] Brooklyn, N. Y. 120. 85ste Street.) GRIMME.

Henry A. Gardner, *Veränderungen in Ölen und Farbenpasten, die auf die Autohydrolyse der Glyceride zurückzuführen sind.* (Vgl. Journ. Franklin Inst. **175**. 59; C. **1913**. I. 863.) Es wird den Ölmüllern geraten, ihr *Leinöl* vor dem Verladen auf 100° zu erhitzen. Das so behandelte Öl ist gegen Bakterienzerss. immun und steril u. ist daher sehr gut geeignet zur Herst. von basischen Pigmentfarben, die Blei- oder Zinkoxyd enthalten. Ferner muß das Öl gut filtriert werden. Öle, die eine gewisse Menge Grund enthalten, sind zur Herst. basischer Pigmentfarben wenig geeignet. (Journ. Franklin Inst. **177**. 533—40. Mai. The Inst. of Industrial Research, Washington.) MEYER.

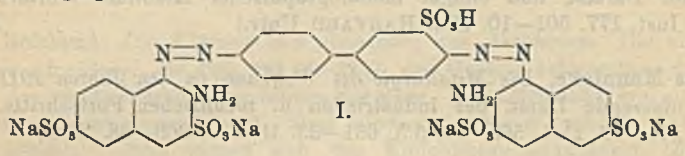
J. Pavliček, *Über die Raffination des Cocosöles mittels konzentrierter Schwefelsäure.* Die Resultate der mit 0,5—2% konz. H_2SO_4 vorgenommenen Raffinationsverss. werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt: Rohes *Cocosöl* darf mit konz. H_2SO_4 wohl raffiniert werden, jedoch nur mit maximal 1% seines Gewichtes. Neben einer teilweisen Bleichung werden im Öle die Stoffe von gelatinöser und albuminöser Natur entfernt, sowie das den kratzenden Geschmack des Öles verursachende Alkaloid. Der Geruch wird verbessert. Die sich an die H_2SO_4-Behandlung anschließende Desodorisation geschieht leichter, als bei angesäuertem Öl. Das desodorisierte Öl wird sehr schwer ranzig. — Mit steigender H_2SO_4-Menge sinkt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, und steigt die Säurezahl (s. Tabellen im Original). In der Asche der raffinierten Öle konnte keine H_2SO_4 nachgewiesen werden, woraus folgt, daß bei der Raffination folgende Rk. stattfindet:

$$C_{17}H_{33}\cdot COOH + H_2SO_4 = C_{17}H_{33}(OSO_2OH)COOH \xrightarrow{H_2O} C_{17}H_{34}(OH)COOH + H_2SO_4.$$

(Seifensieder-Ztg. **41**. 566—68. 20/5. Hodolein.) SCHÖNFELD.

Robert B. Krauss, *Die Herstellung von Trypanrotverbindungen mit Jod und and anderen Substanzen.* In der Einleitung wird auf eine Arbeit von P. A. LEWIS (Arch. Intern. Med. **10**. 68) hingewiesen, in der das Verhalten verschiedener Farbstoffe wie Trypanrot, Trypanblau und Isaminblau gegen tuberkulöse Gewebe einer

experimentellen Unters. unterzogen ist. Verbb. von Trypanrot mit Jod, Jodoform, Thymol, Eucalyptol, Guajacol, Phenol, Kresolen, Zimtsäureestern und Pyrrol sind hergestellt, u. in dieselben ist zum Teil Jod eingeführt. Die Jodbestst. sind nach KENDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 894; C. **1912**. II. 953) ausgeführt. Trypanrot ist zuerst von EHRLICH und SHIGA (Berl. klin. Wchschr. **41**. 13) bei der Behandluug experimenteller Infektion verwendet worden. Die beiden Autoren geben dem Trypanrot die Formel $C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5Na_4$ (I.). Die Verb. ist aus 1 Mol. Tetrazobenzidinmonosulfosäure und 2 Mol. β-naphthylamindisulfosaurem Natrium, R-Salz, gebildet. Vf. erhielt das Trypanrot nur, wenn er von unreinen Ausgangsmaterialien ausging.



II. $C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{10}H_4(NH_2)(SO_3Na)_2$ [2,3,6]
C_6H_4 ——— $N=N-C_{10}H_3(NH_2)J(SO_3Na)_2$

III. $C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{10}H_3(NH_2)(J)(SO_3Na)_2$
C_6H_4 ——— $N=N-C_{10}H_3(NH_2)(J)(SO_3Na)_2$

IV. $C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{10}H_3J_2(SO_3Na)_2$
C_6H_4 ——— $N=N-C_{10}H_3J_2(SO_3Na)_2$

V. $C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{10}H_3(J)(J=O)(SO_3Na)_2$
C_6H_4 ——— $N=N-C_{10}H_3(J)(J=O)(SO_3Na)_2$

VI. $C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{10}H_4(NH_2)(SO_3Na)_2$
C_6H_4 ——— $N=N-C_{10}H_3(NH_2)(SO_3Na)_2$
$C_6H_2<$ OH, CH_3, C_3H_7

VII. $C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{16}H_4(NH_2)(SO_3Na)_2$
C_6H_3 ——— $N=N-C_{10}H_3(NH_2)(SO_3Na)_2$
$C_6H<$ J, OH, CH_3, C_3H_7

VIII. $C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{10}H_4(NH_2)(SO_3Na)_2$
C_6H_4 ——— $N=N-C_{10}H_3(NH_2)(SO_3Na)_2$
$C_6H_3<$ OH, $O\cdot CH_3$

X. $H_3C-C_6H_3O\cdot OC-CH=CH-C_6H_5$
$C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{10}H_3(NH_2)(SO_3Na)_2$
C_6H_4 ——— $N=N-C_{10}H_3(NH_2)(SO_3Na)_2$
$H_3C-C_6H_3O\cdot OC-CH=CH-C_6H_5$

IX. C_6H_4OH
$C_6H_3(SO_3H)-N=N-C_{10}H_3(NH_2)(SO_3Na)_2$
C_6H_4 ——— $N=N-C_{10}H_3(NH_2)(SO_3Na)_2$
C_6H_4OH

Monojodtrypanrot, $C_{32}H_{19}O_{15}N_6JS_5Na_4$ (II.). B. aus Trypanrot (25 g) und KJ (16 g in 125 g W.) durch Zugabe von H_2SO_4 konz. (25 ccm). Das Gemisch wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Carmesinrotes Pulver. Der Farbstoff ist in W. mit roter Farbe l., unl. in A., Ä. und Bzl. Mit KOH behandelt, wird er violett, mit konz. H_2SO_4 blau, beim Erhitzen wird Jod abgespalten. — *Dijodtrypanrot*, $C_{32}H_{18}O_{15}N_6J_2S_5Na$ (III.). B. durch 3-stdg. Kochen von 25 g Trypanrot mit 100 ccm 50%ig. A. u. 50 ccm einer gesättigten Lsg. von Jod in Ggw. von Quecksilberoxyd. In W. mit tiefroter Farbe l. Farbstoff. Mit konz. KOH wird das Prod. violett, mit konz. H_2SO_4 blau, und beim Erhitzen wird Jod abgespalten. — *Jodoformtrypanrot*, $C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5Na_4\cdot CHJ_3$. Beim 6-stdg. Kochen von Trypanrot mit Jodoform in Alkohol. In W. löst sich der rotbraune Farbstoff zu einer hellroten Lsg., gegen Alkali und konz. H_2SO_4 verhält er sich analog den vorhergehenden

Verbb. — *Tetrajodtrypanrot*, $C_{32}H_{16}O_{15}N_4J_4S_5Na_4$ (IV.). Aus Trypanrot nach der SANDMEYERschen Rk. herstellbar. Dunkelbraune M. in W. mit tiefroter Farbe, die einen violetten Stich besitzt, l. KOH gibt eine dunkelrote Farbe, konz. H_2SO_4 verwandelt den Farbstoff in eine dunkelblaue M., beim Erhitzen wird Jod abgespalten. — *Dijoddijodosotrypanrot*, $C_{32}H_{16}O_{17}N_4J_4S_5Na_4$ (V.). Die vorstehende Verb. wird in 20%ig. NaOH gelöst und mit Chlorgas bei 40° behandelt. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff beträgt 2,09%. HJ wird durch die Verb. oxydiert.

Thymoltrypanrot, $C_{42}H_{32}O_{16}N_6S_5Na_4$ (VI.). B. durch 24-stdg. Kochen von 23 g Trypanrot und 15 g Thymol in 300 ccm 50%ig. A. Carmesinroter, in W. l, in A. unl. Farbstoff. Mit KOH tritt Farbumschlag in Gelbrot ein, mit konz. H_2SO_4 in Dunkelblau, beim Erhitzen wird Jod abgespalten. — Beim Erwärmen von 25 g dieses Prod. mit 30 g NaOH in 200 ccm W. und 10 g Jod auf 80° entsteht *Jodthymoltrypanrot*, $C_{42}H_{31}O_{16}N_6JS_5Na_4$ (VII.). Scharlachfarbener Farbstoff, in W. l. Mit konz. H_2SO_4 erhitzt, tritt Abspaltung von Jod ein. — *Eucalyptoltrypanrot.* B. durch 3-stdg. Kochen von 15 g Trypanrot und 5 g Eucalyptol in 50 ccm 80%ig. A. Rotbrauner, in W. mit roter Farbe l. Farbstoff, von wechselnder Zus., ein Jodderivat ist gleichfalls hergestellt. — *Guajacoltrypanrot*, $C_{39}H_{26}O_{17}N_6S_5Na_4$ (VIII.). B. durch 3-stdg. Kochen von 25 g Trypanrot und 10 g Guajacol mit 300 ccm 50%ig. A. Rotbraunes Pulver, in W. mit roter Farbe, die einen gelblichen Stich besitzt, l. — Beim Kochen mit Jodguajacol resultiert aus Trypanrot *Jodguajacoltrypanrot*, $C_{39}H_{25}O_{17}N_6JS_5Na_4$. Dunkelbrauner Farbstoff in W. mit roter Farbe u. hellgelbem Stich l. KOH gibt eine gelbrote Farbe, mit konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen Jod abgespalten. — *Pyrroltrypanrot*, $C_{36}H_{23}O_{15}N_7S_5Na_4$. Analog herstellbar. In W. mit gelbroter Farbe l., rotbrauner Farbstoff, unl. in A. und Ä. Mit Isatin und H_2SO_4 oder Phenanthrachinon gibt der Farbstoff keine Pyrrolrk. — Mit Tetrajodpyrrol erhält man aus Trypanrot *Tetrajodpyrroltrypanrot*, $C_{36}H_{19}O_{15}N_7J_4S_5Na_4$. Dunkelbraunes, in W. mit roter Farbe l. Salz. Mit konz. H_2SO_4 wird der Farbstoff blau, und beim Erwärmen wird Jod abgespalten. — *Phenoltrypanrot*, $C_{44}H_{28}O_{17}N_6S_5Na_4$ (IX.). B. durch Kochen von Trypanrot mit überschüssigem Phenol in alkoh. Lsg. (3 Stdn.). Carmesinfarbener Farbstoff in W. mit gelbroter Farbe l. Die Verb. gibt keine Phenolrk. Mit konz. H_2SO_4 erwärmt, wird Phenol abgespalten. — *Di-o-kresoltrypanrot*, $C_{46}H_{32}O_{17}N_6S_5Na_4$ (Formel analog IX.). B. in analoger Weise. Rotbrauner, in W. mit roter Farbe l. Farbstoff. Beim Kochen mit konz. H_2SO_4 tritt Blaufärbung und Abspaltung von Kresol ein. — Analog entsteht *Di-m-kresoltrypanrot*, $C_{46}H_{32}O_{17}N_6S_5Na_4$. Dunkelrotbrauner Farbstoff. — *Di-p-kresoltrypanrot*, $C_{46}H_{32}O_{17}N_6S_5Na_4$. Dunkelrotbrauner Farbstoff. — Durch Behandeln mit Jod in alkal. Lsg. werden *Di-o-trijodkresoltrypanrot*, $C_{46}H_{26}O_{17}N_6J_6S_5Na_4$, *Di-m-trijodkresoltrypanrot*, $C_{46}H_{26}O_{17}N_6J_6S_5Na_4$, u. *Di-p-trijodkresoltrypanrot*, $C_{46}H_{26}O_{17}N_6J_6S_5Na_4$, gebildet. — *Dicinnamyldi-o-kresoltrypanrot*, $C_{64}H_{44}O_{19}N_6S_5Na_4$ (X.). B. durch Behandeln von Di-o-kresoltrypanrot und Natriumcinnamat in Bzl. bei Ggw. von PCl_5. Es wird bis zum Aufhören der HCl-Rk. erhitzt. Roter, in W. l. Farbstoff, mit H_2SO_4 wird eine blaue Lsg. und mit Alkali eine gelbrote Lsg. erhalten. Analog resultieren *Dicinnamyldi-m-kresoltrypanrot*, $C_{64}H_{44}O_{19}N_6S_5Na_4$, scharlachfarben, und *Dicinnamyldi-p-kresoltrypanrot*, $C_{64}H_{44}O_{19}N_6J_6S_5Na_4$, dunkelrot. — *Dicinnamyldi-o-trijodkresoltrypanrot*, $C_{64}H_{38}O_{19}N_6J_6S_5Na_4$. Analog aus Di-o-trijodkresoltrypanrot herstellbar. In W. l., carmesinroter Farbstoff. — *Dicinnamyldi-m-trijodkresoltrypanrot*, $C_{64}H_{38}O_{19}N_6J_6S_5Na_4$. Carmesinrotes Pulver. — *Dicinnamyldi-p-trijodkresoltrypanrot*, $C_{64}H_{38}O_{19}N_6J_6S_5Na_4$. Rotes Pulver. Alle drei Salze geben mit H_2SO_4 blaue Lsgg. und spalten beim Erwärmen Jod ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 961—70. Mai. [24/1.] Philadelphia. PA. Univ. of Pennsylvania. HENRY PHIPPS Institute.) STEINHORST.

W. Fahrion, *Über sikkativfreie Firnisse.* Der Vf. stellt folgende Definitionen zur Diskussion: 1. *Trockenstoffe* oder *Sikkative* sind Körper, welche die Trockenzeit der trocknenden Öle abkürzen. — 2. *Anstrichfirnisse* sind sikkativhaltige Leinöle, welche in weniger als 24 Stdn. trocknen. — 3. *Lithographische Firnisse*, *Standöle*, *Dicköle* sind durch Erhitzen unter Luftabschluß verdickte (polymerisierte) Leinöle. (Farbenzeitung **19**. 1804—6. 16/5.) SCHÖNFELD.

Maxwell Adams und **Charles Hilton**, *Holzdestillation unter vermindertem Druck, ein Beitrag zum Problem der Verwertung von Holzabfällen.* Die an der Hand zahlreicher Tabellen und Kurvenzeichnungen, sowie Figuren beschriebenen Verss. der Vff. ergaben, daß die Nadelhölzer des amerikanischen Westens Holzterpentin in technisch ausbeutungswerten Mengen enthalten. So gab z. B. die Gelbtanne unter gewissen Bedingungen pro Charge von 4000 lbs eine Ausbeute von 25 Gallons Holzterpentin. Die Terpentinausbeute läßt sich durch Vermindern des Arbeitsdruckes erhöhen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 378—82. Mai 1914. [27/12. 1913.] Reno. Chem. Lab. der Nevada-Univ.) GRIMME.

John Harger, *Kohle und die Chemie der Verkokung.* Zur Trennung der verschiedenen Bestandteile der Kohlen hat BEDSON das *Pyridin* benutzt; seine Lösungsfähigkeit wird erheblich gesteigert nach dem Verf. des Vfs., der etwa 1 g fein gepulverter Kohle mit 150 g Pyridin in einer starkwandigen Flasche luftdicht einschließt und 24 Stdn. auf 160—180° erhitzt. Eine weitere Trennung des in Pyridin l. Auszuges geschieht durch Behandeln mit Chlf. Die Ergebnisse einiger einschlägiger Arbeiten hierüber werden gegeben und die Schlußfolgerungen besprochen, die sich daraus für die Beurteilung von Kohlen zur Herst. von Koks ergeben. Der N scheint in Kohlen in zwei verschiedenen Bindungsformen vorzukommen; ein geringer Teil entweicht beim Verkoken als NH_3, während etwa die Hälfte des Gesamt-N im Koks verbleibt. Die weiteren Erörterungen betreffen die beim Oxydieren von Kohle entstehenden SS. und die verschiedenen Verkokungsverff. Bei Herst. von Koks zu metallurgischen Zwecken kann das Verkoken erst bei niedriger Temp. zur Gewinnung der wertvollen leichten Öle und des reichen Gases erfolgen und dann bei hoher Temp. zu Ende geführt werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 389—92. 30/4. [28/1.*].) RÜHLE.

Louis Cleveland Jones, *Kohle und ihre Nebenprodukte.* Kurze Darst. der Entstehung der Kohle, des Kohlenvorrates der Erde, der natürlichen Nebenprodd., wie Naturgas und Petroleum. Es werden einige Verss. angeführt, bei denen Holz, Lignite, Kohle und Anthrazit in einer eisernen Bombe auf Tempp. von 188—475° erhitzt werden. Die dabei entstehenden Gase, CO_2, C_6H_6, C_2H_4, CO, CH_4, H_2 und N_2, werden analysiert. Schließlich wird noch die Verkoksbarkeit der Kohlen und die hierbei abfallenden Destillationsprodd. besprochen. (Journ. Franklin Inst. **177**. 511—31. Mai. [5/3.] Solvay Process Company, Syracuse, N.-Y.) MEYER.

Léo Vignon, *Über die Lösungsmittel der Steinkohle.* Vf. hat verschiedene Steinkohlensorten des Loirebezirkes mit einer Reihe von organischen Lösungsmitteln behandelt. Durch *Anilin* lassen sich die Fett-, Halbfett- u. Magerkohlen chemisch unterscheiden. Die Fettkohlen enthalten eine relativ große Menge von in Anilin l. Substanzen, die Magerkohlen hiervon nur wenig. Die in Anilin l. Substanzen werden aus ihrer Lsg. durch SS. gefällt. Die durch SS. aus ihrer Lsg. abgeschiedenen Substanzen unterscheiden sich von dem in Anilin unl. Anteil der Fettkohlen durch einen höheren H- und einen geringeren Aschegehalt. Ferner liefern die ersteren einen zusammenhängenden, blasigen Koks im Gegensatz zu dem in

Anilin unl. Anteil, welcher einen pulverigen Koks bildet. Die Fettkohlen geben eine beträchtliche Menge von Substanz an sd. *Chinolin* ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1421—24. [18/5.*].) DÜSTERBEHN.

F. Mollwo Perkin, *Erzeugnisse aus Torf.* Vf. bespricht das V., die Gewinnung, Verarbeitung und das Verkoken von *Torf*, sowie seine Verwendung zum Betriebe von Kraftmaschinen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 395—97. 30/4. [6/4.*].) RÜHLE.

Alfrod E. Forstall, *Neue Verbesserungen bei der Gaserzeugung.* Zusammenfassende Besprechungen von Neuerungen auf dem gesamten Gebiete der Leuchtgasherst. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 398—402. 30/4. [27/3.*].) RÜHLE.

M. C. Whitaker und **W. F. Rittman**, *Thermische Reaktionen in carburiertem Wassergas. I. Teil. Theoretisches.* Auf Grund ihrer theoretischen Erwägungen kommen die Vff. zu folgenden Schlüssen: 1. Es ist möglich, die Carburierung von Blaugas bei höheren Tempp. auszuführen. Hierdurch wächst die Menge der ausnutzbaren KW-stoffe. — 2. Muß die Carburierung ausführbar sein ohne Absetzen von Kohle und B. von Wasserdampf und CO_2. — 3. Die Kontrolle der Menge u. der Zus. des gebildeten Teers während der Gasbest. läßt sich ausführen. — 4. Dagegen ist es unmöglich, die KW-stoffe vor dem Zerfall in CO_2, Wasserdampf und Kohle zu schützen, wenn die Carburierung in der heute üblichen Weise ausgeführt wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 383—92. Mai. [13/4.] New-York. Chem.-techn. Lab. der Columbia-Univ.) GRIMME.

Paul Pikos, *Über die Explosion eines gußeisernen Benzolnitrierapparates. Beitrag zur Kenntnis der Nebenreaktionen bei dem direkten Chilesalpeterverfahren.* Der Vf. schildert eine Explosion, die sich im Jahre 1911 in einer Moskauer Fabrik ereignete. Die Entstehung u. Ursache der Explosion ist auf unvorschriftsmäßige, zu heftige Nitrierung zurückzuführen. Dabei wurde wahrscheinlich zuviel Bzl. verdampft; durch die erhöhte Temp. u. den Überschuß an HNO_3 bildeten sich höher nitrierte Körper, Di- oder Trinitrobenzol. Während zweier darauffolgender Ruhetage im Betrieb wirkte die HNO_3 enthaltende Natriumbisulfatlsg. auf das Eisenmaterial des App. ein, wodurch eine ruhig verlaufende Reduktion des Nitrobenzols stattfand unter B. von β-Phenylhydroxylamin und p-Aminophenol. Als nachher komprimierte Luft in den App. gedrückt wurde, entstand aus p-Aminophenol Azoxybenzol, das sich zersetzte u. einen bedeutenden Überdruck erzeugte. (Chem.-Ztg. **38**. 626—27. 16/5.) JUNG.

Joseph T. Wood, *Die Aescherkontrolle bei Oberleder.* Es werden die seit dem letzten Berichte (Collegium **1912**. 121; C. **1912**. I. 2081) und den daraufhin angenommenen Vorschriften (Collegium **1913**. 73) erschienenen neuen Arbeiten hierüber besprochen. (Collegium **1914**. 305—11. 2/5. [27/4.].) RÜHLE.

Conrad Gautsch, *Der gegenwärtige Stand der Feuerschutztränkung.* Vf. berichtet über die Fortschritte der Feuerschutztränkung in den letzten 10 Jahren. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 209—20. [2/4.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 275121 vom 14/5. 1912. [9/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 270520; C. **1914**. I. 926.)
R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Herstellung einer in*

Wasser schwer löslichen Magnesiumleukoverbindung des Indigos, darin bestehend, daß man hier *Indigo* in eine zum Färben direkt geeignete Form dadurch überführt, daß man ihn mit Magnesiumhydroxyd u. Hydrosulfit trocken oder mit Zusatz von W. anrührt.

Kl. 12d. Nr. 274963 vom 19/9. 1913. [3/6. 1914].

Rudolf Hömberg, Carl Brahm, Charlottenburg, und **Hans Mühsam**, Berlin-Schöneberg, *Dialysiermembranen und Verfahren zu ihrer Herstellung.* Im Handel kommen Prodd., z. B. unter dem Namen *Konnyaku*, vor, die aus Conophallus oder aus Colocasia u. ähnlichen Naturprodd. gewonnen werden. Sie geben, in W. gel. und in Schichten getrocknet, weiche, elastische Membranen, die sich ausgezeichnet zum Dialysieren eignen. Die Membranen können zum Dialysieren von wss. Lsgg. dadurch geeignet gemacht werden, daß sie durch Behandlung mit Alkalien, z. B. Natronlauge oder auch Sodalsg. u. dgl., ferner durch Behandlung mit basischen Salzen, z. B. basisch essigsaurem Blei, oder auch durch alkal. wirkende Salze in W. unl. gemacht, also fixiert werden. Man kann die Unlöslichkeit dadurch erzielen, daß man z. B. ausgegossene oder aufgewalzte oder anderweitig aufgetragene Schichten direkt oder nach teilweisem oder nach vollständigem Trocknen mit den Fixiermitteln k. oder w. behandelt.

Kl. 12i. Nr. 274871 vom 16/3. 1913. [2/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 273795; C. 1914. I. 1981.)

Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg, Anhalt, *Einrichtung zur kontinuierlichen Darstellung von Hypochloritbleichlauge aus Chlor und Alkalilauge*, bestehend aus einem schlangenförmigen Röhrenkühler, dem am unteren Ende Chlorgas und Alkalilauge in gemessener Menge getrennt zugeführt werden, während fertige Bleichlauge am oberen Schlangenende beständig abgeführt wird.

Kl. 12k. Nr. 275091 vom 2/8. 1912. [8/6. 1914].

Wet Carbonizing Limited, London, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Torf.* Es wurde gefunden, daß Torf, der in bekannter Weise naß verkohlt und durch nachfolgende Behandlung in der Filterpresse und darauffolgendes Auspressen in einer mechanischen Presse entwässert und so in seinem Wassergehalt auf 80% heruntergedrückt worden ist, ein brauchbares Material ergibt, um in einem Gaserzeuger unter Gewinnung des Ammoniaks vergast zu werden.

Kl. 12i. Nr. 274964 vom 21/2. 1913. [3/6. 1914].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Halogenalkalien* gemäß dem horizontalen Diaphragmenprinzip, dadurch gekennzeichnet, daß der im Kathodenraum entstehende und diesen erfüllende Wasserstoff auf einem veränderlichen Überdruck über dem Atmosphärendruck gehalten wird, um durch teilweise Aufhebung des hydrostatischen Druckes des über dem Diaphragma stehenden Elektrolyten die Filtriergeschwindigkeit zu regeln.

Kl. 12i. Nr. 275047 vom 17/8. 1913. [6/6. 1914].

Max Helbig, Gera, Reuß, *Verfahren zur Zerlegung von Alkali- und Erdalkaliamalgamen*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Amalgamen oder der Reaktionsflüssigkeit geringe Mengen von Vanadin, Molybdän oder Wolframmetall für sich oder auf Träger verteilt oder in Gestalt von Legierungen mit anderen Metallen oder in Form von chemischen Verbb. zufügt.

Kl. 12m. Nr. 274874 vom 28/2. 1913. [2/6. 1914].

Erich Ebler, Heidelberg, *Verfahren zur Aufarbeitung von Sulfaten, insbesondere*

von in Form von Rohsulfaten vorliegenden, Radium, Mesothorium, Thorium und andere radioaktive Substanzen enthaltenden Gemischen. Die Sulfate werden mit Calciumhydrid vermischt und durch Anzünden mittels Zündmitteln ohne äußere Wärmezufuhr reduziert, und das reduzierte Gemisch wird mit schwach sauren Lsgg., insbesondere mit verd. Salzsäure, extrahiert.

Kl. 12o. Nr. 274920 vom 18/5. 1913. [3/6. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Reinigung von Cyclohexan und seinen Homologen.* Es wurde gefunden, daß man *Cyclohexan* oder seine Homologen, wie z. B. *Methylcyclohexan*, von ungesättigten Beimengungen befreien und diese zugleich als solche, also in einer für unmittelbare Weiterverwertung geeigneten Form, wiedergewinnen kann, wenn man das zu reinigende Cyclohexan bei niedriger Temp. mit fl. *schwefliger S.* oder Lsgg. dieser S. behandelt. Reines Cyclohexan bleibt alsdann als obere Schicht auf der Lsg. der Verunreinigungen in fl. schwefliger S. stehen und kann durch Abtrennen gewonnen werden. Aus der Lsg. lassen sich die Verunreinigungen leicht wiedergewinnen.

Kl. 12o. Nr. 275048 vom 19/10. 1913. [5/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 267815; C. **1914**. I. 200.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung primärer Spaltungsprodukte der Saponine*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Saponine* mit Wasserstoffsuperoxydlsgg. bei Tempp. unter 100° behandelt. Das Spaltungsprod. aus Sapindus-Saponin ist ein weißes, amorphes Pulver, das 29,3% Pentosen enthält.

Kl. 12o. Nr. 275049 vom 21/2. 1913. [5/6. 1914].

Joh. Behrens, Bremen, *Verfahren zur Herstellung von Essigsäure und Alkohol aus Steinkohle, Braunkohle o. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß das aus Kohlendestillationsgasen, z. B. durch Lösen in konz. Schwefelsäure, isolierte *Äthylen* durch Vermischen mit Kohlensäure und Erhitzen des Gemisches auf etwa 400° in Aldehyd als Zwischenprod. übergeführt wird, welcher dann weiter oxydiert, bezw. reduziert wird.

Kl. 12o. Nr. 275165 vom 17/3. 1912. [10/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 256856; C. **1913**. I. 1076.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Ölen und Wachsen, Balsamen und Harzen, dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin, sowie den Erd- und Montanwachsen.* Bei dem Verf. des Hauptpatents macht sich der Übelstand geltend, daß die Chlorierung langsam fortschreitet. Es lassen sich zur Abkürzung der zur Chlorierung benötigten Zeit die bei Chlorierungen üblichen Kontaktkörper, wie beispielsweise Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Cer- und Vanadinchlorid, Jod, Chlorjod usw., verwenden. In manchen Fällen beschleunigen diese Körper den Chlorierungsvorgang so stark, daß ein Abbau des zu chlorierenden Prod. stattfindet; man setzt dann zweckmäßig die betreffenden Katalysatoren erst zu, wenn sich die Aufnahme von Chlor zu verlangsamen beginnt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Chlorierung von *Gummiharz, Paraffin* und von *Knochenöl.*

Kl. 12o. Nr. 275166 vom 17/3. 1912. [10/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 256856; früheres Zus.-Pat. Nr. 275165; s. vorst. Ref.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Ölen und Wachsen, Balsamen und Harzen,*

dem Erdöl und seinen Fraktionen, dem Paraffin, sowie den Erd- und Montanwachsen. An Stelle des Tetrachlorkohlenstoffs können auch andere organische Lösungsmittel, wie z. B. Methyl- und Äthylalkohol, Glycerin, Aceton, Chlf., Hexachloräthan, Schwefelkohlenstoff, Bzl., Toluol, Naphthalin, Phenol, äth. Öle usw. verwendet werden. Diese Lösungsmittel bleiben bei dem Chlorierungsprozeß entweder unverändert oder sie nehmen an der Rk. teil. Im ersteren Falle kann man sie nach beendeter Operation auf eine der üblichen Methoden wiedergewinnen. Im anderen Falle werden die unter dem Einfluß des Chlors entstandenen Umwandlungsprodd. der Lösungsmittel entweder auf einem der üblichen Wege von den chlorierten Fetten, Ölen usw. abgetrennt und für sich verwertet, oder aber man läßt sie in dem fertigen Reaktionsgemisch, wodurch für gewisse Verwendungszwecke der chlorierten Fette, Öle usw. sich besondere Wrkgg. erzielen lassen, weil die so gebildeten Gemenge in bezug auf F., Refraktionsvermögen, Farbe, Durchsichtigkeit u. dgl. Vorteile vor den unvermischten Chlorfetten, Chlorölen usw. aufweisen. Näher erläutert ist die Chlorierung von *Paraffin* in Chlf.-Lsg. und von *Cottonöl* in Bzl.-Lsg.

Kl. 12p. Nr. 275833 vom 14/8. 1912. [27/6. 1914].

Georg List, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Nitrierungsprodukten der Dihalogencarbazole*, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbazol in Eisessig mit Halogen oder Halogen entwickelnden Mitteln behandelt und nach Beendigung der Halogenierung sofort konz. Salpetersäure einwirken läßt. — *Dichlormononitrocarbazol*, aus Carbazol in Eg. und Sulfurylchlorid in 3 Stdn. und darauffolgender Behandlung mit HNO_3, Krystalle aus Xylol, F. 220—225°. Bei stärkerer Einw. von HNO_3 entsteht das *Dichlordinitrocarbazol*, Krystalle aus Xylol, F. 258 bis 260°. — *Dibrommononitrocarbazol*, aus Carbazol in Eg. und Acetanhydrid und Brom und darauffolgender Behandlung mit HNO_3, Krystalle aus Pyridin, F. oberhalb 290°. Bei stärkerer Einw. von HNO_3 entsteht *Dibromdinitrocarbazol*, Krystalle aus Pyridin, F. oberhalb 290°.

Kl. 12p. Nr. 275963 vom 9/10. 1912. [27/6. 1914].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Estern der in 2-Stellung durch Alkyl oder Aryl substituierten Chinolincarbonsäuren, bezw. deren im Pyridin- oder Benzolkern substituierten Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man wasserlösliche Salze dieser SS. mit Halogenalkyl bei Ggw. von W. erhitzt. — *2-Phenylchinolin-4-carbonsäuremethylester*, aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure in NaOH und CH_3J beim Erhitzen im Autoklaven auf 110 bis 120° in $2^1/_2$ Stdn., F. 61°. — *6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäureäthylester*, Krystalle aus A., F. 74—76°. — *6-Methyl-2-piperonylchinolin-4-carbonsäureäthylester*, Krystalle aus A., F. 109—110°, ll. in Ä., Bzl. — *2-Piperonylchinolin-4-carbonsäuremethylester*, Krystalle aus verd. A., F. 136°. — *2-Methylchinolin-3,4-dicarbonsäureäthylester*, F. 88—89°, ll. in Ä, Bzl., wl. in A., unl. in Alkalien, Soda.

Kl. 12p. Nr. 275974 vom 11/6. 1913. [1/7. 1914].

Marcellus Rix, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Hexamethylentetramindijodid*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wss. Hexamethylentetraminlsg. auf eine Lsg. von Jod in einem flüchtigen, mit W. nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, wie CCl_4, Bzl., Chlf., einwirken läßt. Das *Hexamethylentetramindijodid*, $C_6H_{12}N_4J_2$, wird in erster Linie als Wundantisepticum verwendet. Zwecks Herst. von Verbandstoffen tränkt man sie mit einer wss. Lsg. von Hexamethylentetramin und taucht sie dann in eine Lsg. von Jod in CCl_4, Bzl. usw.

Kl. 12p. Nr. 275975 vom 1/7. 1913. [1/7. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Triaminocarbazolmonosulfosäure.* Es wurde gefunden, daß eine einheitliche Trinitrocarbazolsulfosäure entsteht, wenn Carbazol zunächst weitgehend, zweckmäßig bis zur B. einer Trisulfosäure, sulfiert und hierauf mit starkem Nitrierungsmitteln nitriert wird. Hierbei werden die Sulfogruppen bis auf eine abgespalten und durch Nitrogruppen ersetzt. Die Reduktion dieser Trinitrocarbazolmonosulfosäure führt zu einer Triaminocarbazolmonosulfosäure, welche ein wertvoller Ausgangskörper für die Darst. von Azofarbstoffen ist. Carbazol liefert beim Erwärmen mit H_2SO_4 in Ggw. HgO oder $HgSO_4$ auf 100° in 4 Stdn. eine Carbazoltrisulfosäure, die beim Behandeln mit Mischsäure und trocknem Salpeter in die *Trinitrocarbazolmonosulfosäure*, Nadeln aus h. W., übergeht; Na- und K-Salz, wl. in W. Durch Reduktion mit den üblichen Mitteln entsteht *Triaminocarbazolmonosulfosäure*, Nadeln, wl. in k. W., l. in h. W., die Alkalisalze sind ll. in W.

Kl. 12p. Nr. 276134 vom 25/1. 1913. [2/7. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von salzartigen Doppelverbindungen aus organischen Basen*, darin bestehend, daß man organische Basen oder deren Salze mit Goldcyanwasserstoffsäure oder deren Salzen umsetzt. Die neuen Doppelverbindungen sollen gegen Tuberkulose und luetische Erkrankungen therapeutische Verwendung finden. Das Doppelsalz aus salzsaurem *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon* und Kaliumauricyanid, bildet gelbbraune Plättchen, F. 196—198°; l. in W. Das Doppelsalz, $C_{13}H_{17}ON_3HCN$, $Au(CN)_3$, aus salzsaurem *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon*, bildet farblose Blättchen, F. 183—185°, wl. in k. W. — *Cholinaurocyanid*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2N(CH_3)_3CN$, AuCN, aus Cholinchlorhydrat und Kaliumaurocyanid, Krystalle, F. 80—83°, sll. in W. — *Piperazinaurocyanid*, $C_4H_{10}N_2$, 2HCN, AuCN, aus Piperazinchlorhydrat und Kaliumaurocyanid, rosa gefärbte Nadeln, F. 252—255°, nach vorherigem Sintern bei 240°.

Kl. 12q. Nr. 276072 vom 1/8. 1913. [2/7. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 268932; C. 1914. I. 314.)

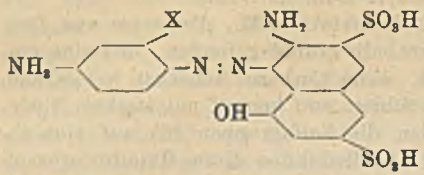
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von basisch gallocarbonsaurem Wismut*, darin bestehend, daß man auf Wismuthydroxyd oder basische Wismutsalze Gallocarbonsäure bei Ggw. von Alkali einwirken läßt.

Kl. 16. Nr. 274921 vom 1/2. 1913. [3/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 274409; C. 1914. I. 2079.)

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und **Anton Messerschmitt**, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Herstellung eines Kali und Phosphorsäure in aufgeschlossener Form enthaltenden Düngemittels*, dadurch gekennzeichnet, daß das Brenngut in feuchtem Zustand, eventuell bei Ggw. überschüssiger Luft erhitzt wird. Es werden so auch beim Arbeiten bei höheren, z. B. Schmelztempp. die Verluste an Kali und Phosphorsäure vermindert.

Kl. 22a. Nr. 275040 vom 25/7. 1912. [9/6. 1914].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung lichtechter roter bis rotvioletter substantiver Disazofarbstoffe.* Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen substantiven roten bis rotvioletten Azofarbstoffen



gelangt, wenn man die Monoazofarbstoffe von der nebenstehenden allgemeinen Formel, wobei X entweder H, CH_3 oder Alkoxyl bedeutet, durch Behandlung mit Phosgen in die entsprechenden Disazofarbstoffe überführt. Die Prodd. zeichnen sich durch schöne leuchtende Nuance u. eine hervorragende Lichtechtheit aus. Die bekannten analog zusammengesetzten Farbstoffe übertreffen sie in der Säureechtheit und in der Affinität zur Baumwollfaser.

Kl. 22c. Nr. 274642 vom 2/2. 1913. [22/5. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Verhinderung des Staubens organischer Farbstoffe.* Es wurde gefunden, daß das Stauben der Farbstoffe, z. B. der *Oxazine*, wie *Neublau*, durch Vermahlen mit nichtflüchtigen, aber fl. oder halbflüssigen Kohlenwasserstoffen vermieden werden kann. Schon ein mäßiger Zusatz davon genügt. Die Farbstoffe mischen sich leicht damit u. ergeben so völlig gleichmäßige, feine Pulver, welche sich trotz ihres Ölgehaltes leicht mit W. netzen und gute gleichmäßige Lösungen bilden, so daß ihre Anwendung in der Färberei und Druckerei keine Schwierigkeiten bietet. Am besten eignen sich natürliche Mineralöle.

Kl. 22e. Nr. 274970 vom 29/3. 1913. [5/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 222191; früheres Zus.-Pat. 265536; C. **1913**. II. 1532.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren, in Wasser unlösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen.* Es hat sich gezeigt, daß auch dann vollkommen kolloidal wasserlösliche Farbstoffe erhalten werden, wenn man die Sulfitcelluloseablauge ersetzt durch aromatische Sulfosäuren und Carbonsäuren, besonders durch benzylierte *Aminosulfosäuren*, ferner durch *Phenolsulfosäuren* und und deren mit oder ohne Zubilfenahme von Formaldehyd erhältliche Kondensationsprodd., sowie andere wasserlösliche, aromatiche Sulfosäuren von amorphem Charakter, welche kein phenolisches Hydroxyl enthalten, z. B. die Sulfoderivate der Kondensationsprodd. von *Naphthalin* und *Formaldehyd*, die man in der Weise erhalten kann, daß man Sulfosäuren des Naphthalins oder seiner Homologen mit Formaldehyd, bezw. Formaldehyd entwickelnden Mitteln bei An- oder Abwesenheit von die Kondensation befördernden Substanzen behandelt, oder daß man die durch Kondensation von Naphthalin oder seinen Homologen mit Formaldehyd, bezw. Formaldehyd entwickelnden Mitteln erhältlichen wasserunlöslichen Körper mit sulfierenden Mitteln behandelt und dergl. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von wasserl. *Indigo* aus Indigweißnatronlsg.

Kl. 22g. Nr. 274657 vom 3/12. 1912. [27/5. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 274036; C. **1914**. I. 2021.)

Rudolf Eberhard, München, *Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungs-, Farbenbinde-, Anstrich- und Anstrichzusatzmitteln, insbesondere gegen Rostbildung.* An Stelle der in dem Hauptpatent angeführten Chromverbb. können auch solche Nichthalogenverbb. des Chroms in der angegebenen Oxydstufe, die sich in Ä., Chlf. oder Schwefelkohlenstoff u. dgl. und dadurch in Ölen, Fetten usw. lösen, wie z. B. die Chromsäure selbst, verwendet werden. Beim Lösen der Chromsäure in Ä. versetzt man letzteren zweckmäßig vorher mit einer geringen Menge Öl, um eine heftige Einw., bezw. Entflammung zu vermeiden. Statt der Chromsäure kann man die Überchromsäure verwenden oder z. B. auch Chromylacetat.

Kl. 22h. Nr. 274971 vom 19/10. 1913. [4/6. 1914].

Hans Reisert, Cöln a. Rh., *Verfahren zur Verhinderung der Holzölgerinnung beim Erhitzen.* Es wurde beobachtet, daß ein Zusatz von Halogen oder solchen Verbb. und Körpergemischen, die leicht Halogen abspalten, also Chlor, Brom, Jod, Fluor und ihre leichter zersetzlichen Verbb. von *Holzöl* schon in geringer Menge die Gerinnung beim Erhitzen verhindern.

Kl. 23a. Nr. 274973 vom 22/2. 1913. [4/6. 1914].

Gebr. Strobentz Fabriks-Akt.-Ges. für Chem. Farben, Produkte, Lacke und Firnisse und **Ludwig von Kreybig**, Budapest, *Verfahren zur Behandlung von Fetten und Ölen mit Katalysatoren.* Es wird das zu behandelnde Gut, z. B. *Leinöl*, in die Katalysatoren enthaltende Kessel eingebracht und in diesen bis auf 120—130° erhitzt, worauf durch das Gut Luft durchgeblasen wird, die infolge der Wrkg. der Katalysatoren, insbesondere des *Kobaltoxyds*, zuerst die im Gute vorhandenen färbenden Stoffe oxydiert, derart, daß die Unterbrechung der Behandlung nach erfolgter Oxydierung der färbenden Stoffe ein beinahe farbloses Öl, bei der Weiterführung der Oxydierung aber ein weißes, bezw. farbloses Umwandlungsprodukt erhalten wird.

Kl. 23c. Nr. 275055 vom 22/4. 1913. [6/6. 1914].

Werner Esch, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Heißlauf anzeigenden Schmiermitteln und Schmiermittelzusätzen.* Den Schmiermitteln, bezw. Schmiermittelzusätzen wird Naphthalinschwefel einverleibt, der durch Zusammenschmelzen von Naphthalin u. Schwefel hergestellt wird. Beim Heißlauf entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der sich durch seinen Geruch bemerkbar macht.

Kl. 26d. Nr. 274957 vom 22/4. 1911. [2/6. 1914].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren zur Ausscheidung des Naphthalins aus Gasen der trockenen Destillation*, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach Verlassen des Ammoniaksättigers bei einer Temp., die über dem Taupunkt für Naphthalin liegt, durch im Gleichstrom eingespritztes kaltes Wasser oder Gaswasser plötzlich abgekühlt, und die durch die Abkühlung entstehenden Naphthalinkrystalle mit dem Kühlmittel beständig abgeführt werden.

Kl. 28a. Nr. 274974 vom 2/2. 1913. [4/6. 1914].

Edmund Dammer, Duisburg, *Verfahren zur Herstellung eines zur Entfärbung und Klärung von Gerb- und Farbstoffextrakten dienenden Mittels aus Sojabohnen.* Werden Sojabohnen sorgfältig gereinigt, gemahlen und ohne jeden Zusatz (also nicht nach dem bekannten Brüh- und hydr. Preßverf.), auch ohne Einbrausen von Dampf, mechanisch entfettet und getrocknet, und diese Arbeitsvorgänge, beginnend mit dem Mahlen, öfter wiederholt, wobei man dafür sorgt, daß Schalen und Stärketeilchen entfernt werden, so tritt eine Veränderung der Proteinsubstanz ein, wodurch diese in lösliche Form übergeht. Die so veränderte Stickstoffsubstanz, welche in ihren Eigenschaften dem Albumin ähnelt, eignet sich zum Entfärben und Klären von Gerb- und Farbstoffextrakten, da sie den Gerbstoff kaum angreift, jedoch die färbenden Substanzen ausfällt.

Kl. 29b. Nr. 274658 vom 10/1. 1913. [25/5. 1914].

Max Wassermann, Kalk-Cöln, *Verfahren zur Herstellung von Lösungsflüssigkeit für Cellulose.* Es wird pulverförmiges Kupferoxydul unter Zugabe von entsprechenden Mengen Chlorammonium bei niedriger Temp. in Ammoniak aufgel. u. der Mischung Kali- oder Natronlauge so lange zugesetzt, bis sich ein hellblauer

Nd. bildet, der sich in der Kälte ziemlich rasch und vollständig absetzt, und von dem die überstehende Lsg. abgezogen werden kann. Diese Fl. hat einen sehr erheblichen Kupfergehalt und löst *Cellulose* und Zellstoff in hohem Grade auf.

Kl. 29b. Nr. 275016 vom 5/10. 1913. [5/6. 1914.]

Hermann Timpe, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für Kunstseide und andere geformte Gebilde*, dadurch gekennzeichnet, daß Magermilch durch Zusatz von etwa 2% Alkali zers., aus der durch Filtrieren erhaltenen klaren Lsg. das Eiweiß durch verd. SS. gefällt, gewaschen u. durch andauernde Einw. einer etwa 3%ig. Alkalilauge bei bestimmter Temp. in eine zähe, fadenziehende M. verwandelt wird, welche aus der alkal. Lsg. durch SS. gefällt, geformt und durch Einw. von Formaldehyd, Chromsalzen oder ähnlich wirkenden Körpern unl. gemacht wird.

Kl. 39a. Nr. 274554 vom 12/11. 1912. [28/5. 1914].

K. Albin Gärtner und **K. August Nestler**, Wiesa, Sachsen, *Verfahren zur Herstellung von Schläuchen aus einer Masse von Leim, Glycerin und pulverförmigen Stoffen* (Talkum, Farbstoffe u. dgl.). Der hohle Strang wird unmittelbar nach dem Düsenaustritt in eine Kühlflüssigkeit aus Spiritus u. dgl. von etwa —15° geleitet, worauf nach genügender Durchkühlung in einer Formalinlösung das Härten des Schlauches erfolgt.

Kl. 39b. Nr. 275061 vom 11/2. 1913. [6/6. 1914].

Ludwig Sachs, Pozsony-Ligetfalu, Ungarn, *Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen von Altgummi*, darin bestehend, daß der feingemahlene Gummiabfall der Einw. einer Mischung von schwefelbaren Ölen u. Metallsulfiten bei erhöhter Temp. und gegebenenfalls bei erhöhtem Druck ausgesetzt wird.

Kl. 39b. Nr. 275160 vom 24/7. 1912. [9/6. 1914].

Walther Wolff & Co., G. m. b. H., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen*, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Patt. 247189 u. 253839 und 272517 (C. **1914**. I. 1470) beschriebenen Verbb. in feuchtem Zustande bei gewöhnlichem oder erhöhtem Luftdruck oder unter Vakuum mit oder ohne Zusatz von Füllmitteln gepreßt oder gewalzt und gehärtet werden.

Kl. 40a. Nr. 274696 vom 7/5. 1912. [27/5. 1914].

Friedrich C. W. Timm, Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von Zinkoxyd durch Schmelzen von zinkhaltigen Stoffen mit von oben nach unten hindurchgehenden Feuergasen*, dadurch gekennzeichnet, daß die zinkhaltigen Stoffe auf einer durchlässigen, aus solchen Stoffen, die die Abgabe von Zink herbeiführen oder begünstigen (z. B. Kohlenstoff, Kalk, Eisen), bestehenden Schicht behandelt werden.

Kl. 40a. Nr. 275105 vom 13/9. 1912. [8/6. 1914].

Kurt Albert, Wiesbaden, **Ernst Ellenberger**, Neuß a. Rh., u. **Carl von der Linde**, Crefeld, *Verfahren zum Ablösen von Überzugsmetallen mittels Quecksilbers unter Wiedergewinnung des letzteren durch Destillation.* Es werden die Metallabfälle nicht, wie bisher üblich, mit fl. Quecksilber behandelt, sondern mit dampfförmigem, und zwar in der Weise, daß sich das Quecksilber auf den k., zu behandelnden Abfällen kondensiert, sich dort mit den lösenden Metallen amalgamiert und als fl. Amalgam abtropft, bezw. abfließt.

Kl. 42i. Nr. 275084 vom 9/12. 1911. [9/6. 1914].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur quantitativen Analyse*

von Gasgemischen mit bekannten Bestandteilen, in der Weise, daß in dem Gasgemisch durch eine rotierende Bewegung ein Druckunterschied erzeugt wird, der zur Best. der Menge jedes Bestandteiles des Gasgemisches benutzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei Gasgemischen mit mehr als 2 Bestandteilen zunächst ein Druckunterschied in dem gesamten Gas erzeugt wird und dann ein Bestandteil durch Absorption entfernt, und in dem übrigbleibenden Teil wiederum ein Druckunterschied erzeugt wird. Die Erfindung besteht weiter darin, daß man auch das zu untersuchende Gasgemisch, falls es mehr als 2 Bestandteile enthält, teilt u. den einen Teil zunächst durch einen Absorptionsapp. und dann erst in den App. zur Erzeugung eines Druckunterschiedes führt, während man den anderen Teil direkt in einen Zentrifugalventilator führt, wobei man in die Leitung einen Widerstand einschalten kann, der dem Widerstand u. Rauminhalt des Absorptionsgefäßes entspricht. Man erhält auf diese Weise in beiden Zentrifugalventilatoren Druckunterschiede, die gleichzeitig entnommenen Gasmengen entsprechen.

Kl. 42i. Nr. 275106 vom 8/6. 1912. [9/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 275084; s. vorsteh. Ref.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur quantitativen Analyse von Gasgemischen mit bekannten Bestandteilen.* Gemäß der Erfindung werden chemische Reaktionsvorgänge, bei denen gasförmige Reaktionsprodd. auftreten, dadurch geregelt, daß man die gasförmigen Reaktionsprodd. nach dem Verf. des Pat. 275084 in einem Analysator auf mechanischem Wege durch Zentrifugalwrkg. analysiert und das Ergebnis der Analyse von der Anzeigevorrichtung auf eine Vorrichtung zum selbsttätigen Regeln desjenigen Reaktionsvorganges überträgt, durch welchen die gasförmigen Reaktionsprodd. entstanden sind.

Kl. 42i. Nr. 275107 vom 8/6. 1912. [9/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 275084; früheres Zus.-Pat. 275106; s. vorst. Ref.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur quantitativen Analyse von Gasgemischen mit bekannten Bestandteilen.* Mit dem zu untersuchenden Gasgemisch wird gleichzeitig in einem zweiten Behälter ein Vergleichsgas mit bekanntem Mol.-Gew. mit derselben Umdrehungszahl in Umdrehung versetzt, wobei beide Gasarten auf gleiche Temp. u. unter gleichem Druck gehalten werden. Die gleiche Temp. kann man beispielsweise dadurch erzeugen, daß man beide Gase durch ein Kühlgefäß leitet, bevor sie in den Analysator geschickt werden, der zweckmäßig ebenfalls auf der gleichen Temp. gehalten wird. Den gleichen Druck erzeugt man dadurch, daß man die Gase auf die beiden Seiten einer Membran wirken läßt, die sich unter der Einw. des hohen Druckes soweit verschiebt, bis das Gleichgewicht zwischen den beiden Gasdrucken hergestellt ist, oder dadurch, daß man die Austrittsöffnungen der beiden Rotationsapp. in eine gemeinsame Abzugsleitung oder in die freie Luft münden läßt. Die Druckunterschiede in den beiden App., in denen die Gase in Umdrehung versetzt werden, werden nun auf einen Anzeigeapp. übertragen, der das Verhältnis der Druckunterschiede direkt anzeigt.

Kl. 48c. Nr. 274860 vom 11/6. 1910. [2/6. 1914].

Vereinigte chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co., Wien, *Verfahren zur Herstellung weißer Emaillen mit Hilfe von Zirkonverbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß als Trübungsmittel ein aus *Zirkonsilicat* durch Abspaltung nur eines Teiles der Kieselsäure, z. B. durch Erhitzen mit Ätznatron, erhaltenes voluminöses Pulver verwendet wird.

Kl. 48d. Nr. 274861 vom 1/5. 1912. [29/5. 1914].

Ernest Julius Joseph Tonet, Watermael, Belgien, *Verfahren zum Schwärzen von Metallen*, die mit einer Eisenphosphatschicht versehen werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallgegenstand darauf einer Flamme ausgesetzt wird, welche mit einer Mischung von Petroleum, Holzkohle, Kochsalz, Ammoniak und Terpentinöl gespeist wird.

Kl. 85b. Nr. 274650 vom 27/8. 1912. [26/5. 1914].

Paul de Brünn, Düsseldorf, *Mittel zur Wasserenthärtung nach Art der basenaustauschenden Silicate*, bestehend aus den Doppelverbb. der Kieselsäure mit Alkalien und den Elementen Zinn, Blei, Zirkon oder Titan. Sie werden zweckmäßig dadurch erhalten, daß Lsgg. der Halogen- oder anderer Salze des Zinns, Bleis, Zirkons oder Titans in Ggw. von Alkalisalzen mit Natriumsilicat versetzt und erhitzt worden sind.

Bibliographie.

Hammarsten, O., Lehrbuch der Physiologischen Chemie. Unter Mitwirkung von **S. G. Hedin**. 8., umgearbeitete Auflage. Wiesbaden 1914. gr. 8. VIII und 963 SS. mit 1 Spektraltafel. Mark 24.

Hassack, K., Lehrbuch der Warenkunde (mit Ausschluß der chemischen Produkte). 5. Auflage. Wien 1913. gr. 8. IX und 388 SS. mit 8 Tafeln u. 225 Figuren. Leinenband. Mark 5.

— Leitfaden der Warenkunde mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 6. Auflage. Wien 1913. gr. 8. VII und 318 SS. mit 1 Karte, 8 Tafeln und 215 Figuren. Leinenband. Mark 3,50.

Jones, H. C., A new Era in Chemistry. London 1913. 8. cloth. Mark 8,50.

Kolkwitz, R., Pflanzenphysiologie. Versuche u. Beobachtungen an höheren und niederen Pflanzen, einschließlich Bakteriologie und Hydrobiologie mit Planktonkunde. Jena 1914. gr. 8. V u. 258 SS. mit 12 Tafeln (4 col.) u. 115 Figuren. Mark 9.

Prelinger, O., Die Photographie, ihre wissenschaftlichen Grundlagen und ihre Anwendung. Leipzig 1914. 8. IV u. 113 SS. mit 65 Figuren. Mark 1.

Richter, V. v., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 13., neubearbeitete Auflage, von **H. Klinger**. Bonn 1914. gr. 8. mit 2 Spektraltafeln und 47 Figuren. Mark 10.

Rimbach, E., Chemisches Praktikum für Mediziner. 3., neubearbeitete Auflage. Bonn 1914. 8. Leinenband. Mark 4.

Strahlung und Quanten. — Die Theorie der Strahlung und der Quanten. Verhandlungen auf einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft (30. Okt. bis 3. Nov. 1911). Mit Anhang über die Entwicklung der Quantentheorie vom Herbst 1911 bis Sommer 1913. Deutsch herausgegeben von **A. Eucken**. Halle 1914. gr. 8. XII u. 405 SS. mit 24 Figuren. Mark 15,60.

Thompson, J. J., Rays of positive Electricity and their Application to chemical Analysis. London 1913. 8. 140 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.

Tilden, W. A., The Progress of Scientific Chemistry in our own Times, with biographical Notices. 2. edition. London 1913. 8. cloth. Mark 7,80.

Schluß der Redaktion: den 29. Juni 1914.