Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II. **Nr. 4.** **29. Juli.**

Apparate.

Francis William Gray, *Ein adiabatisches Calorimeter.* Bei dem beschriebenen Calorimeter erfolgt das Heizen und Kühlen im adiabatischen Mantel durch einen Wasserstrom in einem biegsamen Kupferrohr, das in das Mantelwasser eingetaucht ist; letzteres bleibt im Mantel (vgl. auch BENEDICT, HIGGINS, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 461; C. **1910**. I. 2136). (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1010—14. April. Aberdeen. Univ. Phys.-Chem. Abt.) FRANZ.

F. L. Sharp, *Ein einfacher Ersatz für Bleitiegel oder -schalen.* Für *Silicatunterss.* überzieht man die Innenseite eines Porzellantiegels mit Bleifolie; einen Bleidraht erhält man durch Zusammenrollen von Bleifolie. (Chem. News. **109**. 232. 15/5.) FRANZ.

Albert Turpain, *Registriermikroampèremeter mit photographischer Aufzeichnung und Messungen, die sich mit seiner Hilfe ausführen lassen.* Vf. beschreibt zwei registrierende Mikroampèremeter, die durch die Verwendung intensiver Magnetfelder und sehr schmaler Rahmen gekennzeichnet sind. Der eine Typ ist wenig empfindlich, aber kräftig, der andere wenig kräftig, aber äußerst empfindlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1411—14. [18/5.*].) BUGGE.

Percy H. Walker und **Lorin H. Bailey**, *Ein einfacher Extraktionsapparat.* Der App., der durch einen praktischen Metallkühler leicht zu Serien zusammenschaltbar ist, wird eingehend beschrieben. Alles Nähere ergibt sich aus den Abbildungen des Originals. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 497—99. Juni. [20/2.] Washington. Bureau of Chemistry, Dept. of Agriculture.) GRIMME.

C. C. Fletcher, *Eine Schüttelmaschine für mechanische Bodenanalysen.* Vf. kritisiert den App. FREEMAN WARDS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 147; C. **1914**. I. 1134) und moniert vor allem das geringe Fassungsvermögen u. die angegebene kurze Schütteldauer. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 517—18. Juni. [24/2.] Washington. Dept. of Agriculture, Bureau of soils.) GRIMME.

Henri Vigreux, *Eingeschliffener Apparat für die Vakuumdestillation von Körpern, welche Kork angreifen.* Der App. (Figur im Text) besteht aus dem Destillationskolben, einem Destillationsaufsatz und einem zum Auffangen des Destillats bestimmten Kolben. Alle Verbindungsteile sind eingeschliffen. — Zu beziehen von LEUNE, Paris, rue du Cardinal-Lemoine 28 bis. (Ann. Chim. analyt. appl. **19**. 220 bis 221. 15/6.) DÜSTERBEHN.

R. Zsigmondy und **W. Bachmann**, *Handhabung des Immersionsultramikroskops.* Ausführliche Beschreibung des früher konstruierten Immersionsultramikroskops (Physikal. Ztschr. **14**. 975; C. **1913**. II. 1909), seine Aufstellung und Hand-

habung. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 281—95. Juni. [14/3.] Inst. f. anorgan. Chem. Göttingen.) MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Über das erste Vorkommen des Namens „Chemie"*. Alle neueren Werke, welche sich mit der Geschichte der Chemie befassen, geben übereinstimmend an, daß der Name „Chemie" zum ersten Male, jedoch als ein schon bekannter, bei dem spätrömischen Schriftsteller JULIUS FIRMICUS MATERNUS (um 337 n. Chr.) auftauche. Tatsächlich tritt als älteste Quelle für das V. des Namens Chemie (= der ursprüngliche ägyptische Name der Wissenschaft von der künstlichen Herst. des Goldes u. Silbers) an seine Stelle bis auf weiteres ZOSIMOS aus Panopolis in Ägypten, der wahrscheinlich schon dem 3. Jahrhundert angehört und zu Alexandria eine Reihe griechischer Wörter schrieb, welche ausdrücklich der χημία (Chemia) oder χημεία (Chemeia) als Kunst des Gold- und Silbermachens Erwähnung tun. (Chem.-Ztg. **38**. 685—86. 30/5.) BLOCH.

Th. De Donder, *Über die Fundamentalgleichung der kinetischen Theorie. II.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 946—52; C. **1914**. I. 727.) Fortsetzung der theoretischen Unters. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1914**. 138—48. 7/3.) MEYER.

A. Smits, *Über kritische Endpunkte in ternären Systemen. II.* Es waren schon früher einige Fälle von ternären Systemen besprochen worden, bei denen kritische Endpunkte auftraten (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **19**. 296—307; C. **1910**. II. 1110). Es werden nun die verschiedenen möglichen Fälle systematisch erörtert und durch graphische Bilder veranschaulicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1912**. 184—92. 2/9. [29/6.] 1912. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ. Amsterdam. Sep. v. Vf.) MEYER.

A. Smits, *Ausdehnung der Theorie der Allotropie, Monotropie und Enantiotropie bei Flüssigkeiten.* Es wird die Theorie des Vfs. über die Allotropie auf den fl. Zustand ausgedehnt, u. zwar wird ein pseudobinäres System betrachtet, das sich im fl. Zustande nicht mischt. An der Hand mehrerer Zustandsdiagramme wird die Möglichkeit des Auftretens monotroper und enantiotroper fl. Formen erörtert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1912**. 361—69. 2/10. [28/9.] 1912. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ. Amsterdam. Sep. v. Vf.) MEYER.

Cyril James Peddle, *Zerfließlichkeit.* Teil I. *Die Zerfließlichkeit von Salzen der Ammoniumbasen.* Bei konstant gehaltener Luftfeuchtigkeit ist die *Zerfließlichkeit*, die von 1 g Substanz aufgenommene Menge W., in bewegter Luft erheblich größer als in ruhiger und wächst unter sonst gleichen Umständen schneller als die exponierte Oberfläche, und zwar um so mehr, je zerfließlicher der Stoff ist. Das Aussehen der Stoffe während der Wasseraufnahme, das übrigens gar kein Maß der Zerfließlichkeit ist, ist sehr verschieden. Die Geschwindigkeit der Wasserabsorption ist für die verschiedenen Salze sehr verschieden und ändert sich für das einzelne Salz mit der Zeit. Da das Ende der Zerfließlichkeit erst nach sehr langer Zeit eintritt, wurden die relativen Zerfließlichkeiten auf die dritte Stunde bezogen, in der die bei 25° zerfließlichsten Stoffe die größten Geschwindigkeiten aufweisen; mit Ausnahme des $N(C_2H_5)_4Cl$ ist die Reihenfolge der Salze nach der Gewichtszerfließlichkeit und nach der molekularen Zerfließlichkeit ungefähr die gleiche. Fol-

gende Reihen wurden erhalten: Chlorid > Bromid > Jodid; Methyl > Äthyl > Propyl > Butyl > Amyl, die Zerfließlichkeit nimmt also mit dem Mol.-Gew. ab; für die Äthyl- u. Propylaminchloride: Mono > Tetra > Di > Tri; für die Äthylaminbromide: Tetra > Tri > Di, doch ordnet sich diese Reihe bei längerer Zeit nach den Chloriden; für die Äthylaminjodide: Tri > Di > Tetra, letzteres gar nicht zerfließlich; unter isomeren Verbb. sind die Äthylaminverbb. die zerfließlicheren; für die Tetrapropylverbb.: Jodat > Bromat > Chlorat; arom. Gruppen vermindern die Zerfließlichkeit bedeutend, rein arom. Aminsalze sind nicht zerfließlich. Die Zerfließlichkeit ist wie die Löslichkeit eine konstitutive Eigenschaft, da sich keine additive Beziehung feststellen läßt; ebenso besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Zerfließlichkeit, doch ist die Löslichkeit aller einigermaßen zerfließlichen Stoffe bei 25° größer als 100.

Folgende Werte der tausendfachen *molekularen Zerfließlichkeit* (25°) wurden erhalten: NH_4Cl 45, $C_2H_5NH_3Cl$ 1179, $C_3H_7NH_3Cl$ 907, iso-$C_4H_9NH_3Cl$ 832, iso-$C_5H_{11}NH_3Cl$ 494. — $(CH_3)_2NH_2Cl$ 998, $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ 1003, $(C_3H_7)_2NH_2Cl$ 262. — $(C_2H_5)_3NHCl$ 792, $(C_2H_5)_4NCl$ 2013, $(C_3H_7)_4NCl$ 1895. — NH_4Br 5, $(C_2H_5)_2NH_2Br$ 591, $(C_2H_5)_3NHBr$ 839, $(C_2H_5)_4NBr$ 1008. — NH_4J 287, $(C_2H_5)_2NH_2J$ 216, $(C_2H_5)_3NHJ$ 394, $(C_2H_5)_4NJ$ 0. — $(C_3H_7)_4NBr$ 445, $(C_3H_7)_4NJ$ 0; $(C_3H_7)_4NClO_3$ 210, $(C_3H_7)_4NBrO_3$ 1153, $(C_3H_7)_4NJO_3$ 2010. — $(CH_3)(C_6H_5)NH_2Cl$ 589, $C_6H_5NH_3Cl$ 0. — $CaCl_2$ 1318, P_2O_5 1767, $NaNO_3$ 53. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1025—39. April. Barnsley, Yorkshire. The Grammar School.) FRANZ.

O. Lehmann, *Die optische Anisotropie der flüssigen Krystalle.* (Vgl. D. VORLÄNDER, Physikal. Ztschr. **15**. 141; C. **1914**. I. 937.) Vf. setzt die Gründe auseinander, die ihn dazu geführt haben, die Moleküle selbst als anisotrop anzusehen, so daß der krystallinische Charakter nicht erst durch ihre Anordnung zustande kommt. Die Identitätstheorie, die die chemischen Moleküle in der isotropen und krystallinisch-fl. Phase als identisch ansieht, ist infolge der Erscheinungen der Umwandlungstemp., der Plastizität von Krystallen und der Löslichkeit deformierter Krystalle unhaltbar. Er beschreibt die allmähliche Entw. seiner Vorstellungen über die isotrope Fl. von REINITZER mit öligen Streifen und die ersten fl. Krystalle. Er gibt die Überlegungen an, die dazu führen, das *krystallinisch-fl. Paraazoxyphenetol* dem monosymmetrischen Krystallsystem zuzuweisen. (Physikal. Ztschr. **15**. 617 bis 623. 15/6. [20/4.] Karlsruhe.) BYK.

Henry Crookes, *Über metallische Kolloide und ihre baktericiden Eigenschaften.* Geschichtliches über *Kollosole.* (Chem. News **109**. 217—19. 8/5. [8/4.*].) FRANZ.

Robert Bender, *Einige Versuche über das Ausfällen von kolloider Mastixlösung durch ein Gemisch zweier Elektrolyte.* Es wurde eine Mastixemulsion durch ein Gemisch zweier Elektrolyte ausgefällt. Der eine Elektrolyt war in den meisten Fällen Chlorwasserstoff. Es zeigte sich bei fast allen untersuchten Metallen, daß ein Teil des H-Ions durch eine nahezu äquivalente Menge Metallion ersetzt werden kann. Die zur Fällung nötige Konzentration an H-Ion ist vom verwendeten destillierten W. etwas abhängig; sie ist im Mittel $6 \cdot 10^{-4}$ Mol. im Liter. Die Hälfte, $3 \cdot 10^{-4}$ Mol., läßt sich ersetzen durch im Mittel $4 \cdot 10^{-4}$ Mol. eines Metallions. Eine Ausnahme machen die dreiwertigen Metalle. Die angestellten Verss. lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß die stark fällende Wrkg. dieser Metalle auf die B. von Hydroxyd durch Hydrolyse zurückzuführen ist. Außerdem verhalten sich anomal das *Gold*, das durch Komplexbildung fällungshemmend wirkt, u. das zweiwertige *Eisen*, das etwas stärker fällend wirkt als Wasserstoff, wohl infolge von Hydrolyse. Es scheint demnach die Annahme naheliegend, daß zur Fällung einer

Mastixlsg. von allen Metallen dieselbe Anzahl von Grammolekülen gebraucht wird, wenn nicht durch Hydrolyse, Komplexbildung, vielleicht auch Hydratation, die fällende Wrkg. verstärkt oder abgeschwächt wird. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist wohl die Annahme, daß die Fällung durch zwei Faktoren bedingt ist, und daß bei dem einen nur die molekulare Konzentration der Metallionen eine Rolle spielt. Als diese zwei Faktoren müßte man wohl die Entladung der Mastixteilchen und das Zusammentreten der entladenen Teilchen zu größeren Flocken ansehen. (Kolloid-Zeitschrift 14. 255—57. Mai. [28/2.] Freiburg i/B.) MEYER.

Ernst Küster, *Über rhythmische Krystallisation. Beiträge zur Kenntnis der Liesegangschen Ringe und verwandter Phänomene. III.* (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 339; C. 1914. I. 1957.) Um LIESEGANGsche Ringe zu erhalten, ist es nicht notwendig, zwei miteinander reagierende Stoffe in Gelatine gegeneinander diffundieren zu lassen; man erhält derartige geschichtete Strukturen auch beim Eintrocknen von nur einer Substanz in Gelatine. Liegt eine leicht krystallisierende Substanz vor, so erfolgt die Krystallisation in vielen Fällen rhythmisch. Es werden Verss. über die *rhythmische Krystallisation von Trinatriumphosphat, Kupfersulfat, Eisensulfat, Ferrocyankalium, Ammoniumsulfat* beschrieben und durch eine größere Anzahl von photographischen Wiedergaben erläutert. Die rhythmische Krystallisation hängt aber auch von dem kolloiden Medium ab, in dem das Eintrocknen vor sich geht. Eine wesentliche Vorbedingung für das Zustandekommen der rhythmischen Fällung ist die B. von Keimen, welche nur die in der nächsten Nähe befindlichen Teilchen der ausgefällten Substanz auf dem Wege der Diffusion noch erreichen können, während jenseits dieser eng gezogenen Grenzen des Wirkungsbereiches sich neue Keime bilden, die ebenso wirken wie die zuerst betrachteten. (Kolloid-Zeitschrift 14. 307—19. Juni. [10/3.] Bonn. Botan. Inst.) MEYER.

Dora Schmidt-Walter, *Über Adsorption.* Nach MC BAIN, O. DAVIS u. a. geht bei der Adsorption von Stoffen neben der reinen Oberflächenwrkg. noch eine langsamer verlaufende B. einer festen Lsg. einher. So wird bei der Adsorption von Jod aus Lsgg. durch Kohle der größte Teil fast augenblicklich adsorbiert; daneben findet aber noch eine langsame, wochenlang dauernde Aufnahme statt, die von der B. einer festen Lsg. von *Jod in Kohle* herrührt. Eine Nachprüfung der DAVISschen Verss. ergab jedoch, daß diese langsame Aufnahme auf chemische Zerss. zurückzuführen ist. Bei der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels (Benzol), tritt das Gleichgewicht so schnell ein, daß nur ein Niederschlagen auf der Oberfläche der Kohle, d. h. eine Adsorption stattfinden kann. Die Verss. von MC BAIN lassen sich so durch die Annahme erklären, daß die Kohle feine Poren und Kanäle enthält, in welche das Gas nur langsam hineindiffundiert. Die B. einer festen Lsg. konnte nicht festgestellt werden. Die Formel von G. C. SCHMIDT

$$\left(\frac{a-x}{v}\right)S = K \cdot e^{\frac{A(S-x)}{iS}} \cdot x$$

gibt die Verss. über die *Adsorption von Essigsäure in Wasser, Benzol und Toluol* bis zu 5%ig. Lsgg., ferner von *Jod* in den verschiedensten Lösungsmitteln wieder. Die Konstanten A und S sind dabei unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Indessen darf diese Tatsache nicht als Bestätigung der SCHMIDTschen Theorie angesehen werden, da in derselben das Lösungsmittel vernachlässigt wird, was unstatthaft ist, wie die hier ausgeführten Verss. zeigen. Wegen dieser Vernachlässigung der Adsorption des Lösungsmttels kennt man bisher auch noch keine einzig wahre Adsorptionskurve. Essigsäure in Bzl. und Toluol zeigt eine starke

negative Adsorption. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 242—52. Mai. [20/2.] Physik. Inst. Univ. Münster.) MEYER.

John Don, *Ein Thymol-Menthol-Emulsoid in Glycerin.* Während Thymol in Glycerin etwas löslich ist, ist Menthol darin unl. Andererseits verflüssigen sich diese beiden Stoffe bei Zimmertemp. durch gegenseitiges Auflösen. Mischt man nun bei 80° 5 g Thymol und 2,5 g Menthol in 100 g Glycerin, so erhält man eine durchsichtige Fl., die aus zwei Schichten besteht. Die untere besteht aus Glycerin, in dem etwas Thymol gelöst ist, die obere ist durch eine schwache Gelbstichigkeit ausgezeichnet. Schüttelt man diese beiden Schichten unterhalb 80°, so erhält man eine trübe, opalescente Fl., die auf eine Suspension von Menthol-Thymoltröpfchen in Glycerin zurückzuführen ist. Die größeren Tröpfchen steigen nach mehreren Tagen in die Höhe, während die darunter befindliche Schicht monatelang haltbar ist. Die kleinsten Teilchen, von der Größenordnung 0,1 mm abwärts, besitzen keine BROWNsche Bewegung, wohl infolge der starken Viscosität des Glycerins. Der Tyndalleffekt ist ausgesprochen vorhanden. Die Viscosität der Emulsion ist größer als die des reinen Glycerins; auch die Oberflächenspannung ist eine andere. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 253—55. Mai. [28/2.] Royal Technical College. Glasgow.) MEYER.

O. Reitlinger, *Versuche über den Einfluß der Überlagerung von Wechselstrom auf die Gleichstromelektrolyse.* Es ist durch mehrfache Verss. bekannt, daß die Überlagerung eines Wechselstromes über einen Gleichstrom die Elektrolysenprodd. stark beeinflussen kann. Über die Wrkg. des Wechselstromes auf den Anodenvorgang bei unangreifbaren Elektroden kann man sich folgende Vorstellung machen: Der Wechselstrom zerstört die Überspannung und ermöglicht daher die B. derjenigen Stoffe, zu deren B. ein geringeres Potential erforderlich ist. Daher treten Zwischenprodd. in größerer und das Endprod. in geringerer Menge auf. Bestätigt wurde diese Vorstellung durch Verss. über die B. der *Perschwefelsäure*, von *Ozon*, die Oxydation von *Äthylalkohol* zu *Acetaldehyd* und von *Propylalkohol* zu *Propylaldehyd*, die Oxydation von *Ammoniak* zu *salpetriger S.* und von *Toluol* zu *Benzaldehyd* und *Benzoesäure*. Es ergab sich, daß bei der Elektrolyse von H_2SO_4 mit steigender Wechselstromstärke die Menge des gebildeten Ozons zu- u. die der Perschwefelsäure abnimmt. Ebenso tritt bei der Elektrolyse der Alkohole die B. von Aldehyd auf Kosten der S. in den Vordergrund. Es konnte ferner gezeigt werden, daß nur der negative Stromstoß des Wechselstromes wirksam ist, und daß diese depolarisierende Wrkg. bei hochfrequenten Strömen geringer wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 261—69. 1/5. [2/3.] Berlin. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

G. Gouré de Villemontée, *Fortpflanzung der Elektrizität durch Paraffinöl.* Die vom Vf. beschriebenen Verss. mit *Paraffinöl* bestätigen die schon früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 79; C. **1905**. II. 595) ausgesprochene Annahme, daß die Ausbreitung elektrischer Ladungen durch Paraffinöl in analoger Weise erfolgt wie die Elektrizitätsleitung in krystallisierten Körpern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1414—16. [18/5.*].) BUGGE.

W. Schottky, *Über den Einfluß von Potentialschwellen auf den Stromübergang zwischen einem Glühdraht und einem koaxialen Zylinder.* (Vgl. S. 4.) Nach dem Vf. und nach LANGMUIR (Physikal. Ztschr. **15**. 348; C. **1914**. I. 1538) soll das Potential, das angelegt werden muß, um unterhalb der Sättigung den Strom I pro cm von einem dünnen Draht nach einem koaxialen Zylinder vom Radius R fließen zu lassen, mit $(IR)^{2/3}$ proportional sein. Doch bedarf diese Formel verschiedener Korrektionen, die sich nicht durchweg nur auf kleine Potentiale beziehen. Durch

Messungen an *Wo-*, *Ta-* und *C*-Drähten in Zylindern von verschiedenem Radius wird im Gebiet unterhalb 11 Volt die annähernde Gültigkeit obiger Beziehung nachgewiesen; die Abweichungen haben den erwarteten Charakter. Bei Kohle ist die Erzielung reiner Kurven besonders schwierig, ein Umstand, der vermutlich durch langanhaltende Erzeugung positiver Ionen an heißen Kohledrähten zu deuten ist. Durch H_2 wird unterhalb des Ionisierungspotentials die Wrkg. der Raumladung begünstigt, oberhalb desselben mehr oder weniger aufgehoben. (Physikal. Ztschr. **15**. 624—30. 15/6. [13/5.] Steglitz-Jena. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Richard Lorenz, *Über die Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Ionenvolumen.* Das von G. R. MINES angedeutete Problem (vgl. S. 109) über die Beziehung zwischen dem Volumen und der Geschwindigkeit der Ionen ist schon vor längerer Zeit von LORENZ (Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 5; C. **1913**. I. 1393) rechnerisch und theoretisch bearbeitet worden. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 322. Juni. [12/5.] Inst. f. physikal. Chemie des Physikalischen Vereins. Frankfurt a/M.) MEYER.

William Ernest Stephen Turner und **Crellyn Colgrave Bissett**, *Der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und lösender Kraft einer Flüssigkeit.* Die Prüfung der WALDENschen Formel (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 633; C. **1908**. I. 1242) an Löslichkeiten von Elektrolyten (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1904; C. **1914**. I. 333), Nichtelektrolyten (HALBAN, Ztschr. f. physik. Ch. **84**. 129; C. **1913**. II. 737) und Gasen (JUST, Ztschr. f. physik. Ch. **37**. 342; C. **1901**. II. 81) ergibt, daß kein Parallelismus zwischen DE. und lösender Kraft einer Fl. besteht. Nur bei Elektrolyten scheint die DE. des Lösungsmittels überhaupt einen Einfluß, aber keineswegs einen bestimmenden, auf die Löslichkeit zu haben. Die Löslichkeit hängt vielmehr ebenso sehr von der Natur des gel. Stoffes wie von der des Lösungsmittels ab. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 947—52. April. Sheffield. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

H. L. Callendar, *Thermodynamik der Strahlung.* Die vom Vf. früher entwickelte Theorie der *Strahlung* und der *spezifischen Wärme* (vgl. Philos. Magazine [6] **26**. 787; C. **1913**. II. 1844) führte zu einer Formel für die Verteilung der Energie bei der vollkommenen Strahlung, deren Ableitung sich auf die Analogie zwischen Strahlung und idealem Dampf stützte. Vf. zeigt, daß man zum gleichen Resultat auch auf anderem, direkterem Wege kommen kann; wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] **27**. 870—80. Mai. Imperial Coll. S. W.) BUGGE.

J. de Kowalski, *Der oszillierende Funken als ökonomische Quelle ultravioletter Strahlen.* Die Wellenlänge, welche im Funkenspektrum dem Maximum der strahlenden Energie entspricht, verschiebt sich nach dem äußersten Ultraviolett, je stärker gedämpft der Funken ist. Die Dämpfung des Funkens ist eine Funktion der Funkenlänge und der Energie, die pro Zeiteinheit in diese hineingeschickt wird. Durch geeignete Variierung dieser beiden Faktoren gelingt es, die Energie des mittleren Ultravioletts bemerkenswert zu beeinflussen. Es werden ferner Verss. mit verschiedenen Elektroden mitgeteilt, aus denen der Einfluß der Natur der verwendeten Metalle (Messing, Al, Zn, Cu) zu ersehen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1337—39. [11/5.*].) BUGGE.

Alexandre Dufour, *Über einen kathodischen Oszillographen.* Vf. hat eine *Kathodenstrahlenröhre* konstruiert, die gestattet, periodische oder nicht periodische Erscheinungen auf photographischem Wege direkt zu registrieren. Genaueres über

die Versuchsanordnung, die sich besonders für Unterss. auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie eignet, im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1339—41. [11/5.*].) BUGGE.

J. Elster und **H. Geitel**, *Über eine notwendige Vorsichtsmaßregel bei der Photometrie sehr großer Lichtstärken mittels hochempfindlicher Alkalimetallzellen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **14**. 741; C. **1913**. II. 1109.) Bei großen Lichtstärken, z. B. der vollen Strahlung der Sonne im Sommer, steigen die Photoströme bis 10^{-3} Amp. Unter diesen Umständen hört die Proportionalität zwischen Lichtstärke u. Photostrom infolge einer Änderung des Entladungsvorganges auf, der sich dann dem Charakter der leuchtenden Entladung nähert. Bei hohen Beleuchtungsstärken werden daher zweckmäßig Zellen mit gutem Vakuum verwandt, während sich die Argonzellen noch für geringe Lichtstärken bis zu Sternhelligkeit herab eignen. Doch können auch für Sonnenlicht Zellen der letzteren Art benutzt werden, wenn man nur durch eine kleine Blende dafür sorgt, daß der Photostrom 10^{-6} Amp. nicht überschreitet. (Physikal. Ztschr. **15**. 610—11. 15/6. [6/5.].) BYK.

Hedwig Kohn, *Über das Wesen der Emission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe.* (Vergl. auch Physikal. Ztschr. **15**. 98; C. **1914**. I. 607.) Um zu entscheiden, ob die in der Bunsenflamme leuchtenden Metalldämpfe dem KIRCHHOFFschen Gesetz folgen, also Temperaturstrahler sind, wird folgende Anordnung benutzt: Der Heizstrom einer Nernstlampe, deren Bild auf die leuchtende Flamme fällt, wird variiert, bis das Spektrum der Flamme auf dem von der Nernstlampe herrührenden kontinuierlichen Spektrum gerade verschwindet. Der Dampf ist dann ein Temperaturstrahler, wenn die schwarze Temperatur der Flamme in diesem Augenblick mit der Temp. der Nernstlampe zusammenfällt. Die Temp. der Flamme wird pyrometrisch an einem Platin-Rhodiumdraht gemessen, der in der Flamme aufgehängt ist. Hierbei wird gefunden, daß die Temp. des Drahtes niedriger ist als die der Nernstlampe. Dies rührt aber daher, daß der Draht infolge seiner stärkeren Strahlung kälter ist als die umgebende Flamme. Heizt man den Draht elektrisch, so fällt bei einer bestimmten Stromstärke seine Temp. mit der Nernstlampe zusammen. Durch andere Messungen konnte festgestellt werden, daß bei dieser Stromstärke die Temp. des Drahtes gleichzeitig die der Flamme ist. Hierdurch wird also bewiesen, daß die Metalldämpfe Temperaturstrahler sind, und daß ihre Lichtemission nicht auf Lumineszenz beruht. Dies gilt sowohl in den heißen Leuchtgasflammen, sowie in solchen Flammen, die durch Zusatz von CO_2 bis auf etwa 1250° abgekühlt wurden. Dagegen scheint in den kalten Flammen, die man durch Verbrennung geeigneter Gemische von CS_2 und Luft erhält, bei etwa 670° Lumineszenz vorzuliegen. (Ann. der Physik [4] **44**. 749—82. 19/6. [11/3.] Breslau. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

H. Geiger, *Stoßweise Spitzenentladungen und die elektrische Methode der Zählung der α-Teilchen. Erwiderung auf die gleichlautende Arbeit der Herren L. Myssosky und K. Nesturch.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **43**. 561; C. **1914**. I. 1144.) Die Einwände der genannten Autoren werden als unberechtigt zurückgewiesen. (Ann. der Physik [4] **44**. 813—15. 19/6. [10/4.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

R. W. Wood und **G. A. Hemsalech**, *Die durch Ultra-Schumannwellen erregte Fluorescenz von Gasen.* WOOD hat früher (vgl. Philos. Magazine [6] **20**. 707; C. **1910**. II. 1276) versucht, eine *ultraviolette Fluorescenz* der *Luft* durch Wellen im Gebiet der Schumannstrahlen nachzuweisen. Die wieder aufgenommenen Verss. haben zwar diese Frage noch nicht völlig geklärt, wohl aber gezeigt, unter welchen

experimentellen Bedingungen weitere Arbeit Erfolg erwarten läßt. Bemerkenswerte Ergebnisse wurden mit bewegten und mit ruhenden Gasen erhalten. Manche Gase (z. B. Stickstoff) zeigen eine intensivere Fluorescenz, wenn sie sich in entgegengesetzter Richtung zum erregenden Strahlenbündel bewegen, während andere in ruhendem Zustande kräftiger erregt werden. Sauerstoff hat die Tendenz, die Fluorescenz von Gasen, mit denen er gemischt ist, zu zerstören. (Philos. Magazine [6] **27**. 899—908. Mai; Physikal. Ztschr. **15**. 572—78. 1/6. [29/4.] Paris. Sorbonne.) BUGGE.

W. H. Bragg, *Die Intensität der Reflexion von X-Strahlen durch Krystalle.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 575; C. **1914**. I. 1398.) Vf. berichtet über Verss., bei denen die Intensitäten reflektierter *X-Strahlen* von verschiedener Ordnung mit erhöhter Genauigkeit spektrometrisch verglichen wurden. Bei Verwendung von *Steinsalz* als reflektierender Krystall wurden Resultate erhalten, die mit der von DEBYE entwickelten Theorie (vgl. Ann. der Physik [4] **43**. 49; C. **1914**. I. 736) im Einklang stehen. Verss. mit *Diamant* führten zum Nachweis einer X-Strahlenabsorptionsbande. Die genaue Best. der Wellenlänge der *Rhodium*-X-Strahlen ergab den Wert $\lambda = 0{,}614 \times 10^{-8}$. (Philos. Magazine [6] **27**. 881—99. Mai. Leeds. Univ.) BUGGE.

M. de Broglie, *Über die Spektroskopie der aus Röntgenröhren emittierten Sekundärstrahlen und die Absorptionsspektren.* Die von *X-Strahlen* bestrahlten Körper emittieren eine *Sekundärstrahlung*, welche bei Elementen mit At.-Geww. > 30 sich hauptsächlich aus den charakteristischen Strahlen des verwendeten Elementes zusammensetzt. Vf. konnte mittels dieser Sekundärstrahlen das Spektrum der emittierten Strahlen erhalten (Methode des rotierenden Krystalls, vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 178; C. **1914**. I. 942). Die photographische Registrierung der Spektren gestattet auch, durch Einschalten von Schirmen Schlüsse auf das Absorptionsvermögen zu ziehen. Es bestätigte sich die schon von BARKLA und SADLER aufgefundene Tatsache, daß die Elemente im allgemeinen eine Absorptionsbande für Wellenlängen besitzen, die kürzer sind als die ihrer charakteristischen Strahlen. Die Absorption würde dann einer Umwandlung derjenigen einfallenden Strahlen entsprechen, die gerade noch fähig sind, die charakteristische fluorescierende Strahlung zu erregen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1493—95. [25/5.*].) BUGGE.

J. Laub, *Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen. II.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **15**. 342; C. **1914**. I. 1542.) Aus weiteren qualitativen Verss. schließt Vf., daß man es bei den von ihm beobachteten Erscheinungen mit einer Art Beugung der Röntgenstrahlen an den Rändern zu tun hat. Diese haben offenbar in hervorragendem Maße ausgezeichnete Struktureigenschaften (anisotrope Mikrostruktur), so daß an ihnen die Röntgenstrahlen abgebeugt werden können. (Physikal. Ztschr. **15**. 622—24. 15/6. [6/4.] Buenos-Aires. Departemento de Fisica del Instituto Nacional del Profesorato Secundario.) BYK.

A. L. Bernoulli, *Eine elementare Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes.* Dieselbe ergibt sich auf Grund folgender Hypothesen: Jedes strahlungsfähige Atom besteht in zwei isomeren Zuständen, einer aktiven u. einer inaktiven Modifikation; bei der Umlagerung in die aktive, emittierende Form wird die Energie $h\nu$ aufgenommen. Für das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Formen gilt das Massenwirkungsgesetz. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 269—71. 1/5. [7/3.] Basel. Physik.-Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

F. Henning, *Erzeugung und Messung sehr tiefer Temperaturen.* Kurzer Überblick über den Stand dieser Frage und Besprechung der Abhängigkeit des elek-

trischen Widerstandes von der Temp. (Die Naturwissenschaften **2**. 453—56. 8/5. Berlin-Lichterfelde.) BLOCH.

Albert Parker, *Die unteren Entflammungsgrenzen von Methan mit Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff.* Die Beobachtung, daß die untere Entflammungsgrenze von CH_4, CO und Leuchtgas in O höher als in Luft ist (Journ. Chem. Soc. London **103**. 934; C. **1913**. II. 843), veranlaßte die Best. der unteren *Entflammungsgrenze des Methans* in verschiedenen O-N-Gemischen. Hierbei wurde gefunden, daß die untere Grenze 5,77% CH_4 in einem Gemisch, das 75% N und 25% O enthält, ein Minimum ist; eine Erhöhung des O-Gehaltes bedingt ein langsames Steigen, eine Erniedrigung ein erheblich schnelleres Steigen des CH_4 im Grenzgemisch. Die untere adiabatische Grenze des CH_4 berechnet sich zu ca. 2%; die darüber hinaus erforderlichen 3,77% müssen den Verlust an Wärmeleitung und -strahlung decken. Da nun die Flamme in einem Gemisch von CH_4 u. O sich viel schneller ausbreitet, als in einem Luftgemisch, u. N auch ein besserer Wärmeleiter als O ist, so müßte im O-Gemisch der Energieverlust kleiner sein, und damit die untere Grenze des CH_4 tiefer liegen als in Luftgemischen. Das Experiment entscheidet aber umgekehrt, was wohl nur durch die größere spez. Wärme des O im Vergleich mit Luft zu erklären ist. Das Steigen der unteren CH_4-Grenze bei Verminderung des O unter 25% ist eine Folge der verminderten Verbrennungsgeschwindigkeit und des daher größeren Wärmeverlustes. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1002—9. April. Manchester. Univ.) FRANZ.

Hubert Frank Coward, Charles Cooper und **Julius Jacobs**, *Die Entzündung einiger Gasgemische durch elektrische Entladung* (vgl. Journ. Chem. Soc. London **101**. 2278; C. **1913**. I. 884). Die *Entzündungsempfindlichkeit* verschiedener Gasgemische wurde durch ihre *Entzündungsdrucke*, die kleinsten Drucke, bei denen durch einen bestimmten Funken noch Entzündung eintritt, gemessen. In der *H-O*-Reihe wächst die Empfindlichkeit sehr schnell mit wachsendem O-Gehalt bis hinauf zu etwa 70% O; bei konstantem Volumen kann *Knallgas*, das sich etwas unterhalb seines Entzündungsdruckes befindet, durch Zusatz von etwas O oder mehr H, selbst von N, CO_2, Ar zum Entflammen gebracht werden. Die relativen anzuwendenden Mengen von Verdünnungsmitteln bei den H-O- u. *CO*-O-Gemischen, das Verhalten der *CN*-O-, CH_4-O- u. C_2H_4-O-Gemische und die Unters. der Entladungsenergie ergeben, daß die Entzündung eines entflammmbaren Gasgemisches hauptsächlich von der Wärmeleitfähigkeit und der Entladungsenergie abhängt; als dritter Faktor kommt eine Aktivierung des O, wahrscheinlich eine Atomisierung, hinzu, wobei noch nicht feststeht, ob es sich um eine thermische oder ionisierende Wrkg. handelt. Der kühlende Einfluß eines Verdünnungsmittels wird nur merklich, wenn sich die Zus. eines Gemisches der Verdünnungsgrenze der Entzündbarkeit nähert. Hiernach sind die Resultate von EMICH (Monatshefte f. Chemie **21**. 1061; C. **1901**. I. 436) und DIXON (Journ. Chem. Soc. London **97**. 676; C. **1910**. I. 2061) zu erklären. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1069—93. April. Manchester. Univ. Techn. Abt.) FRANZ.

Paul Schübel, *Über die Wärmekapazität von Metallen und Metallverbindungen zwischen 18—600°.* Vf. untersuchte die *spezifische Wärme von* 13 *Metallen* (*Magnesium, Aluminium, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Antimon, Blei, Wismut, Kupfer, Zink, Silber, Zinn*) und 18 *Metallverbb.* (Cu_2Mg, Cu_3Al, CuAl, $CuAl_2$, Cu_3Sb, Cu_2Sb, AgMg, Ag_3Al, Ag_2Al, Ag_3Sb, $MgZn_2$, Ni_2Mg, Ni_3Sn, Co_3Sn, FeSi, Ni_2Si, Mg_2Si) nach der Mischungsmethode bis zu Tempp. von 600°, wobei aus den erhaltenen

mittleren spezifischen Wärmen graphisch die wahren spezifischen Wärmen ermittelt und in Tabellen für 100, 200, 300, 400, 500 und 600° zusammengestellt wurden.

Die Abhängigkeit der gefundenen *Atomwärme* bei konstantem Druck von der Temp. ist sowohl bei reinen Metallen, wie bei den Metallverbb. oberhalb 100° im allgemeinen nahezu linear. Vf. berechnete ferner den Einfluß, den die durch Überwindung äußerer und innerer Kräfte bei der Ausdehnung geleistete Arbeit auf den Wärmeeinhalt hat, und die Differenz $C_p - C_v$ zwischen den gefundenen Atomwärmen bei konstantem Druck und Volumen; anscheinend streben einige Metalle (Al, Mg, Cu, Ag, Zn, Sb) dem Grenzwert 5,97 zu, während es bei anderen Metallen (Fe, Ni, Bi, Sn, Co, Cr), bei denen der Grenzwert stark überschritten wird, fraglich ist, ob die Atomwärmen C_v diesen Grenzwert annehmen können.

Der Kurvenverlauf der wahren Atomwärmen ist bei den Metallverbb. ähnlich wie bei den Metallen. Der Grenzwert 5,97 wird von den gefundenen Atomwärmen C_p merkbar überschritten. Ob und für welche Metallverbb. der Grenzwert 5,97 möglich ist, kann mangels Kenntnis der für die Berechnung nötigen Größen vorläufig nicht entschieden werden. Die Abweichungen der spezifischen Wärmen der Metallverbb. von den nach der Mischungsregel berechneten liegen bei über der Hälfte innerhalb 2% und sind für einen großen Teil der untersuchten Verbb. nahezu unabhängig von der Temp. Da die vorkommenden Abweichungen im allgemeinen nicht 5% überschreiten, ist das NEUMANN-KOPPsche *Gesetz der Molekularwärmen* auch bei höherer Temp. gültig. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 81—119. 26/5. [18/3.] Göttingen. Inst. für physik. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Ludwig Nagele, *Die Bestimmung von c_p/c_v im Mittelschulunterricht.* Die Luft in zwei gleich großen, beiderseits mit Gummistopfen verschlossenen Glaszylindern wird durch gleiche, in den Zylinderachsen liegende, durch denselben Strom geheizte Pt-Drähte erhitzt; in dem einen Zylinder herrscht konstanter Druck, da durch einen Gummistopfen ein Glasrohr geht, das am anderen Ende unter W. mündet, im anderen Zylinder wird die eintretende Druckzunahme durch ein Manometer gemessen. Aus den beobachteten Zunahmen von Druck u. Volumen lassen sich die erzielten Temperaturzunahmen berechnen, die sich, da in beiden Fällen die gleiche Menge Wärme zugeführt wurde, umgekehrt wie die *spez. Wärmen* verhalten. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27**. 161—63. Mai. Klagenfurt. Oberrealschule.) FRANZ.

G. Gruber, *Versuche zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des Ammoniaks.* Man leitet trockenes NH_3 durch ein stark glühendes, mit Bimssteinstücken beschicktes Verbrennungsrohr, entfernt das unzers. NH_3 durch Waschen mit verd. H_2SO_4 und sammelt das entstandene Gasgemisch in einer Meßglocke oder einem Gasometer. Die Anwesenheit des H erkennt man an der Verbrennung unter B. von W., seine Menge bestimmt man durch Verpuffen mit O im Eudiometer; die Wiederholung des Vers. mit der nun bekannten, zur Entfernung des H gerade erforderlichen Menge O gibt reinen N. Zur Wiedervereinigung der beiden Gase durchfunkt man das Gemisch im Eudiometer über verd. H_2SO_4. Will man größere Mengen N aus NH_3 haben, so leitet man das getrocknete Gas durch ein erhitztes Verbrennungsrohr, in welchem sich ein Porzellanschiffchen mit feinem CuO und eine reduzierte Cu-Spirale befinden, u. fängt den N in einer pneumatischen Wanne auf; das entstandene W. sammelt sich in einem U-Rohr hinter dem Verbrennungsrohr. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27**. 163—67. Mai. Königsberg. Städt. Oberrealschule.) FRANZ.

O. Ohmann, *Die Chlorentwicklung mittels Kaliumpermanganats nebst Vereinfachungen und Ergänzungen zu den Chlorversuchen, insbesondere mit Metallwollen.*

Beschreibung der Darst. von Cl nach GRAEBE für Schulverss. u. der Chlorierung von Blattkupfer, Metallwollen (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **26.** 365; C. **1914.** I. 331), Fe- u. Sb-Pulver in Cl-Zylindern. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **27.** 167 bis 171. Mai. Berlin.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

N. Eumorfopoulos, *Der Siedepunkt des Schwefels nach der thermodynamischen Skala.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London **81.** Serie A. 339; C. **1909.** I. 622.) Die wesentlichsten Resultate dieser in Einzelheiten nicht wiederzugebenden Abhandlung sind die folgenden: Es wurde die thermodynamische Korrektion für den Kp. des Schwefels bestimmt und der Wert desselben auf der thermodynamischen Zentigradskala zu 444,61° gefunden. Der Wert des *Schmelzpunktes von Eis* auf der absoluten thermodynamischen Zentigradskala ist 273,13°. (Proc. Royal Soc. London **90.** Serie A. 189—203. 1/5. [29/1.] Univ. Coll. London.) BLOCH.

James Riddick Partington, *Eine Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen des Chlors, sowie eine Berechnung der spezifischen Wärmen mittels der Berthelotschen Zustandsgleichung.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **14.** 969; C. **1913.** II. 1914.) Die Methode ist die akustische von KUNDT mittels Messung der Wellenlängen in Chlor u. Luft an Staubfiguren. Als Staub wird SiO_2 verwendet. Aus den zunächst erhaltenen Werten des Verhältnisses der spezifischen Wärmen wird mit Hilfe der Zustandsgleichung von D. BERHELOT als korrigierter Wert berechnet:

$$\frac{C_p}{C_v} = 1{,}317 \pm 0{,}001,$$

woraus folgt: $C_v = 6{,}39$ cal., $C_p = 8{,}49$ cal. Für C_v ist früher in guter Übereinstimmung hiermit auf direktem Wege 6,1—6,2 gefunden worden. (Physikal. Ztschr. **15.** 601—5. 15/6. [27/4.] University of Manchester.) BYK.

P. A. Ellis Richards, *Die Einwirkung schwacher Säuren auf lösliche Fluoride.* Essig-, Butter-, Wein-, Milch-, Apfel- und Citronensäure in 1%ig. Lsg. setzten aus 1%ig. Lsgg. von NaF und KF *Flußsäure* in Freiheit, wie durch Glasätzung nachgewiesen werden konnte. Ebenso verhielten sich Ameisen-, Salicyl- und Benzoesäure, sowie CO_2, die in die Lsgg. der Fluoride eingeleitet wurde. Borsäure zeigte keine Einw. Auf CaF_2 wirkten die genannten SS. nicht ein. Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure, HBr u. HJ in verd. Lsgg. machten auch aus NaF und KF HF frei. (The Analyst **39.** 248—50. Juni; 308. Juli. [6/5.*].) RÜHLE.

Alfred Coehn und **Georges Prigent**, *Zur Photochemie des Ammoniaks.* In Fortsetzung früherer Unterss. über photochemische Gasgleichgewichte (z. B. COEHN und BECKER, Ztschr. f. physik. Ch. **70.** 88; C. **1910.** II. 1104) wurde Ammoniakgas im Quarzrohr mit der Quarzquecksilberlampe bestrahlt. Nach mehrstündiger Bestrahlung ergab sich quantitative Zers. des NH_3. Dieses Resultat ist auffällig mit Rücksicht auf eine Angabe von WEIGERT (Ann. der Physik [4] **24.** 243; C. **1908.** I. 92), nach welcher sich N_2 u. H_2 in sichtbarem Licht bei Ggw. von Chlor vereinigen. Durch Nachprüfung der Verss. von WEIGERT konnte deren Richtigkeit jedoch nicht bestätigt und keine Spur einer NH_3-Bildung nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 275—78. Photochem. Abt. d. Phys.-Chem. Inst. Göttingen.) SACKUR.

A. Blanc, *Über eine Strahlung, welche die Oxydation des Phosphors begleitet.* Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, welche die Beobachtung einer vom *Phosphor* ausgehenden ionisierenden *Strahlung* gestattet. Die Strahlung ist sehr wenig durchdringend, wird merklich von Luft absorbiert und durch ein Magnetfeld von 5000 Gauß nicht beeinflußt; Verss. mit FARADAYschen Zylindern ergaben keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein einer von der Strahlung transportierten Ladung. Es handelt sich also um eine Strahlung vom Typus der γ-Strahlung der radioaktiven Substanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1492—93. [25/5.*].) BUGGE.

Léon und **Eugène Bloch**, *Über die Funkenspektren einiger Elemente im äußersten Ultraviolett.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 784; C. **1914**. I. 1736.) Im Funkenspektrum des *Arsens* wurden 27 Linien zwischen λ 2133,70 und 1859,90, im Spektrum des *Antimons* 21 Linien zwischen λ 2068,45 und 1870,58 beobachtet (Wellenlängen im Original). Im Funkenspektrum des *Zinns* konnten die meisten der von HANDKE (Diss. Berlin 1909) beobachteten Linien zwischen λ 1984,7 und 1853 wiedergefunden werden; außerdem wurde eine starke Linie bei λ 2040,97 gemessen. Das Funkenspektrum des *Wismuts* zeigte zwei neue Linien mit den Wellenlängen 1973,15 und 1959,63. *Aluminium* hat bisher noch nicht ausgemessene Linien bei λ 2093,70, 2081,73, 2074,77, 2062,03, 2045,15 2022,96 und 2016,67. Im Funkenspektrum des *Cadmiums* wurden die Messungen von EDER und VALENTA vielfach erweitert; im Original werden die Wellenlängen von 31 Linien zwischen 2064,46 und 1855,32 mitgeteilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1416—18. [18/5.*].) BUGGE.

E. Marsden, *Der Durchgang von α-Teilchen durch Wasserstoff.* Trifft ein *α-Teilchen* mit der Geschwindigkeit V mit dem Kern eines *Wasserstoffatoms* zusammen, das sich in einer Richtung bewegt, die mit der ursprünglichen Richtung des α-Teilchens einen Winkel θ einschließt, so ist die Geschwindigkeit des H-Teilchens gegeben durch den Ausdruck $u = 1{,}6\ V \cos\theta$ (vgl. RUTHERFORD, Philos. Magazine [6] **27**. 488; C. **1914**. I. 1622 u. DARWIN, Philos. Magazine [6] **27**. 499; C. **1914**. I. 1623). Aus BOHRS Formel (vgl. Philos. Magazine [6] **25**. 10; C. **1913**. I. 681) für die „Geschwindigkeitskurve" eines geladenen Teilchens läßt sich ableiten, daß bei einem Zusammenstoß unter dem Winkel $\theta = 0$ das H-Teilchen eine Reichweite haben muß, die ca. 4 mal so groß ist wie die des α-Teilchens, das mit ihm zusammentrifft. Infolgedessen ist zu erwarten, daß beim Durchgang von α-Teilchen durch Wasserstoff H-Teilchen durch Szintillation in einer Entfernung nachzuweisen sind, die größer ist als die Reichweite der α-Teilchen. Diesen Nachweis konnte Vf. experimentell erbringen; es ergab sich, daß im Wasserstoff Teilchen erzeugt werden, die einen mindestens $3^1/_2$ mal so weiten Weg zurücklegen als die α-Teilchen. Die von diesen H-Teilchen auf einem ZnS-Schirm hervorgerufenen Szintillationen unterscheiden sich nur wenig von den durch α-Strahlen erzeugten; sie sind nicht so intensiv wie diese. Verss. bei erhöhtem Druck, bei denen die β-Strahlen durch ein starkes Magnetfeld abgelenkt waren, gestatteten, den Prozentsatz der von verschieden dicken Schichten Aluminium, Kupfer, Zinn u. Platin durchgelassenen H-Teilchen zu ermitteln; Kurven siehe Original. (Philos. Magazine [6] **27**. 824—30. Mai. Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

J. Holtsmark, *Versuche über die Lichterregung durch Kathodenstrahlen in Wasserstoff.* Die Intensitätsverteilung im Serienspektrum des Wasserstoffs ist bei der Erregung durch Kathodenstrahlen im Bereiche von 20—1700 Volt unabhängig von der Strahlgeschwindigkeit innerhalb einer möglichen Fehlergrenze von 20%. Die Intensitätsverteilung ist dagegen abhängig vom Druck, und zwar wird mit

steigendem Druck die Intensität der nach Rot gelegenen Glieder der Serie relativ stärker als die der nach Violett gelegenen. (Physikal. Ztschr. **15.** 605—8. 15/6. [Mai.] Kristiania. Würzburg. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

v. **Kohner** und **P. Winternitz**, *Die chemische Konstante des Wasserstoffs. Nachtrag.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **15.** 393; C. **1914.** I. 1916.) Vff. korrigieren einige Zahlenwerte und stellen die theoretischen Werte der *chemischen Konstante des* H_2 nach verschiedenen Formeln aus der Literatur zusammen. (Physikal. Ztschr. **15.** 645. 15/6. [11/5.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Julius Meyer, *Über Metallkrankheiten.* Es werden die *Veränderungen der Metalle* besprochen, die auf *allotrope Umwandlungen*, wie beim weißen und grauen Zinn, oder auf die *Forcierkrankheit*, wie beim gepreßten Messing, zurückzuführen sind. (Dtsch. Monatsschr. f. Zahnheilk. **1914.** 413—23.) MEYER.

E. N. da C. Andrade, *Regelmäßige Oberflächenmarkierungen an gestreckten Drähten aus weichen Metallen.* Werden Drähte aus festem *Quecksilber* bei —78° bis zum Zerreißen gestreckt, so beobachtet man an ihrer Oberfläche nach dem Zerreißen regelmäßige, ringförmige Markierungen, die den Anschein erwecken, als ob der Draht aus gleichen scheibenartigen Schichten bestünde. Gleichzeitig zeigt der Draht eine Zusammenziehung in einer Richtung, so daß der Querschnitt der Bruchfläche elliptische Form erhält. Dieselben Erscheinungen beobachtet man an Drähten aus *Zinn* und *Blei* (sowie *Natrium*, vgl. BAKER, Proceed. of the London Phys. Soc. 1913). Vf. führt diese Erscheinungen auf die Ggw. großer Krystalle von gleicher Form und geschichteter Anordnung in den betreffenden Metallen zurück. (Philos. Magazine [6] **27.** 869—70. Mai.) BUGGE.

Bernhard Neumann und **Einar Bergve**, *Elektrolyse von Gemischen geschmolzener Kalium- und Natriumsalze.* Da die Alkali- u. Erdalkalimetalle bei höherer Temp. zum Teil ihre Stellung in der Spannungsreihe ändern, so schien die Möglichkeit vorzuliegen, daß man unter Umständen aus Gemischen von Na- u. K-Hydroxyden reines Na abscheiden kann. Ehe diese Frage in Angriff genommen werden konnte, mußten die Schmelzpunkte von Gemischen von NaOH u. KOH u. ihren Carbonaten untersucht werden. Die Schmelzpunktskurve von technischem NaOH u. KOH durchläuft ein Minimum bei etwa 60% KOH und einer Temp. von 167°. Der Zusatz von Carbonaten zu dieser Schmelze erniedrigt ihren F. nicht, sondern erhöht ihn. In Gemischen von NaOH und Na_2CO_3 wird der F. proportional dem Zusatz von Na_2CO_3 der Theorie entsprechend erniedrigt.

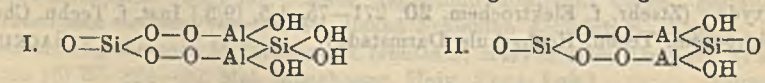
Die Elektrolyse derartiger geschmolzener Mischungen im Ni-Tiegel mit Ni-Elektroden ergab, daß sich stets Legierungen beider Metalle abscheiden. Im eutektischen Gemisch stieg die Ausbeute an K mit wachsender Stromstärke. Die carbonathaltigen Schmelzen zeigen etwa dasselbe Bild wie die Mischungen der Hydroxyde. (Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 271—75. 1/5. [9/3.] Inst. f. Techn. Chemie u. Elektrochem. Techn. Hochschule Darmstadt.) SACKUR.

R. W. Wood und **L. Dunoyer**, *Die optische Resonanz des Natriumdampfes bei Erregung einer einzigen D-Linie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1068; C. **1914.** I. 2032.) Es gelang den Vff., nachzuweisen, daß die von der D_2-Strahlung des *Natriums* allein erregte Resonanzstrahlung ebenfalls nur diese Strahlung enthält. Man kann also leuchtenden Natriumdampf erhalten, der ausschließlich eine der D-Linien emittiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1490—92. [25/5.*].) BUGGE.

P. Wenger und **L. Heinen**, *Versuche zur Reduktion von Dinatriumphosphat durch Wechselstrom.* (Vgl. WENGER und MIDHAT, Ann. Chim. analyt. appl. **17.** 321; C. **1912.** II. 1717.) Es wurde die Reduktion von Dinatriumphosphatlsgg. als Funktion der Zeit, Temp. und Konzentration mit Hilfe eines Wechselstromes von 0,4 Amp. und 47 Volt unter Benutzung von feststehenden und rotierenden Kupferelektroden studiert. Die Best. des gebildeten Phosphits erfolgte nach der Methode von RUPP und FINCK. — Eine Reduktion zu Phosphit trat stets, in einigen Fällen sogar in erheblichem Maße ein. (Ann. Chim. analyt. appl. **19.** 209—11. 15/6. Genf. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Charles Kenneth Tinkler, *Die relativen Stärken von Ammoniumhydroxyd und substituierten Ammoniumhydroxyden, gemessen durch ihre Wirkung auf eine Pseudobase.* Teil I. (Vgl. DOBBIE, LAUDER, TINKLER. Journ. Chem. Soc. London **85.** 121; C. **1904.** I. 732.) Die Umwandlung der durch Oxydation des Laudanosins von PYMAN erhaltenen Pseudobase in die Carbinolform wird durch OH′ bewirkt und ist von einer Änderung der Absorption u. Fluorescenz begleitet (Journ. Chem. Soc. London **101.** 1252; C. **1912.** II. 1461). Nimmt man nun an, daß einer bestimmten [OH′] eine spektroskopisch meßbare Umwandlung von Pseudobase in Carbinol entspricht, so wird man für eine beliebige Base [OH′] bestimmen können, wenn man von einer Base mit bekannter Dissoziation die Konzentration kennt, die den gleichen Einfluß auf die Absorption hat. Bei der Ausführung der Versuche wurden Lsgg. der zu untersuchenden Basen mit einer Lsg. der Pseudobase gemischt, so daß die Konzentration der letzteren $^1/_{2000}$-n. war, u. ihre bei 15° erhaltenen Absorptionsspektren mit den Absorptionen von Lsgg. mit bekanntem Gehalt an Carbinol- u. Ammoniumform verglichen. Aus den erhaltenen und graphisch dargestellten Resultaten geht hervor, daß bei 1,0-n. $NH_4 \cdot OH$, 0,074-n. $CH_3 \cdot NH_3 \cdot OH$, 0,0603-n. $(CH_3)_2NH_2 \cdot OH$, 0,5-n. $(CH_3)_3NH \cdot OH$, 0,00783-n. $(CH_3)_4N \cdot OH$ und 0,00783-n. NaOH gerade die Hälfte der Pseudobase als Carbinol vorliegt. Diese Reihenfolge der Basen nach ihrer Stärke stimmt mit anderen Resultaten überein. Für n. bis $^1/_8$-n. NH_4OH wurde als mittlere Dissoziationskonstante $5{,}9 \cdot 10^{-5}$, für n. bis $^1/_{16}$-n. $(CH_3)_3NH \cdot OH$ $11{,}9 \cdot 10^{-5}$ gefunden; die Konstante für $CH_3NH_3 \cdot OH$ u. $(CH_3)_2NH_2 \cdot OH$ sinkt mit fortschreitender Verdünnung; $(CH_3)_4N \cdot OH$ verhält sich wie NaOH; die angeführten Werte können ungenau sein, da Nebenrkk. nicht ausgeschlossen sind. Die Gleichgewichtskonstante der Carbinolammoniumbaseisomerie ist K = [Ammoniumbase]·[OH′]/[Carbinol] = 0,0076. (Journ. Chem. Soc. London **105.** 995—1002. April. Birmingham. Edgbaston. Univ.) FRANZ.

J. Ssamoilow, *Über die chemische Struktur des Kaolins.* (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg **1909.** 1137; C. **1910.** I. 470.) Um festzustellen, welcher Körper zurückbleibt nach dem Entfernen des W. aus dem Kaolin wurden die thermischen Effekte beim Erhitzen des Kaolins untersucht. Die Verss. wurden in einem elektrischen Tiegelofen ausgeführt. Die Resultate sind graphisch dargestellt. Dem *Kaolin* kommt die Formel I. zu. Bei vollständiger Entfernung des W. zerfällt



Kaolin in SiO_2 u. in eine besondere Modifikation des Al_2SiO_5. Die Zus. der Salze der Kaolingruppe leitet sich von dem Kern II. ab. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914.** 779—94. 15/6. Landw. Inst. Moskau.) SCHÖNFELD.

B. Bleyer und **L. Pacznski**, *Über Berylliumborate.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **84.** 1; C. **1913.** II. 755.) Es sollte der Reaktionsverlauf zwischen frisch ge-

fälltem Berylliumhydroxyd und Borsäure näher untersucht werden. Dazu wurden Borsäurelsgg. bekannten Gehaltes mit Berylliumsulfatlsgg. von bekanntem Gehalte gemischt, mit Ammoniak versetzt und dann mit W. zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt. Als beste Reihenfolge ergab sich: Be-Lsg., Borsäurelsg., NH_3. Es ergab sich, daß frisch gefälltes $Be(OH)_2$ Borsäure nach Maßgabe des HENRYschen Gesetzes sowohl bei Zimmertemp., wie auch bei der Siedetemp. aufnimmt. Auf nassem Wege lassen sich keine definierten Verbb. zwischen $Be(OH)_2$ und $B(OH)_3$ erhalten. Es entstehen auf diesem Wege vielmehr feste Lsgg. von Borsäure in Berylliumhydroxyd. Das von G. KRÜSS und H. MORATH beschriebene *Berylliumborat*, $5BeO \cdot B_2O_3$, ist als chemisches Individuum zu streichen. Bei Zimmertemp. werden 18,89% und bei Siedetemp. 9,8% der ursprünglich vorhandenen Borsäure von Berylliumhydroxyd aufgenommen.

Die Verss. über das Verhalten von Boraxlsgg. gegen Berylliumlsgg. ergaben, daß bei den Fällungen mit k. gesättigten Boraxlsgg. die im Bodenkörper gebundene Borsäure mit abnehmender Konzentration mit der dadurch bedingten gesteigerten Hydrolyse und anwachsenden Löslichkeit des Berylliumborats abnimmt. Zur Erzielung guter Resultate sind möglichst konz. Berylliumlsgg. zu verwenden. Bei Verwendung h. gesättigter Boraxlsgg. und damit gesteigerter Konzentration der Polyborationen nimmt die Menge der im Bodenkörper gebundenen Borsäure erheblich zu. Überschüsse der Fällungsmittel über die äquivalenten Mengen, sowohl von Borax, als auch von Berylliumsalz, beeinträchtigen die B. von borsäurereichen Bodenkörpern. Als Fällungsmittel sind Borax und Borsäure + NH_3 in äquivalenten Mengen bei gleicher, wenn auch nur kleiner Konzentration in bezug auf ihre Wrkg. gleichwertig. Ein Zusatz von Na_2SO_4 und eventuell Ammoniumsulfat ist ohne Einfluß. Die an Borsäure reichsten Bodenkörper werden erhalten, wenn man möglichst große Mengen Berylliumhydroxyd in äquivalentem Verhältnis mit Borax in möglichst konz. Form zur Anwendung bringt. (Kolloid-Zeitschrift 14. 295—306. Juni. [4/3.*] München. Lab. f. angew. Chem.) MEYER.

Philip E. Browning, *Einwirkung des Broms auf die Lanthan- und Didymhydroxyde.* (Vgl. BROWNING und ROBERTS, Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 302; C. 1909. II. 2198.) Bromwasser löst die in verd. Kalium- oder Natronlauge suspendierten, cerfreien Hydroxyde der Ceriterden mit ungleicher Geschwindigkeit; am raschesten wird das Lanthanhydroxyd gel. Auf diese Beobachtung gründet Vf. eine *Methode zur Trennung des La vom Nd und Pr.* Vergleichende Verss. ergaben, daß diese Brommethode zu Beginn der Trennung weit rascher arbeitet als das AUERsche Verf. der fraktionierten Krystallisation der Doppelnitrate, daß letzteres aber am Ende der Trennung der Brommethode überlegen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1679—80. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

Fritz Wirth, *Über die Alkalidoppeloxalate des Scandiums, über Scandiumschwefelsäure und Scandiumsulfid.* Das Oxalat der Scandinerde ist, ebenso wie das Thoroxalat, ll. in h. Alkalioxalatlsgg., sowie in Ammoniumoxalat. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist sehr groß, besonders beim Natriumsalz, ebenso scheidet sich dieses in der Kälte am schnellsten ab, während das Ammoniumdoppelsalz etwa 2—3 Tage zur Abscheidung benötigt. Die Doppelsalze, *Scandiumnatrium-*, bezw. *Scandiumkalium-*, bezw. *Scandiumammoniumoxalat*, $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 3Me_2C_2O_4 \cdot 10H_2O$ (Me = Na, K oder NH_4), sind in k. W. und in k. Lsgg. der Alkalioxalate nahezu unl.; h. W. löst unter Zers., h. SS. führen vollständige Lsg. herbei; nur das Ammoniumdoppeloxalat wird von der gesättigten Ammoniumoxalatlsg. gelöst, aber in sehr geringen Mengen. Die Doppeloxalate verlieren ihr W. erst bei ca. 175° vollständig, die wasserfreien Oxalate sind sehr hygroskopisch. Wahrscheinlich

sind sie als Alkalisalze einer komplexen *Scandiumoxalsäure* aufzufassen, welcher die Formel $[Sc(C_2O_4)_3]H_3$ zukommt. Den Doppeloxalaten selbst kommt in diesem Falle die Formel $[Sc(C_2O_4)_3]R_2 \cdot 5H_2O$ zu. Dafür spricht auch, daß sich Scandiumoxalat verhältnismäßig leicht in Oxalsäure löst. Das Scandium liefert also eine für dreiwertige Elemente typische Trioxalometallverb. und unterscheidet sich dadurch scharf vom Thorium.

Behandelt man das bei Zimmertemp. stabile Scandiumsulfat $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ mit H_2SO_4 von D. 1,6, so geht es in Lsg. Nach einiger Zeit scheidet sich eine weiße Verb. $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4$ aus. Die *Scandiumschwefelsäure* ist also ihrer Zus. nach ein vollständiges Analogon der übrigen sauren Sulfate der seltenen Erden vom Typus $R^{III}_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4$. Man kann sie als komplexe S. von der Zus. $[Sc(SO_4)_3]H_3$ und das Kaliumsalz als $[Sc(SO_4)_3]K_3$ auffassen. In Berührung mit W. zerfällt sie in Sulfat u. Schwefelsäure, auch ist sie sehr hygroskopisch. In der konz. S. (s = 1,6) ist sie etwas l.

Erhitzt man Scandiumsulfat im trockenen H_2S-Strom, so geht es in *Scandiumtrisulfid*, Sc_2S_3, über. Man kann zu seiner Darst. vom Pentahydrat ausgehen. Das Sulfid ist in der Kälte hellgelb, in der Hitze gelb bis gelbbraun gefärbt. An trockener Luft ist es ziemlich beständig, selbst bei etwa 100°. Durch SS. und allmählich auch durch h. W. wird es unter H_2S-Entw. zers. Erhitzt man es an der Luft, so färbt es sich intensiv gelb; offenbar tritt Schwefelabspaltung ein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 1—6. 12/5. [14/3.] Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Fritz Wirth, *Über das Oxalat und Acetat der Beryllerde. Berylliumoxalat*, aus dem Hydroxyd durch Lösen in warmer Oxalsäurelsg. erhalten, wird erst durch wiederholte fraktionierte Krystallisation frei von Oxalsäure. Die Analyse stimmt auf das Trihydrat, $BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$. Es bildet große, doppelbrechende Platten. 100 ccm W. lösen bei 25° 63,2 g Trihydrat, 100 g $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 lösen 72,65 g und 100 g $^1/_{10}$-n. Oxalsäure lösen 75,92 g. Das Oxalat erfährt durch freie Oxalsäure eine bedeutende Löslichkeitserhöhung. Dies weist darauf hin, daß es mit der Oxalsäure zu einer komplexen *Berylliumoxalsäure* zusammentritt, welcher die Formel $Be(C_2O_4H)_2$ zukommt. Normale Schwefelsäure wandelt das Oxalat teilweise in das Sulfat um. — Während sich das Oxalat überaus leicht in W. löst, wird das sogen. *basische Acetat des Berylliums*, $Be_4O(CH_3CO_2)_6$, welches als Salz einer kondensierten Orthopolyessigsäure aufzufassen ist, von Wasser kaum benetzt. Erst beim längeren Schütteln mit W. (T = 40°) löst es sich in beträchtlichen Mengen auf. Beim Eindampfen solcher Lsgg. erhält man eine basische, gummiartige Masse von wechselnder Zus. Das Acetat ist also in W. nur unter Zers. l., unzersetzt und in erheblichen Mengen löst es sich in Chlf., Nitrobenzol, Aceton usw. auf; beim Erkalten krystallisiert eine instabile Form in nadelförmigen Krystallen, die aber bei etwa 90° wieder in die stabilen Oktaeder übergehen. Bei Zimmertemp. (T = 18° ca.) sind in 100 g der Chloroformlsg. 6 g BeO = 25 g Berylliumacetat enthalten. Das Acetat ist auch in der Chloroformlsg. gegen Reagenzien sehr beständig. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 7—8. 12/5. [14/3.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Fritz Wirth, *Über das Sulfat und Oxalat der Scandinerde.* Von *Scandiumsulfaten* ist bei 25° allein das 5-Hydrat, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, stabil, welches bei etwas höherer Temp. als 100° in das Bihydrat, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, übergeht. Das Pentahydrat ist an der Luft nicht hygroskopisch. Es ist ll. in W., allein schon geringe Mengen freier Schwefelsäure setzen die Löslichkeit ganz enorm herab wie beim gleichfalls schwach basischen Erbiumsulfatenneahydrat. Von den bisher untersuchten Sulfaten der seltenen Erden besitzt das Scandiumsulfat die größte Löslichkeit in

W.; in 100 g Fl. sind bei 25° 28,52 g $Sc_2(SO_4)_3$ = 35,32 g $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ gelöst. — Das *Oxalat des Scandiums*, $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$, erhält man in schön krystallisierter Form, wenn man eine h. gesättigte Lsg. des Oxalats in Ammoniumoxalat durch Salzsäure zers. Es wurde die Löslichkeit des Oxalats in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration bei 25° bestimmt. Das Oxalat der Scandinerde ist von allen bisher untersuchten Oxalaten der seltenen Erden in Schwefelsäure am schwersten l. Die Löslichkeitswerte nähern sich den bei Thoriumoxalat gefundenen Zahlen. Überschüssige Oxalsäure ruft in H_2SO_4 eine Löslichkeitserniedrigung hervor. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 9—12. 12/5. [14/3.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Fritz Wirth und **Bjarne Bakke**, *Untersuchung über Ferrisulfate. Darstellung und Eigenschaften der verschiedenen normalen, basischen und sauren Ferrisulfate. Löslichkeits- und Stabilitätsverhältnisse in Wasser und Schwefelsäure. Krystallisationsgang.* Die Ergebnisse der Arbeit, in welcher auch die früheren Arbeiten über Ferrisulfate besprochen werden, sind die folgenden: Für die Darst. des *sauren* [$Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, Tetrasulfat], *normalen* [*Coquimbit*, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$] u. des *basischen Ferrisulfats* werden Darstellungsverfl. angegeben. Das *Verhalten dieser Salze gegen W. und Wasserdampf* wurde genau untersucht, wobei sich zeigte, daß der Bodenkörper, bezw. der nach der Hydrolyse verbleibende Rückstand immer basischer ist als die Lsg. — Auch die *Wasserabgabe der Ferrisulfate* wurde festgestellt; sie verlieren beim Erhitzen ihr W. um so leichter, je saurer sie sind; in Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß das Endprod. der Hydrolyse, das Ferrihydroxyd, ebenfalls nur bei höheren Tempp. wasserfrei wird. — Hinsichtlich der *Wasserabgabe über Schwefelsäure* konnte entgegen der Literaturangabe festgestellt werden, daß auch das Tetrasulfat innerhalb $^1/_2$ Jahres rund 5 Mol. W. verliert.

Die *Löslichkeit des Coquimbits*, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, sowie des *Ferritetrasulfats*, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, *in W. und Schwefelsäure* wurde bei 25° festgelegt. Da sich das Tetrasulfat in Berührung mit verdünnteren Schwefelsäuren nur sehr langsam in den stabilen Coquimbit umwandelt, konnte die Löslichkeitskurve des Tetrasulfats bis weit in den metastabilen Teil hinein verfolgt werden. Die Löslichkeit des Ferrisulfats in H_2O ist sehr groß. Bei Wasserbadtemp. benötigen 81,43 Tle. n. Ferrisulfat mit $9H_2O$ nur 18,57 Tle. W., um damit eine braune, sirupartige Lsg. zu bilden. Auch der *Umwandlungspunkt des Coquimbits in Tetrasulfat* wurde festgestellt. Die beiden Sulfate sind bei 25° miteinander im Gleichgewicht, wenn das Ms (Molekularverhältnis) in der Lsg. den Wert 1 : 6,699 angenommen hat.

Die Ansicht SCHARIZERS (Ztschr. f. Krystallogr. **35**. 345; **41**. 209; C. **1905**. II. 1823), daß zwei Copiapite, *α-Copiapit*, $3Fe_2O_3 \cdot 8SO_3 \cdot 27H_2O$, u. *β-Copiapit*, $2Fe_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot 18H_2O$, existieren, konnte bestätigt werden. Ihr Existenzgebiet bei 25° wurde festgelegt. Der *β*-Copiapit ist stabil, wenn das Ms in der Lsg. = 1 : 2,889 — 1 : 3,472 ist, der *α*-Copiapit ist stabil in Lsgg., deren Ms = 1 : 2,614 — 1 : 2,889 beträgt; die beiden Copiapite sind im Gleichgewicht, wenn das Ms in der Lsg. = 1 : 2,889 ist. Auch die *β*-Copiapitkurve läßt sich bis in das metastabile Gebiet hinein verfolgen; ferner konnte ein metastabiler Umwandlungspunkt, an welchem Copiapit und Tetrasulfat im Gleichgewicht sein können, ermittelt werden. Nach den Diagrammen kann Gleichgewicht bestehen: zwischen *α*-Copiapit u. *β*-Copiapit; Ms der Lsg. = 1 : 2,889; zwischen *β*-Copiapit und Coquimbit; Ms der Lsg. = 1 : 3,472; zwischen Coquimbit und Tetrasulfat; Ms der Lsg. = 1 : 6,699.

Ferrisulfatlsgg. nehmen Ferrihydroxyd auf und bilden damit stark basische Lsgg., die aber gegen Lackmus sauer reagieren. Das Gleichgewicht zwischen Lsg. und Bodenkörper stellt sich erst nach geraumer Zeit ein. — Behandelt man das basische Salz, $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot xH_2O$ mit n. Ferrisulfatlsgg. von wachsender Eisenkonz.,

so nimmt das Salz etwas Schwefelsäure auf. Wahrscheinlich bildet sich das Sulfat $Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot xH_2O$, das auch in der Natur als *Planoferrit* vorkommt. Doch nimmt die Umwandlung in das stabile Hydrat erhebliche Zeit in Anspruch, so daß die Analysen keine übereinstimmenden Resultate ergeben. Die konzentriertesten Eisensulfatlsgg. bei 25° liegen zwischen dieser Anätzungskurve und der Copiapitkurve. Man erhält diese Lsgg. auch, wenn gelbes Ferrisulfat (Ms = 1 : 2,8) mit einer ca. 5%ig. Eisenhydroxydsollsg. längere Zeit digeriert wird. Es ist daher wahrscheinlich, daß die stark basischen Ferrisulfatlösungen kolloidal gelöstes Ferrihydroxyd enthalten.

Die *Krystallisationsgeschwindigkeit* steigt mit steigender Acidität der Ferrisulfatlsgg. Bezüglich des Krystallisationsganges ist zu unterscheiden, ob man die ersten Krystallisationen oder die Endprodd., die beim Austrocknen der Lsg. entstehen, untersucht. In einer Tabelle sind die Krystallisationserscheinungen nach diesem Gesichtspunkt geordnet. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 13—46. 12/5. [14/3.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Fritz Wirth und **Bjarne Bakke**, *Über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Ferrisulfat und Aluminiumsulfat.* (Vgl. WIRTH, Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 81; Ztschr. f. anorg. Ch. **79**. 360; C. **1913**. I. 779. 1087.) Die Ergebnisse der Unters. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Aus n. Ferrisulfat-Aluminiumsulfatlsgg. scheidet sich bei 25° kein Doppelsalz aus. Mischkrystalle sind unwahrscheinlich. Lsgg., deren Molverhältnis von $Fe_2O_3 : Al_2O_3$ kleiner ist als 1 : 0,3831, welche also mehr Aluminiumsulfat enthalten, scheiden anfangs Aluminiumsulfat aus und umgekehrt. Die Löslichkeit des Aluminiumsulfats in W. kann bei 25° durch gelöstes Ferrisulfat um 62,28% herabgedrückt werden. Die Löslichkeit des Eisensulfats wird durch Aluminiumsulfat dagegen höchstens um 29,04% erniedrigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 47—51. 12/5. [14/3.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Rudolf Ruer und **Robert Klesper**, *Die γ,δ-Umwandlung des reinen Eisens und ihre Beeinflussung durch Kohlenstoff, Silicium, Kobalt und Kupfer.* Nach früheren Unterss. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11**. 33; C. **1914**. I. 950) vermag das Eisen außer in der α-, β-, und γ-Modifikation auch noch in einer vierten Form, dem δ-Eisen, aufzutreten. Der *Umwandlungspunkt des γ- in das δ-Eisen* liegt, wie die an einem sehr reinen Elektrolyteisen aufgenommenen Abkühlungskurven zeigen, bei 1401°. Beim Erhitzen tritt die Umwandlung bei einer nur 2—3° höheren Temp. auf, so daß sie als reversibel bezeichnet werden kann. Der *Schmelzpunkt des reinen Eisens* lag bei 1528°, bezogen auf die Schmelztempp. des Cu = 1084° und des Ni = 1451°. Durch Kohlenstoff wird der γ,δ-Umwandlungspunkt erniedrigt. Von 0,1—0,3% C findet die Umwandlung bei konstanter Temp. statt. Bei 0,35% C ist eine Unterscheidung des Erstarrungs- und des Umwandlungsvorganges nicht mehr möglich. Aus Schmelzen mit weniger als 0,1% C scheiden sich zunächst δ-Mischkrystalle ab, welche sich nach erfolgter Erstarrung in γ-Mischkrystalle umwandeln. Durch Silicium wird der Schmelzpunkt des reinen Eisens nur wenig erniedrigt. Unterhalb 0,1% Si wird auch die γ,δ-Umwandlungstemp. nicht beeinflußt, um von 0,2% an allmählich zu sinken.

Da die früheren Unterss. über die Eisen-Kobalt- u. Eisen-Kupfer-Legierungen mit einem C-haltigen Eisen ausgeführt worden waren, so wurden in Anbetracht des starken Einflusses, den der C auf die γ,δ-Umwandlung ausübt, die diese Umwandlung betreffenden Verss. mit Elektrolyteisen wiederholt. Bei beiden Legierungen wurde nur die Kurve der beginnenden δ,γ-Umwandlung bei einer etwas anderen Temp. gefunden.

Zum Schluß wird auf die wenigen Literaturstellen hingewiesen, in denen dieser

dritte Umwandlungspunkt beobachtet worden ist. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11**. 257—61. 8/6. Inst. f. theoret. Hüttenkunde u. physikal. Chem. d. Kgl. Techn. Hochschule Aachen.) MEYER.

Sir Ernest Rutherford, E. N. da C. Andrade und **J. H. Fellow**, *Die Wellenlänge der weichen γ-Strahlen aus Radium B.* (Vgl. RUTHERFORD, RICHARDSON, Philos. Magazine [6] **26**. 937; C. **1914**. I. 457.) Vff. untersuchten das γ-Strahlenspektrum der weichen Strahlungen aus *Ra B*, indem sie diese Strahlen unter einem bestimmten Winkel auf die Spaltfläche eines Krystalls (z. B. Steinsalz) fallen ließen und die Intensitäten der reflektierten Strahlen photographisch registrierten. Durch Anwendung eines starken Magnetfeldes wurden die von der Strahlungsquelle (Radiumemanation) emittierten β-Strahlen, sowie die von den γ-Strahlen erregten sekundären β-Strahlen von der photographischen Platte abgelenkt. Das γ-Strahlenspektrum der weichen Strahlungen des Ra B besteht aus einer Anzahl wohldefinierter Linien und ist von demselben Typus wie das Spektrum, welches man erhält, wenn Platin oder andere Schwermetalle von Kathodenstrahlen bombardiert werden. Innerhalb der Versuchsfehlergrenzen ist es identisch mit dem Spektrum, welches das Blei gibt, wenn die charakteristische L-Strahlung durch β-Strahlen erregt wird. Die theoretische Bedeutung dieses Befundes wird, insbesondere in Hinsicht auf den Zusammenhang zwischen Ra B und Blei, sowie auf die Struktur der Atome beider Elemente eingehend erörtert. (Philos. Magazine [6] **27**. 854—68. Mai. Manchester. Univ.) BUGGE.

O. Göhring, *Einige Versuche zur Frage des Aktiniumursprunges.* Vf. führte einige Verss. zur Auffindung eines neuen Gliedes der Breviumplejade aus, das eventuell als Muttersubstanz des Aktiniums in Betracht kommen könnte. Es gelang aber nicht, ein solches nachzuweisen, weder in Pechblende, noch bei Ionium, noch bei U Y. (Physikal. Ztschr. **15**. 642—45. 15/6. [18/5.] Karlsruhe i. B. Techn. Hochschule.) BYK.

A. Reychler, *Zur Frage der Existenz eines monoammoniakalischen Silbernitrats.* (Vgl. Journ. de Chim. physique **1**. 345; C. **1904**. I. 252.) Es wurde die Menge des abgeschiedenen Silberhydroxyds, bei Zugabe von wechselnden NH_3-Mengen zu 1 Mol. gel. $AgNO_3$, gemessen. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Unter der Voraussetzung, daß in den untersuchten Verdünnungen $AgNO_3$ die Komplexe $Ag(H_2O)_2NO_3$, $Ag(NH_3)(H_2O)NO_3$ und $Ag(NH_3)_2NO_3$ bildet, gelangen wir zu den folgenden umkehrbaren Rkk.:

$$Ag(NH_3)(H_2O)NO_3 \rightleftharpoons AgOH \text{ (abgeschieden)} + NH_4NO_3,$$
$$2Ag(NH_3)(H_2O)NO_3 \rightleftharpoons Ag(H_2O)_2NO_3 + Ag(NH_3)_2NO_3.$$

Wenn wir mit n die Anzahl der an der Rk. teilnehmenden NH_3-Mole u. mit p die in AgOH übergehenden $AgNO_3$-Mole bezeichnen, so gelangen wir zur ersten Gleichgewichtsformel: $[Ag(NH_3)(H_2O)NO_3] = K\pi(NH_4NO_3) = Cp$. Bezeichnet man die noch disponiblen $AgNO_3$- und NH_3-Mole resp. mit $I - p - Cp$ und $n - p - Cp$, so können sich $\frac{n-p-Cp}{2}$ Mol $Ag(NH_3)_2NO_3$ und $\frac{n-p-Cp}{2}$ $Ag(H_2O)_2NO_3$ bilden. Wir gelangen zur zweiten Gleichgewichtsformel:

$$[Ag(NH_3)(H_2O)NO_3]_2 = K[Ag(NH_3)_2NO_3][Ag(H_2O)_2NO_3].$$

Über den Wert der Konstante C vgl. Formeln u. Tabellen im Original. Die Ergebnisse sprechen für die Existenz eines *aquoammoniakalischen Silbernitrats.* (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 198—200. Juni.) SCHÖNFELD.

A. Smits und **H. L. de Leeuw**, *Das System Zinn.* Da der *Umwandlungspunkt des tetragonalen Zinns* in die rhombische Form noch nicht genau festgelegt ist, so wurde er von neuem mittels eines Öldilatometers bestimmt. Aus mehreren Verss. mit größeren Mengen Zinn ergab er sich zu 202,8°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1912**. 676—81. 30/12. [30/11.] 1912. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Amsterdam. Sep. v. Vff.) MEYER.

Marcel Delépine, *Über das Lithiumchloroiridat und -iridit.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 505—10. 5/6. — C. **1914**. I. 2149.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

H. van Risseghem, *Über β-Penten und einige Derivate desselben. β-Penten* wurde durch Dehydratation von Diäthylcarbinol erhalten, dabei entsteht nur eine stereoisomere Form (vgl. WUYTS, Bull. Soc. Chim. Belgique **26**. 304; C. **1912**. II. 1006). $Kp._{760}$ 36,4°; F. —147°; $D.^{11}_4$ 0,6595; $D.^{17,2}_4$ 0,6535; $n^{11}_{H_\alpha}$ = 1,3832; $n^{17,2}_{H_\alpha}$ = 1,3793; n_D^{11} = 1,3857; $n_D^{17,2}$ = 1,3817; $n^{11}_{H_\beta}$ = 1,3927; $n^{17,2}_{H_\beta}$ = 1,3878. Bei den Isomerisationsverss. des β-Pentens mittels Jod wurde festgestellt, daß sich J an das Penten addiert nach der umkehrbaren Rk.:

$$C_5H_{10} + J_2 \rightleftharpoons C_5H_{10}J_2;$$

bei 13,5° wird ein Gleichgewicht erreicht, bei welchem die molekulare Konz. des Dijodpentans 49-mal höher ist, als die Konz. des freien J. Die Geschwindigkeit, mit welcher dieses Gleichgewicht erreicht wird, ist von der Belichtungsintensität abhängig. — *β,γ-Dibrompentan:* $Kp._{14}$ 60,5—61,0°; F. —66°; n_D^{11} = 1,5119; n_D^{17} = 1,5093. Durch Einw. von alkoh. KOH erhält man 2 stellungsisomere *Brompentene* und durch weiteres Einwirken von KOH *β-Pentin:* $Kp._{760}$ 55,5°; E. —101°; $D.^{17,2}_4$ 0,7127; $n_D^{17,2}$ = 1,4045; Mol.-Refr. 23,382. Durch Addition von Br erhält man aus β-Pentin *2,3-Dibrom-β-penten* (cis-trans): $Kp._{23}$ 64—66°; F. —78,5 bis —77°; $D.^{18}_4$ 1,7068: n_D^{18} = 1,5215. — Durch Behandeln mit Br im Sonnenlicht erhält man ein *Tribrompenten* (wahrscheinlich 2 Stereoisomere der Formel $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CBr : CH \cdot CH_3$), $Kp._{15}$ 103—105°, u. *2,2,3,3-Tetrabrompentan*, $Kp._{17}$ 140—142°; F. (aus A.) 127—128°. Mit Zn u. A. geht letzteres in Dibrompenten über. (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 187—98. Juni; C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1694—98. [8/6.*] Univ. Brüssel.) SCHÖNFELD.

G. Chavanne, *Die Äthylenisomerie der α-Bromopropene.* (Vgl. S. 203.) Nach den Angaben der Literatur besitzt das eine der isomeren α-Bromopropene den $Kp._{740}$ 59,5—60°, das andere den Kp. 63—64°; letzteres ist von LANGBEIN aus 1,1,2-Tribrompropan durch Behandlung mit Zn und A. dargestellt worden. — Zur Darst. der α-Bromopropene verwandelte Vf. technischen Propylalkohol durch Überleiten über Chromphosphat bei 380° in Propen, dieses durch Einleiten in k. Brom in 1,2-Dibrompropan und letzteres durch Behandeln mit Natriumphenolat in alkoh. Lsg. in die rohen α-Bromopropene. Durch fraktionierte Dest. wurde aus dem erwähnten Rohprod. das *β-Brompropen*, $Kp._{760}$ 48,35° (± 0,1°), F. —126° (± 1°), bildet mit A. ein binäres Gemisch mit dem $Kp._{760}$ 46,2°, $D.^{15,75}_4$ 1,3965, $n_D^{15,75}$ = 1,44665, Mol.-Refr. 23,13, ber. 23,35. Die α-Bromopropene gingen zwischen 58 und 64° über, jedoch gelingt eine Trennung durch direkte Fraktionierung nicht, weil während der Dest. eine Isomerisierung stattfindet. Eine Trennung der beiden stereoisomeren α-Bromopropene gelingt dagegen, wenn man die Fraktionierung in Ggw. von etwas absol. A. oder Methylalkohol durchführt. Das cis-Isomere vom

F. —113° bildet mit A. ein binäres Gemisch vom $Kp._{760}$ 54,6°, das trans-Isomere vom F. —76,5° ein solches vom $Kp._{760}$ 58,7°. Beide α-Brompropene gehen durch Addition von Brom in dasselbe Tribrompropan, $Kp._{12}$ 79°, $Kp._{762}$ 202—203°, über, während das aus β-Bromproppen sich ergebende Tribrompropan den $Kp._{762}$ 191 bis 192° besitzt.

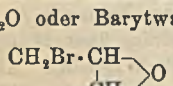
Das Gemisch der beiden α-Isomeren befindet sich im Gleichgewicht, wenn es 82% des cis- und 18% des trans-Isomeren enthält. *cis-α-Bromproppen*, F. —113°, $Kp._{760}$ 57,8°, $D.^{15,75}_4$ 1,4338, $D.^{16,20}_4$ 1,4333, $n_D^{16,20}$ = 1,4564, Mol.-Refr. 22,96, ber. 23,35. *trans-α-Bromproppen*, F. —76,5°, $Kp._{760}$ 63,25°, $D.^{15,75}_4$ 1,4169, $n_D^{15,75}$ = 1,4549, Mol.-Refr. 23,16, ber. 23,35. — Weder die cis-, noch die trans-Modifikation des α-Bromproppens ist bei gewöhnlicher Temp. beständig; es tritt gegenseitige Isomerisation bis zu dem obigen Gleichgewichtszustand ein. In diesem Zustande besitzt das Gemisch die $D.^{15,75}_4$ 1,430. — Das von LANGBEIN dargestellte α-Bromproppen ist ein solches im Gleichgewicht befindliches Gemisch der beiden Stereoisomeren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1698—1701. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Abderhalden und **Egon Eichwald**, *Versuche über die Darstellung optisch-aktiver Fette. I. Synthese optisch-aktiver Halogenhydrine.* Die *Synthese optisch-aktiver Fette* scheint durch Einführung zweier verschiedener Fettsäuren in α- u. α'-Stellung des Glycerins u. durch nachfolgende Spaltung des entstandenen Racemkörpers möglich. Verss. in dieser Richtung hatten nicht den gewünschten Erfolg. Die Spaltung mittels Lipase verläuft nicht asymmetrisch, sondern, wie es sich am α,α',β-Diacetylpropionin zeigte, symmetrisch. Auch der folgende Weg: Anlagerung von optisch-aktiven Fettsäuren an Halogenhydrine, war bis jetzt erfolglos. Die entstehenden Verbb. sind in ihren Eigenschaften nicht genügend verschieden, um die optisch-aktiven Komponenten in optisch reinem Zustande zu gewinnen. Die Vff. sind dann zur Darst. *optisch-aktiver Halogenhydrine* übergegangen, mit deren Hilfe die Gewinnung optisch-aktiver Triglyceride möglich scheint. Allylamin läßt sich leicht in *Dibromproppylamin* überführen. Dieses wird mittels d-Weinsäure in seine Komponenten gespalten und gibt mit $NaNO_2$ *optisch-aktives Dibromhydrin.* Diese Verb. ist indes sehr leicht racemisierbar. Es ist bisher nicht gelungen, beide Bromatome aus ihr zu entfernen und gleichzeitig ihre optische Aktivität zu erhalten. Durch Entfernung eines Bromatoms aus dem optisch-aktiven Dibromhydrin lassen sich das *d-* u. *l-Epibromhydrin* gewinnen. Von dieser Verb. aus soll eine Reihe biologisch wichtiger Verbb. dargestellt werden.

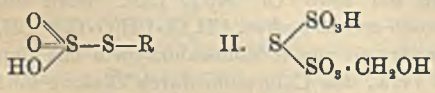
Diacetyl-α-chlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Kochen von Monochlorhydrin mit Essigsäureanhydrid. Kp. 123—128°. — *Diacetylproppionin*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Diacetyl-α-chlorhydrin und Ag-Proppionat im Wasserstoffstrom bei 150°. Öl, $Kp._{12}$ 150°. Wird durch Ricinusöllipase leicht zerlegt. — *Dicapronyl-α-chlorhydrin*, $CH_2Cl \cdot CH[O \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$. Beim Erwärmen von α-Monochlorhydrin mit Capronylchlorid. $Kp._{12}$ 200—210°. Bei dem Vers., das Chloratom durch Ölsäure mittels Na- oder Ag-Oleat zu ersetzen, entstehen keine einheitlichen, wohldefinierten Körper. Ein gleiches Verhalten zeigt das aus α-Monochlorhydrin und Ag-Valerianat darstellbare *α-Monovalin.* — *Diisovalin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Beim Erhitzen von α,β-Dibromhydrin und Ag-Isovalerianat im Wasserstoffstrom. $Kp._{15}$ 170—175°. — *Diisovalylstearin*, $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot OC \cdot C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_4H_9$. Aus Diisovalin und Stearylchlorid. Krystalle aus PAe. — *i-Propylenglykoldistearin*, $CH_2 \cdot CH[O \cdot OC \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_3$. Beim Erhitzen von Propylenglykol mit Stearylchlorid. F. 40°. — *i-Propylenglykoldiolein*, $CH_2 \cdot CH(O \cdot OC \cdot C_{17}H_{33}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot C_{17}H_{33}$. Aus Propylenglykol und Ölsäurechlorid. Bei der Einw. von Propionylchlorid auf α-Monochlor-

hydrin entsteht statt des gewünschten Propionylchlorhydrins ein in W. unl. Körper vom Kp.$_{15}$ 129—136°. α-Brompropionylchlorid liefert ähnliche Prodd., die wahrscheinlich auf Polymerisation des Monochlorhydrins zurückzuführen sind.

Inaktives α,β-Dibrom-γ-brompropionin, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus Dibromhydrin und inaktivem α-Brompropionylchlorid. Öl, Kp.$_{15}$ 165—170°. — Bei dem aus Dibromhydrin und l-α-Brompropionylchlorid bei 60—90° gewonnenen *Dibrom-α-l-brompropionin* läßt sich eine Trennung weder durch fraktionierte Dest., noch durch fraktionierte Krystallisation, noch durch partielle Verseifung durchführen. — Das d-Tartrat des d-Aminodibrompropans erhält man, wenn man das nach PAAL und HERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 3078; C. **90**. I. 216) dargestellte bromwasserstoffsaure Aminodibrompropan, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2, HBr$, in wss. Lsg. mit Ag-d-Tartrat in Ggw. freier Weinsäure schüttelt, die erhaltene Lsg. im Vakuum bis zur Krystallisation eindampft, die Krystalle wieder löst und weiter so verfährt, indem man von Zeit zu Zeit die spezifische Drehung der Krystalle bestimmt. Das reinste bisher erhaltene d-Tartrat schm. bei 131°. Die aus dem Salz erhaltene freie aktive Base ist ein schweres, beim Schütteln mit W. allmählich sich lösendes Öl. — Das *d-Dibromhydrin*, $C_3H_6OBr_2$, entsteht aus dem d-weinsauren d-Aminodibrompropan mittels $NaNO_2$-Lsg. $[\alpha]_D = +6{,}25°$ (0,7263 g zu 7,9604 g in A. gelöst). — Das reinste *l-Dibromhydrin*, das bisher aus den Mutterlaugen gewonnen wurde, zeigte $[\alpha]_D = -2{,}65°$ (0,9293 g zu 8,0583 g, in A.). — Führt man in der Hydroxylgruppe des aktiven Dibromhydrins Capronsäure mittels ihres Chlorids ein, so erhält man eine sehr starke Erhöhung der Drehung. Bei dem Vers., aus dieser Verb. die Bromatome mittels $AgNO_2$ bei 110° zu entfernen, tritt fast vollständige Racemisierung ein. Das gleiche ist der Fall bei der Einw. von alkoh. NH_3 bei 100° auf die Verb., sowie bei der Einw. von feuchtem Ag_2O oder Barytwasser auf Aminodibrompropan. — Das *d-Epibromhydrin* (siehe Formel) entsteht, wenn man zu 1,5 g d-Dibromhydrin soviel einer ziemlich konz. alkoh. KOH hinzugibt, als 0,40 g KOH entspricht. $[\alpha]_D$ eines aus unreinem d-Dibromhydrin dargestellten Präparates = +6,45 (0,183 g zu 3,3228 g in A. gelöst). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1856—66. 13/6. [27/5.] Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.



L. Vanino und A. Schinner, *Zur Bildung von Thioform.* Thioform entsteht aus Natriumthiosulfat u. Chlorwasserstoff bei Ggw. von Formaldehyd (vgl. VANINO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3251; Journ. f. prakt. Ch. [2] **77**. 367; C. **1902**. II. 1174; **1908**. I. 1529). Die Vff. ließen Salzsäure auch auf polythionsaure Salze bei Ggw. von Formaldehyd einwirken. Hierbei entsteht aus Dithionsäure kein Thioform, dagegen bei allen anderen Polythionsäuren, welche sich mit der Thioschwefelsäure auf das nebensteh. Schema I. vereinigen lassen. Wahrscheinlich ist für die B. des Thioforms aus Thioschwefelsäure u. aus den Polythionsäuren, welche zweiwertigen Schwefel enthalten, ein analoger Verlauf anzunehmen. Der schließlichen B. des Thioformaldehyds geht offenbar als primäre Rk. eine Addition im Sinne der Bisulfitaddition voraus, welche bei der Trithionsäure z. B. das Zwischenprod. II. ergeben würde, das durch Hydrolyse in $(CH_2S)_3 + 6H_2SO_4$ übergehen könnte. Andererseits könnte in der Trithionsäure der zweiwertige Schwefel eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zeigen, wie im Schwefelwasserstoff, so daß sich der Reaktionsverlauf auch durch die Gleichung:

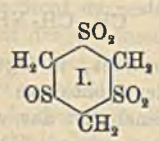


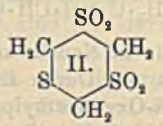
$$H_2CO + HO_3S \cdot S \cdot SO_3H + H_2O = H_2CS + 2H_2SO_4$$

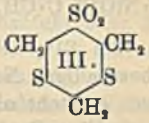
wiedergeben ließe. Diese Erklärung begegnet jedoch der Schwierigkeit, daß bei

der B. aus Salzen der Tetra- und Pentathionsäure der in diesen SS. gleichartig gebundene Schwefel nur partiell in den Aldehyd eintritt, zum Teil dagegen als elementarer Schwefel zur Abscheidung kommt. — Im experimentellen Teil wird außer den Verss. über die Einw. von Formaldehyd und HCl auf *di-*, *tri-* u. *tetrathionsaures Natrium* auch eine *Darstellungsweise des letzteren Salzes* angegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1776—79. 13/6. [18/5.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

O. Hinsberg, *Über Trimethylentrisulfid und seine Oxyde.* Nachtrag zu Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 54; C. **1913**. II. 489. Bei der Nachprüfung dieser Verss. hat sich ergeben, daß das Vorliegen des dort erwähnten Pentoxyds des Trimethylentrisulfids von Formel I. als zweifelhaft anzusehen ist. Es wurde durch Kochen eines Handelsprod. von Trimethylentrisulfid mit H_2O_2-Lsg. erhalten. Das Trisulfid enthielt jedoch als Nebenprod. eine anscheinend amorphe Verb., welche als eigentliche Quelle des Pentoxyds zu betrachten ist; denn das Pentoxyd entsteht nicht, wenn man von reinem, umkrystallisierten (α- oder β)-Trimethylentrisulfid ausgeht. Eine Verb., welcher unzweifelhaft Formel I. (*Trimethylendisulfonsulfoxyd*, $C_3H_6O_5S_3$) zukommt, bildet sich aber, wenn man Trimethylentrisulfoxyd bei Ggw. von Eg. mit H_2O_2 weiter oxydiert; es bildet nach dem Auskochen mit Eg. u. W. ein krystallinisches Pulver, welches sich über 280° zers., kaum l. in organischen Mitteln, l. unter Salzbildung in Alkalilauge ist; kocht man mit letzterer längere Zeit, so tritt völlige Zers. unter Mercaptangeruch ein. Die Reduktion mit HJ (D. 1,96) führt zur B. von Trimethylendisulfonsulfid (II.) und von *Trimethylendisulfidsulfon*, $C_3H_6O_2S_3$ (III.); wird von der Verb. II. durch Kochen mit verd. NaOH getrennt, wobei es







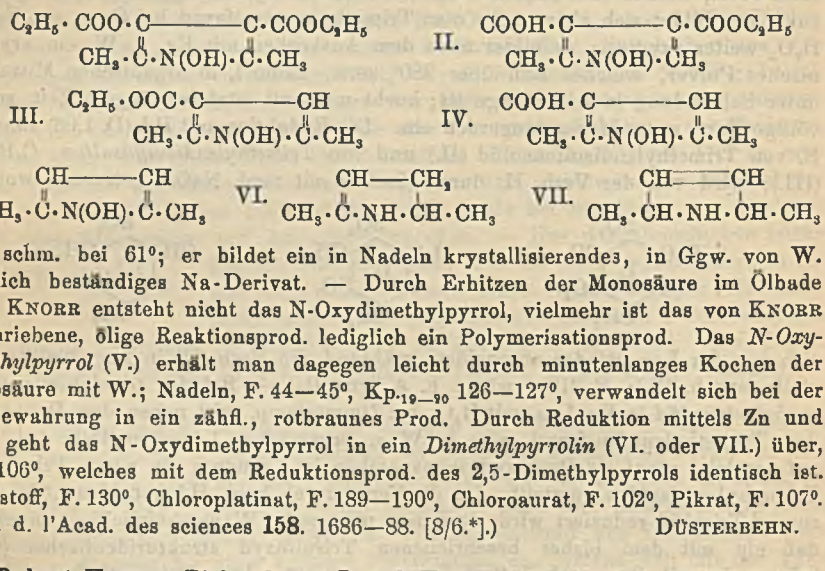
sich aus der Lsg. wieder abscheidet, während die Verb. II. in Lsg. bleibt; Krystalle (aus h. W.); F. 218°; wl. in h. A. und Bzl. — Bei der *Oxydation von Trimethylentrisulfid* in Eg.-Lsg. mit H_2O_2 bei Zimmertemp. tritt neben dem Hauptprod., dem Trimethylentrisulfoxyd, eine in W. u. organischen Lösungsmitteln swl. Verb. auf, welche nicht als Pentoxyd anzusprechen ist, sondern ein neues Trioxyd des Trimethylentrisulfids vorstellt. Da die Verb. durch konz. HJ außerordentlich leicht zum β-Trisulfid reduziert wird, darf man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß ein mit dem bisher beschriebenen Trisulfoxyd strukturidentischer (durch S-Isomerie mit ihm verknüpfter) Körper vorliegt. Das *Isotrimethylentrisulfoxyd*, $C_3H_6O_3S_3$, besteht aus feinen Nädelchen, welche sich bei ca. 260° bräunen u. bei 280° ganz zersetzt sind. Es verhält sich im allgemeinen wie das gewöhnliche Trisulfoxyd, gibt beim Kochen mit NaOH eine gelbrote Lsg. und beim längeren Erwärmen mit HCl ein farbloses Öl. Beim Stehenlassen mit konz. HJ wird es in β-Trimethylentrisulfid übergeführt. Es ist aber nicht gelungen, das Isotrisulfoxyd in das gewöhnliche Trisulfoxyd umzuwandeln.

Erwärmt man α-Trithioformaldehyd mit konz. HJ im Rohr 1 Stde. lang im Wasserbad, so wandelt es sich (wie bei Zimmertemp.) um in β-Trithioformaldehyd; daneben entsteht eine swl. Verb. Das auf solche Weise hergestellte β-Trisulfid läßt sich aber zum Unterschied von dem bei Zimmertemp. bereiteten aus Bzl. oder Chlf. umkrystallisieren, ohne in die α-Verb. überzugehen. Fügt man aber dem obigen Präparat vor dem Umkrystallisieren ein Körnchen der α-Verb. zu, so entsteht nachher ein Gemisch von α- und β-Trisulfid. Der bei Zimmertemp. her-

gestellte β-Trithioformaldehyd enthält offenbar von vornherein etwas α-Verb. — Zum Schluß wird eine Zusammenstellung der bisher bekannten Oxyde des Trimethylentrisulfids gegeben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 547—51. 23/5.) BLOCH.

E. E. Blaise, *Über die Hydroxylaminderivate der 1,4-Diketone und das N-Oxy-2,5-dimethylpyrrol.* Läßt man auf *Acetonylaceton* und *s. Dipropionyläthan* 2 Mol. Hydroxylamin einwirken, so gelangt man in beiden Fällen zu einem Dioxim. Dioxim des Dipropionyläthans. Krystalle aus verd. A., F. 155°. Wendet man nur 1 Mol. Hydroxylamin an, so erhält man das betreffende Monoxim, gemischt mit etwas Dioxim. Monoxim des Acetonylacetons, $Kp._{11}$ 130°, des Dipropionyläthans, $Kp._{15}$ 137—140° unter Zers. Die acyclischen 1,4-Diketone bilden also weder N-Oxypyrrole, noch Oxazine.

Die Nachprüfung des von KNORR (LIEBIGS Ann. **236**. 302) aus Hydroxylamin und Diacetylbernsteinsäureester dargestellten *N-Oxydimethylpyrroldicarbonsäurediäthylesters* (I.) ergab folgendes: Die Verseifung dieser Verb. liefert nacheinander einen sauren Ester (II.), einen Monoester (III.) u. endlich die N-Oxydimethylpyrrolcarbonsäure (IV.). Der Monoester (III.) ist entgegen den Angaben KNORRS fest



und schm. bei 61°; er bildet ein in Nadeln krystallisierendes, in Ggw. von W. ziemlich beständiges Na-Derivat. — Durch Erhitzen der Monosäure im Ölbade nach KNORR entsteht nicht das N-Oxydimethylpyrrol, vielmehr ist das von KNORR beschriebene, ölige Reaktionsprod. lediglich ein Polymerisationsprod. Das *N-Oxydimethylpyrrol* (V.) erhält man dagegen leicht durch minutenlanges Kochen der Monosäure mit W.; Nadeln, F. 44—45°, $Kp._{19-20}$ 126—127°, verwandelt sich bei der Aufbewahrung in ein zähfl., rotbraunes Prod. Durch Reduktion mittels Zn und HCl geht das N-Oxydimethylpyrrol in ein *Dimethylpyrrolin* (VI. oder VII.) über, Kp. 106°, welches mit dem Reduktionsprod. des 2,5-Dimethylpyrrols identisch ist. Harnstoff, F. 130°, Chloroplatinat, F. 189—190°, Chloroaurat, F. 102°, Pikrat, F. 107°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1686—88. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

Robert Howson Pickard und **Joseph Kenyon**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution.* Teil V. *Die einfacheren Ester der Carbinole $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot R$.* (Teil IV.: Journ. Chem. Soc. London **103**. 1923; C. **1914**. I. 335.) Die höheren Glieder von sechs homologen Reihen opt.-akt. Ester einfachster Konstitution, bei denen das Säureradikal wächst, haben für den Zusammenhang von $[\alpha]_D^{20}$ und Zahl der C im Alkylradikal der S. Kurven gleicher Gestalt; für die Mol.-Rotationen ergibt sich eine solche Regelmäßigkeit nicht, da diese beim Aufsteigen in der homologen Reihe stark zunehmen oder abfallen, und dann vom Valeriansäureester ab sich weniger stark ändern. In der Reihe der Essigsäure- und Dodecylsäureester, bei denen das alkoh. Radikal wächst, nimmt die Mol.-Rotation bis zum Hexyl-, bezw. Butylester schnell, von da an viel langsamer ab; der in der Regel bei dem Gliede, dessen wachsende Kette 5 C hat, eintretende Wechsel in der Änderung von [M] wird also in der Reihe mit dem kleinen Säureradikal nach C_3, in der mit dem großen nach C_4 verschoben.

Bei allen Estern sinkt die Drehung mit steigender Temp.; die Rotation der höheren Glieder einer Reihe wird von einer Änderung der Temp. weniger beeinflußt als die der niederen. Wird bei zunehmender Temp. das Intervall 2,5—0° für $[\alpha]_D$ erreicht, so tritt anormale Rotationsdispersion ein; in den anderen Fällen läßt sich eine Abnahme der Dispersion feststellen. — Die Unters. der Ester in Lsgg. ergibt, daß die Fll., A., Bzl., Pyridin, CS_2, in steigendem Maße die $[\alpha]_D^{20}$ der reinen Ester herabsetzen; diese Wrkg. entspricht vollständig der der zunehmenden Temp., auch in Hinsicht auf die anormale Dispersion. Fast immer bilden jedoch die β-Butylester Ausnahmen dieser Regeln. Beim Übergang von den Lsgg. zum homogenen Zustand zeigt $[\alpha]_D$ keine Unstetigkeit.

Dieser gleichartige Einfluß von Temp. u. Lösungsmitteln auf $[\alpha]_D$ kann durch eine Änderung des Assoziationsgrades der Ester erklärt werden, die man sich aber wohl mehr als einen intramolekularen Vorgang, als eine Änderung der Lagerungsdichte der mit dem asymm. C verbundenen Atome und Gruppen vorstellen muß, wobei vielleicht auch die Restvalenzen der Carbalkoxylgruppen mitwirken. Die Rotationsdispersionen der Ester, welche um so größer sind, je höher die Rotationen sind, ändern sich sehr mit der Temp. und den Lösungsbedingungen. Da die bei Anwendung der Methode der charakteristischen Diagramme (ARMSTRONG, WALKER, Proc. Royal Soc. London **88**. Serie A. 388; C. **1913**. II. 492) gefundene Lage des Gebietes der anormalen Dispersion mit der experimentell bestimmten zusammenfällt, werden die hypothetischen Voraussetzungen der Methode auch für diese Ester gelten, so daß diese als Gemische zweier Formen derselben Verb. anzusehen sind, die sich durch das Vorzeichen der Drehung und ein wenig auch in der Größe der Dispersion voneinander unterscheiden. Verschiedene Formen desselben Esters sind zwar bisher nicht dargestellt worden; man kann aber annehmen, daß in der einen Restvalenzen der O-Atome wirksam sind, die durch Wärmezufuhr oder Auflösung geschwächt werden.

Experimentelles. Zur Darst. von *d-Hexan-β-ol* reduziert man Methyl-n.-butylketon in feuchtem Ä. mit Na, verwandelt das entstandene d,l-Hexan-β-ol in den sauren Phthalsäureester, spaltet diesen durch Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton und hydrolysiert den sauren d-Ester. — *d-Heptan-β-ol* und *d-Undecan-β-ol* werden ebenfalls aus den mittels Brucin erhaltenen sauren d-Phthalsäureestern erhalten. Die Ester wurden aus den Carbinolen durch Erhitzen mit den Säureanhydriden oder durch Einw. von Säurechlorid und Pyridin dargestellt. Im folgenden kann nur eine Auswahl der bestimmten Konstanten wiedergegeben werden:

Essigsäure-d-β-butylester, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH_3$, Kp_{750} 112°, $D.^{20}_4$ 0,8715, $D.^{60}_4$ 0,8290, $D.^{100}_4$ 0,7801, n_D^{20} = 1,3877; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +30,17°, $[\alpha]^{100}_{Hg\ gr}$ = +23,40°; $[\alpha]_D^{20}$ = +25,43°, $[\alpha]_D^{100}$ = +19,66°; $[\alpha]_D$ = +25,87°, $[\alpha]_{Hg\ vi}$ = +50,06° (p = 5 in A.); $[\alpha]_D$ = +18,56°, $[\alpha]_{Hg\ vi}$ = +35,16° (p = 5 in Pyridin); $[\alpha]_D$ = +21,92°, $[\alpha]_{Hg\ vi}$ = +43,73° (p = 5 in Bzl.); $[\alpha]_D$ = +15,62°, $[\alpha]_{Hg\ vi}$ = +27,53° (p = 5 in CS_2); $[\alpha]_D$ = +22,40°, $[\alpha]_{Hg\ vi}$ = +43,21° (p = 50,15 in CS_2). — *Propionsäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_2H_5$, Kp_{30} 39°, $D.^{20}_4$ 0,8663, $D.^{60}_4$ 0,8240, $D.^{80}_4$ 0,8026, n_D^{20} = 1,3952; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +28,19°, $[\alpha]^{80}_{Hg\ gr}$ = +23,33°; $[\alpha]_D^{20}$ = +23,85°, $[\alpha]_D^{80}$ = +19,71°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +24,69° in A., = +17,22° in Pyridin. — *Buttersäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_3H_7$, Kp_{18} 54°, $D.^{20}_4$ 0,8713, $D.^{60}_4$ 0,8288, $D.^{120}_4$ 0,7652, n_D^{20} = 1,4011; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +25,96°, $[\alpha]^{120}_{Hg\ gr}$ = +19,36°; $[\alpha]_D^{20}$ = +21,97°, $[\alpha]_D^{120}$ = +16,33°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +22,80° in A., = +16,29° in Pyridin. — *n.-Valeriansäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_4H_9$, Kp_{18} 67°, $D.^{20}_4$ 0,8600, $D.^{80}_4$ 0,8029, $D.^{140}_4$ 0,7461, n_D^{20} = 1,4070; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +24,53°, $[\alpha]^{140}_{Hg\ gr}$ = +17,02°; $[\alpha]_D^{20}$ = +20,72°, $[\alpha]_D^{140}$ = +14,40°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +21,40° in A. — *n.-Hexylsäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_5H_{11}$,

$Kp._{16}$ 82°, $D.^{20}_4$ 0,8635, $D.^{80}_4$ 0,8079, $D.^{140}_4$ 0,7535, n_D^{20} = 1,4108; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +22,07°, $[\alpha]^{140}_{Hg\ gr}$ = +15,26°; $[\alpha]_D^{20}$ = +18,66°, $[\alpha]_D^{140}$ = +12,90°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +19,28° in A., = +14,42° in Bzl., = +8,92° in CS_2. — *n.-Heptylsäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_6H_{13}$, $Kp._{17}$ 101°, $D.^{20}_4$ 0,8579, $D.^{100}_4$ 0,7894, $D.^{160}_4$ 0,7390, n_D^{20} = 1,4170; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +20,48°, $[\alpha]^{160}_{Hg\ gr}$ = +13,76°; $[\alpha]_D^{20}$ = +17,37°, $[\alpha]_D^{160}$ = +11,60°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +18,03° in A., = +12,80° in Pyridin, = +13,49° in Bzl.

n.-Octylsäure-d-β-butylester, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_7H_{15}$, $Kp._{16}$ 115°, $D.^{20}_4$ 0,8567, $D.^{100}_4$ 0,7924, $D.^{160}_4$ 0,7453, n_D^{20} = 1,4199; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +19,04°, $[\alpha]^{160}_{Hg\ gr}$ = +12,75°; $[\alpha]_D^{20}$ = +16,14°, $[\alpha]_D^{160}$ = +10,77°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +16,95° in A., = +12,09° in Pyridin. — *n.-Nonylsäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_8H_{17}$, $Kp._{15}$ 123°, $D.^{20}_4$ 0,8608, $D.^{100}_4$ 0,7927, $D.^{160}_4$ 0,7415, n_D^{20} = 1,4220; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +17,80°, $[\alpha]^{160}_{Hg\ gr}$ = +12,25°; $[\alpha]_D^{20}$ = +15,03°, $[\alpha]_D^{160}$ = +10,33°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = 15,82° in A., = +11,42° in Pyridin, = +11,93° in Bzl., = +8,40° in CS_2. — *n.-Undecylsäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{10}H_{21}$, $Kp._{16}$ 156°, $D.^{20}_4$ 0,8557, $D.^{100}_4$ 0,7931, $D.^{160}_4$ 0,7462, n_D^{20} = 1,4298; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +15,81°, $[\alpha]^{160}_{Hg\ gr}$ = +10,69°; $[\alpha]_D^{20}$ = +13,42°, $[\alpha]_D^{160}$ = +8,99°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +14,38° in A., = +10,03° in Pyridin, = +7,03° in CS_2. — *n.-Dodecyl-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{11}H_{23}$, $Kp._4$ 140°, $D.^{20}_4$ 0,8557, $D.^{100}_4$ 0,7931, $D.^{160}_4$ 0,7468, n_D^{20} = 1,4315; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +15,03°, $[\alpha]^{160}_{Hg\ gr}$ = +10,07°; $[\alpha]_D^{20}$ = +12,69°, $[\alpha]_D^{160}$ = +8,50°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +13,79° in A., = +7,07° in CS_2. — *Myristinsäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{13}H_{27}$, $Kp._4$ 161°, $D.^{20}_4$ 0,8567, $D.^{100}_4$ 0,7958, $D.^{160}_4$ 0,7505, n_D^{20} = 1,4360; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +13,42°, $[\alpha]^{160}_{Hg\ gr}$ = +9,03°; $[\alpha]_D^{20}$ = +11,34°, $[\alpha]_D^{160}$ = +7,65°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +12,09° in A., = +9,47° in Bzl., = +6,32° in CS_2. — *Palmitinsäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{15}H_{31}$, F. 18°, $Kp._5$ 182°, $D.^{20}_4$ 0,8581, $D.^{80}_4$ 0,8125, $D.^{140}_4$ 0,7680, n_D^{20} = 1,4398; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +12,12°, $[\alpha]^{140}_{Hg\ gr}$ = +8,67°; $[\alpha]_D^{20}$ = +10,25°, $[\alpha]_D^{140}$ = +7,29°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +11,01° in A., = +7,55° in Pyridin. — *Stearinsäure-d-β-butylester*, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{17}H_{35}$, F. 25°, $Kp._5$ 199°, $D.^{20}_4$ 0,8566, $D.^{100}_4$ 0,7967, $D.^{160}_4$ 0,7529; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +11,14°, $[\alpha]^{160}_{Hg\ gr}$ = +7,66°; $[\alpha]_D^{20}$ = +9,39°, $[\alpha]_D^{160}$ = +6,48°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +10,30° in A., = +7,89° in Bzl., = +5,55° in CS_2.

Essigsäure-d-β-amylester, $C_3H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH_3$, Kp. 130—131°, $D.^{20}_4$ 0,8684, $D.^{60}_4$ 0,8275, $D.^{120}_4$ 0,7570, n_D^{20} = 1,3960; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +20,27°, $[\alpha]^{120}_{Hg\ gr}$ = +13,87°; $[\alpha]_D^{20}$ = +17,16°, $[\alpha]_D^{120}$ = +11,85°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +15,41° in A. — *Propionsäure-d-β-amylester*, $C_3H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_2H_5$, $Kp._{16}$ 58°, $D.^{20}_4$ 0,8658, $D.^{60}_4$ 0,8263, $D.^{120}_4$ 0,7652, n_D^{20} = 1,4015; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +19,27°, $[\alpha]^{120}_{Hg\ gr}$ = +13,47°; $[\alpha]_D^{20}$ = +16,43°, $[\alpha]_D^{120}$ = +11,49°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +15,43° in A., = +7,16° in Pyridin, = +9,25° in Bzl. — *n.-Buttersäure-d-β-amylester*, $C_3H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_3H_7$, $Kp._{16}$ 70—71°, $D.^{20}_4$ 0,8688, $D.^{60}_4$ 0,8314, $D.^{120}_4$ 0,7725, n_D^{20} = 1,4060; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +18,42°, $[\alpha]^{120}_{Hg\ gr}$ = +12,69°; $[\alpha]_D^{20}$ = +15,77°, $[\alpha]_D^{120}$ = +10,86°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +14,84° in A., = +8,95° in Pyridin, = +8,39° in Bzl. — *n.-Valeriansäure-d-β-amylester*, $C_3H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_4H_9$, $Kp._{16}$ 86°, $D.^{20}_4$ 0,8600, $D.^{80}_4$ 0,8054, $D.^{140}_4$ 0,7487, n_D^{20} = 1,4115; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +18,77°, $[\alpha]^{140}_{Hg\ gr}$ = +12,62°; $[\alpha]_D^{20}$ = +16,01°, $[\alpha]_D^{140}$ = +10,80°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +15,27° in A., = +7,79° in Pyridin, = +8,74° in Bzl.

Essigsäure-d-β-hexylester, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH_3$, $Kp._{20}$ 57°, $D.^{20}_4$ 0,8644, $D.^{60}_4$ 0,8243, $D.^{120}_4$ 0,7629, n_D^{20} = 1,4030; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +11,80°, $[\alpha]^{120}_{Hg\ gr}$ = +5,66°; $[\alpha]_D^{20}$ = +10,13°, $[\alpha]_D^{120}$ = +4,88°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,94° in A., = +4,28° in Bzl., = −4,70° in CS_2. — *Propionsäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_2H_5$, $Kp._{15}$ 67°, $D.^{20}_4$ 0,8644, $D.^{60}_4$ 0,8260, $D.^{100}_4$ 0,7873, n_D^{20} = 1,4081; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr}$ = +11,41°, $[\alpha]^{100}_{Hg\ gr}$ = +7,19°; $[\alpha]_D^{20}$ = +9,76°, $[\alpha]_D^{100}$ = +6,16°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,47° in A., = +1,26° in Bzl., = −7,45° in CS_2. — *n.-Buttersäure-*

d-β-hexylester, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_3H_7$, Kp$_{20}$ 85°, D.$^{20}_4$ 0,8769, D.$^{80}_4$ 0,8186, D.$^{140}_4$ 0,7611, n_D^{20} = 1,4117; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +12,66°, $[\alpha]^{140}$Hg gr = +7,02°; $[\alpha]_D^{20}$ = +10,83°, $[\alpha]_D^{140}$ = +5,98°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +9,11° in A., = −5,82° in CS_2. — *n.-Valeriansäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_4H_9$, Kp.$_{21}$ 106°, D.$^{20}_4$ 0,8599, D.$^{80}_4$ 0,8058, D.$^{140}_4$ 0,7522, n_D^{20} = 1,4168; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +13,05°, $[\alpha]^{140}$Hg gr = +7,61°; $[\alpha]_D^{20}$ = +11,16°, $[\alpha]_D^{140}$ = +6,52°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +10,34° in A., = −5,38° in CS_2. — *n-Hexylsäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_5H_{11}$, Kp.$_{17}$ 116°, D.$^{20}_4$ 0,8575, D.$^{80}_4$ 0,8055, D.$^{140}_4$ 0,7549, n_D^{20} = 1,4202; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +12,66°, $[\alpha]^{140}$Hg gr = +7,66°; $[\alpha]_D^{20}$ = +10,84°, $[\alpha]_D^{140}$ = +6,60°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +10,05° in A., = +3,63° in Bzl., = −4,01° in CS_2. — *n.-Heptylsäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_6H_{13}$ Kp.$_{17}$ 127°, D.$^{20}_4$ 0,8586, D.$^{80}_4$ 0,8080, D.$^{140}_4$ 0,7576, n_D^{20} = 1,4240; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +12,12°, $[\alpha]^{140}$Hg gr = +7,43°; $[\alpha]_D^{20}$ = +10,36°, $[\alpha]_D^{140}$ = +6,31°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +9,82° in A., = −3,79° in CS_2. — *n.-Nonylsäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_8H_{17}$, Kp.$_{15}$ 149°, D.$^{20}_4$ 0,8575, D.$^{80}_4$ 0,8098, D.$^{140}_4$ 0,7622, n_D^{20} = 1,4295; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +10,96°, $[\alpha]^{140}$Hg gr = +6,73°; $[\alpha]_D^{20}$ = +9,38°, $[\alpha]_D^{140}$ = +5,84°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +8,99° in A., = −3,41° in CS_2.

n.-Undecylsäure-d-β-hexylester, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{10}H_{21}$, Kp.$_2$ 136°, D.$^{20}_4$ 0,8575, D.$^{80}_4$ 0,8099, D.$^{140}_4$ 0,7631, n_D^{20} = 1,4340; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +9,75°; $[\alpha]^{140}$Hg gr = +5,99°; $[\alpha]_D^{20}$ = +8,35°, $[\alpha]_D^{140}$ = +5,15°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = −3,03° in CS_2. — *n.-Dodecylsäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{11}H_{23}$, Kp.$_3$ 154°, D.$^{20}_4$ 0,8590, D.$^{80}_4$ 0,8131, D.$^{140}_4$ 0,7682, n_D^{20} = 1,4363; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +9,34°, $[\alpha]^{140}$Hg gr = +5,64°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,99°, $[\alpha]_D^{140}$ = +4,82°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = −2,08° in CS_2. — *Myristinsäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{13}H_{27}$, Kp.$_3$ 170°, D.$^{20}_4$ 0,8566, D.$^{100}_4$ 0,7958, D.$^{160}_4$ 0,7509, n_D^{20} = 1,4399; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +8,66°, $[\alpha]^{160}$Hg gr = +5,03°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,40°, $[\alpha]_D^{100}$ = +4,30°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = −2,09° in CS_2. — *Palmitinsäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{15}H_{31}$, F. 21°, Kp.$_2$ 179°, D.$^{20}_4$ 0,8521, D.$^{80}_4$ 0,8100, D.$^{140}_4$ 0,7644; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +8,10°, $[\alpha]^{140}$Hg gr = +5,31°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,87°, $[\alpha]_D^{140}$ = +4,55°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,63° in A. — *Stearinsäure-d-β-hexylester*, $C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_{17}H_{35}$, F. 28°, Kp.$_3$ 195°, D.$^{20}_4$ 0,8560, D.$^{100}_4$ 0,8010, D.$^{160}_4$ 0,7540; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +7,21°, $[\alpha]^{160}$Hg gr = +4,21°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,16°, $[\alpha]^{160}$Hg gr = +3,58°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,40° in A., = +2,57° in Bzl., = −2,43° in CS_2.

Essigsäure-d-β-heptylester, $C_5H_{11} \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH_3$, Kp.$_{17}$ 71°, D.$^{20}_4$ 0,8617, D.$^{60}_4$ 0,8239, D.$^{120}_4$ 0,7671, n_D^{20} = 1,4089; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +9,55°, $[\alpha]^{120}$Hg gr = +3,92°; $[\alpha]_D^{20}$ = +8,23°, $[\alpha]_D^{120}$ = +3,35°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,02° in A., = −8,52° in CS_2. — *Propionsäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11} \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_2H_5$, Kp.$_{16}$ 82°, D.$^{20}_4$ 0,8601, D.$^{60}_4$ 0,8235, D.$^{120}_4$ 0,7683, n_D^{20} = 1,4133; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +9,77°, $[\alpha]^{120}$Hg gr = +4,85°; $[\alpha]_D^{20}$ = +8,37°, $[\alpha]_D^{120}$ = +4,14°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,71° in A., = −10,91° in CS_2. — *n.-Buttersäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11} \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_3H_7$, Kp.$_{17}$ 98°, D.$^{20}_4$ 0,8575, D.$^{100}_4$ 0,7874, D.$^{160}_4$ 0,7348, n_D^{20} = 1,4160; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +11,86°, $[\alpha]^{160}$Hg gr = +6,03°; $[\alpha]_D^{20}$ = +10,16°, $[\alpha]_D^{100}$ = +5,16°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +8,06° in A., = −2,13° in Pyridin, = −0,65° in Bzl., = −7,71° in CS_2. — *n.-Valeriansäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11} \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_4H_9$, Kp.$_{18}$ 116°, D.$^{20}_4$ 0,8547, D.$^{100}_4$ 0,7866, D.$^{160}_4$ 0,7369, n_D^{20} = 1,4199; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +12,02°, $[\alpha]^{160}$Hg gr = +6,62°; $[\alpha]_D^{20}$ = +10,26°, $[\alpha]_D^{160}$ = +5,66°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +8,92° in A., = +0,91° in Bzl., = −6,10° in CS_2. — *n.-Hexylsäure-l-β-heptylester*, $C_5H_{11} \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_5H_{11}$, Kp.$_{15}$ 126°, D.$^{20}_4$ 0,8541, D.$^{60}_4$ 0,8070, D.$^{140}_4$ 0,7611, n_D^{20} = 1,4233; $[\alpha]^{20}$Hg gr = −11,63°, $[\alpha]^{140}$Hg gr = −7,07°; $[\alpha]_D^{20}$ = −9,97°, $[\alpha]_D^{140}$ = −6,03°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = −8,20° in A. — *n.-Heptylsäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11} \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_6H_{13}$, Kp.$_{17}$ 140°, D.$^{20}_4$ 0,8541, D.$^{100}_4$ 0,7897, D.$^{160}_4$ 0,7420, n_D^{20} = 1,4264; $[\alpha]^{20}$Hg gr = +11,16°, $[\alpha]^{160}$Hg gr = +6,47°; $[\alpha]_D^{20}$ = +9,53°, $[\alpha]_D^{100}$ = +5,51°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +8,43° in A., = −5,28° in CS_2. — *n.-Octylsäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11} \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot C_7H_{15}$, Kp.$_{18}$ 153°, D.$^{20}_4$ 0,8534, D.$^{100}_4$ 0,7907,

$D.^{160}_4$ 0,7437, n_D^{20} = 1,4288; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +10,62°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +6,15°; $[\alpha]_D^{20}$ = +9,07°, $[\alpha]_D^{160}$ = +5,24°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +8,53° in A., = −0,40° in Pyridin, = +1,33° in Bzl., = −4,80° in CS_2.

n.-Nonylsäure-d-β-heptylester, $C_5H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_8H_{17}$, Kp.$_{18}$ 166°, $D.^{20}_4$ 0,8542, $D.^{100}_4$ 0,7922, $D.^{160}_4$ 0.7462, n_D^{20} = 1,4315; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +10,15°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +6,10°; $[\alpha]_D^{20}$ = +8,70°, $[\alpha]_D^{160}$ = +5,20°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +8,32° in A., = +0,35° in Pyridin, = +1,60° in Bzl., = −5,42° in CS_2. — *n.-Undecylsäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{10}H_{21}$, Kp.$_5$ 158°, $D.^{20}_4$ 0,8535, $D.^{100}_4$ 0,7934, $D.^{160}_4$ 0,7486, n_D^{20} = 1,4356; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +9,28°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +5,54°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,96°, $[\alpha]_D^{160}$ = +4,73°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,36° in A., = +1,41° in Bzl., = −4,53° in CS_2. — *n.-Dodecylsäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{11}H_{23}$, Kp.$_5$ 174°, $D.^{20}_4$ 0,8525, $D.^{100}_4$ 0,7998, $D.^{160}_4$ 0,7601, n_D^{20} = 1,4376; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,85°, $[\alpha]^{100}_{Hg\,gr}$ = +5,16°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,58°, $[\alpha]_D^{160}$ = +4,41°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,08° in A. — *Myristinsäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{13}H_{27}$, Kp.$_9$ 184°, $D.^{20}_4$ 0,8540, $D.^{100}_4$ 0,7957, D^{100}_4 0,7525, n_D^{20} = 1,4410; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,10°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +4,85°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,91°, $[\alpha]_D^{160}$ = +4,15°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,59° in A., = +1,21 in Bzl., = −3,92° in CS_2. — *Palmitinsäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{15}H_{31}$, F. 19°, Kp.$_9$ 213°, $D.^{20}_4$ 0,8550, $D.^{100}_4$ 0,8015, $D.^{160}_4$ 0,7620, n_D^{20} = 1,4433; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,69°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +4,40°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,53°, $[\alpha]_D^{160}$ = +3,77°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,19° in A., = +0,93° in Pyridin. — *Stearinsäure-d-β-heptylester*, $C_5H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{17}H_{35}$, F. 29°, Kp.$_7$ 228°, $D.^{20}_4$ 0,8580, $D.^{80}_4$ 0,8139, $D.^{140}_4$ 0,7698; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,10°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +4,35°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,06°, $[\alpha]_D^{140}$ = +3,73°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,90° in A., = +0,27° in Pyridin, = +1,04° in Bzl., = −3,44 in CS_2.

Essigsäure-d-β-octylester, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH_3$, Kp.$_{15}$ 84°, $D.^{20}_4$ 0,8610, $D.^{100}_4$ 0,7880, $D.^{180}_4$ 0,7150, n_D^{20} = 1,4141; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,01°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = +0,60°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,84°, $[\alpha]_D^{180}$ = +0,85°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +3,28° in A., = −3,80° in Pyridin, = −0,84° in Bzl., = −8,96° in CS_2. — *Propionsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_2H_5$, Kp.$_{15}$ 96°, $D.^{20}_4$ 0,8678, $D.^{80}_4$ 0,8118, $D.^{140}_4$ 0,7578, n_D^{20} = 1,4168; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,16°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +3,04°; $[\alpha]_D^{20}$ = 6,98°, $[\alpha]_D^{140}$ = +2,60°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +3,66° in A., = −4,01° in Bzl., = −11,42° in CS_2. — *n.-Buttersäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_3H_7$, Kp.$_{18}$ 115°, $D.^{20}_4$ 0,8579, $D.^{180}_4$ 0,7888, $D.^{160}_4$ 0,7378, n_D^{20} = 1,4202; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +10,46°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +4,97°; $[\alpha]_D^{20}$ = +8,95°, $[\alpha]_D^{160}$ = +4,26°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,00° in A., = −1,49° in Bzl., = −8,08° in CS_2. — *n.-Valeriansäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_4H_9$, Kp.$_{17}$ 124°, $D.^{20}_4$ 0,8539, $D.^{100}_4$ 0,7881, $D.^{160}_4$ 0,7397, n_D^{20} = 1,4225; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +10,65°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +5,21°; $[\alpha]_D^{20}$ = +9,16°, $[\alpha]_D^{160}$ = +4,44°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,62° in A., = −0,73° in Bzl., = −7,72° in CS_2. — *n.-Hexylsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_5H_{11}$, Kp.$_{17}$ 141°, $D.^{20}_4$ 0,8549, $D.^{80}_4$ 0,8056, $D.^{140}_4$ 0,7565, n_D^{20} = 1,4264; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +10,54°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +6,24°; $[\alpha]_D^{20}$ = +8,96°, $[\alpha]_D^{140}$ = +5,34°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,61° in A., = −6,61° in CS_2. — *n.-Heptylsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_6H_{13}$, Kp.$_{15}$ 151°, $D.^{20}_4$ 0,8545, $D.^{100}_4$ 0,7899, $D.^{160}_4$ 0,7416, n_D^{20} = 1,4290; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +9,97°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +5,66°; $[\alpha]_D^{20}$ = +8,59°, $[\alpha]_D^{160}$ = +4,88°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,87° in A., = −0,90° in Pyridin, = ±0,00° in Bzl., = −6,36° in CS_2. — *n.-Octylsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_7H_{15}$, Kp.$_{18}$ 165°, $D.^{20}_4$ 0,8534, $D.^{80}_4$ 0,8060, $D.^{140}_4$ 0,7592, n_D^{20} = 1,4308; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +9,61°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +5,69°; $[\alpha]_D^{20}$ = +8,25°, $[\alpha]_D^{140}$ = +4,87°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,27° in A.

n.-Nonylsäure-d-β-octylester, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_8H_{17}$, Kp.$_{17}$ 174°, $D.^{20}_4$ 0,8565, $D.^{100}_4$ 0,7951, $D.^{160}_4$ 0,7497, n_D^{20} = 1,4342; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +9,34°, $[\alpha]^{100}_{Hg\,gr}$ = +5,67°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,96°, $[\alpha]_D^{160}$ = +4,83°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,65° in A., = +0,28° in Bzl., = −5,80° in CS_2. — *n.-Undecylsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{10}H_{21}$,

Kp.$_3$ 167°, D.$^{20}_4$ 0,8542, D.$^{80}_4$ 0,8070, D.$^{140}_4$ 0,7607, n_D^{20} = 1,4373; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,57°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +5,23°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,35°, $[\alpha]_D^{140}$ = +4,47°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +7,40° in A., = −5,18° in CS_2. — *n.-Dodecylsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{11}H_{23}$, Kp.$_7$ 183°, D.$^{20}_4$ 0,8571, D.$^{100}_4$ 0,7979, D.$^{100}_4$ 0,7547, n_D^{20} = 1,4393; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,21°, $[\alpha]^{100}_{Hg\,gr}$ = +4,73°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,00°, $[\alpha]_D^{100}$ = +4,03°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = −4,74° in CS_2. — *Myristinsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{13}H_{27}$, Kp.$_4$ 197°, D.$^{20}_4$ 0,8546, D.$^{80}_4$ 0,8096, D.$^{140}_4$ 0,7649, n_D^{20} = 1,4416; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,72°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +4,71°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,59°, $[\alpha]_D^{140}$ = +4,04°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,37° in A., = +1,44° in Bzl., = −4,40° in CS_2. — *Palmitinsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{15}H_{31}$, F. 32°, Kp.$_8$ 216°, D.$^{20}_4$ 0,8525, D.$^{80}_4$ 0,8164, D.$^{140}_4$ 0,7806, n_D^{20} = 1,4438; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,18°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +4,42°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,14°, $[\alpha]_D^{140}$ = +3,78°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,02° in A., = ±0,00° in Pyridin, = +0,27° in Bzl., = −4,32° in CS_2. — *Stearinsäure-d-β-octylester*, $C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{17}H_{35}$, F. 34°, Kp.$_6$ 235°, D.$^{20}_4$ 0,8514, D.$^{100}_4$ 0,8034, D.$^{100}_4$ 0,7676; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +6,68°, $[\alpha]^{100}_{Hg\,gr}$ = +3,78°; $[\alpha]_D^{20}$ = +5,71°, $[\alpha]_D^{100}$ = +3,23°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,27° in A., = +0,27° in Pyridin, = +0,32° in Bzl., = −4,49° in CS_2.

Essigsäure-d-β-undecylester, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH_3$, Kp.$_{15}$ 127°, D.$^{20}_4$ 0,8595, D.$^{100}_4$ 0,7910, D.$^{180}_4$ 0,7228, n_D^{20} = 1,4256; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +6,17°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = −0,11°; $[\alpha]_D^{20}$ = +5,27°, $[\alpha]_D^{180}$ = +0,11°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +2,32° in A., = −2,43° in Bzl., = −8,53° in CS_2. — *Propionsäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_2H_5$, Kp.$_{24}$ 150°, D.$^{20}_4$ 0,8574, D.$^{80}_4$ 0,8085, D.$^{140}_4$ 0,7593, n_D^{20} = 1,4277; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +6,04°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +2,08°; $[\alpha]_D^{20}$ = +5,15°, $[\alpha]_D^{140}$ = +1,75°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +2,84° in A., = −5,32° in Bzl., = −11,45° in CS_2. — *n.-Buttersäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_3H_7$, Kp.$_{20}$ 156°, D.$^{20}_4$ 0,8567, D.$^{80}_4$ 0,8081, D.$^{140}_4$ 0,7597, n_D^{20} = 1,4295; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,57°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +4,32°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,31°, $[\alpha]_D^{140}$ = +3,70°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,32° in A., = −9,46° in CS_2. — *n.-Valeriansäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_4H_9$, Kp.$_6$ 133°, D.$^{20}_4$ 0,8551, D.$^{100}_4$ 0,7916, D.$^{180}_4$ 0,7446, n_D^{20} = 1,4312; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,72°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = +4,34°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,46°, $[\alpha]_D^{180}$ = +3,69°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,92° in A., = −8,04° in CS_2. — *n.-Hexylsäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_5H_{11}$, Kp.$_4$ 135°, D.$^{20}_4$ 0,8570, D.$^{100}_4$ 0,7942, D.$^{180}_4$ 0,7479, n_D^{20} = 1,4334; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,63°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = +4,79°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,37°, $[\alpha]_D^{180}$ = +4,08°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,07° in A., = −2,07° in Bzl., = −7,73° in CS_2. — *n.-Heptylsäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_6H_{13}$, Kp.$_3$ 143°, D.$^{20}_4$ 0,8559, D.$^{100}_4$ 0,7943, D.$^{180}_4$ 0,7484, n_D^{20} = 1,4350; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +8,36°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = +4,68°; $[\alpha]_D^{20}$ = +7,17°, $[\alpha]_D^{180}$ = +4,01°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,61° in A., = −6,54° in CS_2. — *n.-Nonylsäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_8H_{17}$, Kp.$_4$ 168°, D.$^{20}_4$ 0,8572, D.$^{100}_4$ 0,7963, D.$^{180}_4$ 0,7504, n_D^{20} = 1,4389; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,96°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = +4,46°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,81°, $[\alpha]_D^{180}$ = +3,82°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +6,60° in A., = −0,87° in Bzl., = −5,95° in CS_2. — *n.-Undecylsäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{10}H_{21}$, Kp.$_2$ 176°, D.$^{20}_4$ 0,8566, D.$^{100}_4$ 0,7967, D.$^{180}_4$ 0,7513, n_D^{20} = 1,4420; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,38°, $[\alpha]^{100}_{Hg\,gr}$ = +4,27°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,30°, $[\alpha]_D^{180}$ = +3,66°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,78° in A., = −0,72° in Bzl., = −5,40° in CS_2. — *n.-Dodecylsäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{11}H_{23}$, Kp.$_6$ 199°, D.$^{20}_4$ 0,8566, D.$^{100}_4$ 0,7970, D.$^{180}_4$ 0,7528, n_D^{20} = 1,4440; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,21°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = +4,29°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,19°, $[\alpha]_D^{180}$ = +3,67°; $[\alpha]_D$ = −5,47° (p = 5 in CS_2). — *Myristinsäure-d-β-undecylester*, $C_9H_{19}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{13}H_{27}$, Kp.$_2$ 200°, D.$^{20}_4$ 0,8559, D.$^{100}_4$ 0,7962, D.$^{180}_4$ 0,7518, n_D^{20} = 1,4453; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +6,68°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = +3,99°; $[\alpha]_D^{20}$ = +5,72°, $[\alpha]_D^{180}$ = +3,42°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +5,78° in A., = −4,90° in CS_2.

Essigsäure-d-β-nonylester, $C_7H_{15}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH_3$, Kp.$_{14}$ 102°, D.$^{20}_4$ 0,8595,

$D.^{100}_4$ 0,7899, $D.^{160}_4$ 0,7360, n_D^{20} = 1,4188; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,24°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +0,60°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,21°, $[\alpha]_D^{160}$ = +0,50°; für p = 5 : $[\alpha]_D$ = +2,73° in A., = −9,13° in CS_2. — *Essigsäure-d-β-decylester*, $C_8H_{17}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH_3$, $Kp._{15}$ 115°, $D.^{20}_4$ 0,8597, $D.^{100}_4$ 0,7909, $D.^{160}_4$ 0,7371, n_D^{20} = 1,4223; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +6,61°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +0,57°; $[\alpha]_D^{20}$ = +5,64°, $[\alpha]_D^{160}$ = −0,54°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +2,54° in A., = −8,68° in CS_2. — *Essigsäure-d-β-tridecylester*, $C_{11}H_{23}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH_3$, $Kp._{20}$ 162°, $D.^{20}_4$ 0,8572, $D.^{100}_4$ 0,7933, $D.^{160}_4$ 0,7451, n_D^{20} = 1,4314; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +5,39°, $[\alpha]^{180}_{Hg\,gr}$ = ±0,00°; $[\alpha]_D^{20}$ = +4,63°, $[\alpha]_D^{180}$ = ±0,00°; für p = 5: $[\alpha]_D$ = +1,76° in A., = −7,90° in CS_2. — *n.-Dodecylsäure-d-β-amylester*, $C_3H_7\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{11}H_{23}$, $Kp._5$ 153°, $D.^{20}_4$ 0,8598, $D.^{80}_4$ 0,8131, $D.^{140}_4$ 0,7668, n_D^{20} = 1,4344; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +12,24°, $[\alpha]^{140}_{Hg\,gr}$ = +8,74°; $[\alpha]_D^{20}$ = +10,44°, $[\alpha]_D^{140}$ = +7,43°; $[\alpha]_D$ = +10,53° (p = 5 in A.). — *n.-Dodecylsäure-d-β-nonylester*, $C_7H_{15}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{11}H_{23}$, $Kp._3$ 178°, $D.^{20}_4$ 0,8568, $D.^{100}_4$ 0,7973, $D.^{160}_4$ 0,7533, n_D^{20} = 1,4409; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,87°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +4,35°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,71°, $[\alpha]_D^{160}$ = +3,72°; $[\alpha]_D$ = +6,47° (p = 5 in A.). — *n.-Dodecylsäure-d-β-decylester*, $C_8H_{17}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{11}H_{23}$, $Kp._4$ 190°, $D.^{20}_4$ 0,8575, $D.^{100}_4$ 0,7979, $D.^{160}_4$ 0,7534, n_D^{20} = 1,4426; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +7,51°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +4,45°; $[\alpha]_D^{20}$ = +6,41°, $[\alpha]_D^{160}$ = +3,78°; $[\alpha]_D$ = +6,02° (p = 5 in A.). — *n.-Dodecylsäure-d-β-dodecylester*, $C_{10}H_{21}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{11}H_{23}$, $Kp._4$ 203°, $D.^{20}_4$ 0,8583, $D.^{100}_4$ 0,7999, $D.^{160}_4$ 0,7565, n_D^{20} = 1,4456; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +6,99°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +4,10°; $[\alpha]_D^{20}$ = +5,99°, $[\alpha]_D^{160}$ = +3,50°; $[\alpha]_D$ = +6,01° (p = 5 in A.). — *n.-Dodecylsäure-d-β-tridecylester*, $C_{11}H_{23}\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot C_{11}H_{23}$, $Kp._3$ 204°, $D.^{20}_4$ 0,8555, $D.^{100}_4$ 0,7990, $D.^{160}_4$ 0,7565, n_D^{20} = 1,4463; $[\alpha]^{20}_{Hg\,gr}$ = +6,83°, $[\alpha]^{160}_{Hg\,gr}$ = +4,10°; $[\alpha]_D^{20}$ = +5,87°, $[\alpha]_D^{160}$ = +3,50°; $[\alpha]_D$ = +5,50° (p = 5 in A.).

d-Butan-β-ol, für p = 5: $[\alpha]_D$ = +14,60° in A., = +18,42° in Pyridin, = +17,21° in CS_2. — *d-Octan-β-ol*, für p = 5: $[\alpha]_D$ = +9,79° in A., = +12,44° in Bzl., = +10,31° in Pyridin, = +13,34° in CS_2. — *Saurer Phthalsäure-d-β-octylester*, für p = 5: $[\alpha]_D$ = +48,68° in A., = +42,83°, in Bzl., = +38,11° in CS_2; Na-Salz, $Na\cdot C_{16}H_{21}O_4$, $[\alpha]_D$ = +15,38° in W., = +28,90° in A., = −7,76° in Chlf. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 830—98. April. Blackburn. Municipal Techn. School.) FRANZ.

Robert Howson Pickard und **Joseph Kenyon**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution.* Teil VI. *Das optische Drehungsvermögen der Methyl-tert.-butyl-, Methylbenzyl-, Methylphenyläthyl- und Methyl-α-naphthylcarbinole.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Während die Dispersion der einfacheren Carbinole (LOWRY, PICKARD, KENYON, Journ. Chem. Soc. London **105**. 94; C. **1914**. I. 1066) zwischen 1,6 und 1,7 liegt und von der Temp. kaum beeinflußt wird, ist die ihrer Ester kleiner als 1,6 und mit der Temp. sehr veränderlich. Bei den nun untersuchten komplizierteren Carbinolen zeigt sich eine mit der Komplexität der Molekel wachsende Größe des Temp.-Koeffizienten der Rotation und annähernd parallel damit eine Änderung der Dispersion, die beim Methyl-α-naphthylcarbinol unterhalb 10° anormal wird. Oberhalb gewisser Tempp. wird die Dispersion dieser Carbinole von der Temp. nur noch wenig beeinflußt, so daß hier ein den einfacheren Carbinolen entsprechendes Verhalten eintritt. Die Prüfung der Formel von LOWRY und DICKSON (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1067; C. **1913**. II. 1111) an dem experimentellen Material ergibt, daß die Rotationen der Ester oberhalb der gewöhnlichen Temp., die des Methyl-α-naphthylcarbinols unterhalb 160° der Formel nicht folgen; man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß die Ester bei tieferen, Methyl-α-naphthylcarbinol bei höheren Tempp. erst wirklich homogen sind, daß also in diesen Temperaturgebieten hauptsächlich nur noch eine

der beiden isomeren Formen existiert, die zur Erklärung der anormalen Dispersion angenommen wurden.

Experimentelles. *d,l-Methyl-tert.-butylcarbinol*, aus Pinakolin in feuchtem Ä. bei der Reduktion mit Na oder aus tert. Butylmagnesiumbromid und Acetaldehyd. — *Saurer Phthalsäure-d,l-methyl-tert.-butylcarbinylester*, Prismen aus PAe., F. 85—86°; bei der Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton erhält man das *Brucinsalz des d-Esters*, Nadeln aus Aceton, F. 148—151°, $[\alpha]_D = -4{,}22°$ in A.; *Strychninsalz des d-Esters*, Rhomben aus A., F. 214°, $[\alpha]_D = -15{,}45°$ in Chlf.; *Cinchonidinsalz des l-Esters*, Krystalle aus Aceton, F. 121°, sll. in Aceton, $[\alpha]_D = -62{,}20°$ in A., war nicht rein. — *Saurer Phthalsäure-d-methyl-tert.-butylcarbinylester*, Prismen aus PAe., F. 86—87°, $[\alpha]_D = +63{,}90°$ in Chlf. — *d-Methyl-tert.-butylcarbinol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_3$, Kp. 119—120°, mit Dampf flüchtig, $D.^{20}_4$ 0,8199, $D.^{60}_4$ 0,7823, $D.^{100}_4$ 0,7448; $n_D^{20} = 1{,}4146$; $[\alpha]_D^{20} = +7{,}71°$, $[\alpha]_D^{100} = +4{,}58°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr} = +9{,}09°$, $[\alpha]^{100}_{Hg\ gr} = +5{,}50°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ vi} = +15{,}55°$, $[\alpha]^{100}_{Hg\ vi} = +10{,}00°$. — *d-Methylphenylcarbinol*, $D.^{20}_4$ 1,0140, $D.^{80}_4$ 0,9645, $D.^{140}_4$ 0,9045; $[\alpha]_D^{20} = +41{,}77°$, $[\alpha]_D^{80} = +40{,}64°$, $[\alpha]_D^{140} = +38{,}48°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr} = +49{,}85°$, $[\alpha]^{80}_{Hg\ gr} = +48{,}32°$, $[\alpha]^{140}_{Hg\ gr} = +45{,}77°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ vi} = +86{,}64°$, $[\alpha]^{80}_{Hg\ vi} = +83{,}05°$, $[\alpha]^{140}_{Hg\ vi} = +77{,}94°$. — *l-Äthylphenylcarbinol*, $D.^{20}_4$ 0,9937, $D.^{100}_4$ 0,9261, $D.^{160}_4$ 0,8760; $[\alpha]_D^{20} = -25{,}86°$, $[\alpha]_D^{100} = -35{,}31°$, $[\alpha]_D^{160} = -34{,}37°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr} = -32{,}91°$, $[\alpha]^{100}_{Hg\ gr} = -42{,}01°$, $[\alpha]^{160}_{Hg\ gr} = -40{,}76°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ vi} = -54{,}95°$ $[\alpha]^{100}_{Hg\ vi} = -70{,}84°$, $[\alpha]^{160}_{Hg\ vi} = -69{,}07°$. — *Methylbenzylketon*, aus Phenylessigsäure u. Essigsäure beim Überleiten über Thoriumoxyd bei 400°, Kp. 214°; *Semicarbazon*, Nadeln aus A., F. 188°. — *d,l-Methylbenzylcarbinol*, aus Methylbenzylketon in sd. A. u. Na. — *Saurer Phthalsäure-d,l-methylbenzylcarbinylester*, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 113—114°; beim Krystallisieren des Brucinsalzes aus Aceton oder des Strychninsalzes aus A. erhält man die Salze des d-Esters. — *Brucinsalz des d-Esters*, Nadeln aus Aceton, F. 153°, 177 g Salz lösen sich in 8 l sd. Aceton, $[\alpha]_D = -4{,}98°$ in Chlf. — *Strychninsalz des d-Esters*, Blättchen aus A., F. 196 bis 197°, $[\alpha]_D = -18{,}65°$ in Chlf. — *d-Ester*, Öl, $[\alpha]_D = +33{,}76°$ in Chlf. — *d-Methylbenzylcarbinol*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, $Kp._{25}$ 125°, leicht mit Dampf flüchtig, $D.^{20}_4$ 0,9910, $D.^{100}_4$ 0,9201, $D.^{180}_4$ 0,8466; $n_D^{20} = 1{,}5190$; $[\alpha]_D^{20} = +26{,}55°$, $[\alpha]_D^{100} = +28{,}47°$, $[\alpha]_D^{180} = +25{,}64°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr} = +32{,}19°$, $[\alpha]^{100}_{Hg\ gr} = +34{,}41°$, $[\alpha]^{180}_{Hg\ gr} = +31{,}07°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ vi} = +59{,}03°$, $[\alpha]^{100}_{Hg\ vi} = +62{,}94°$, $[\alpha]^{180}_{Hg\ vi} = +57{,}41°$.

d,l-Methylphenyläthylcarbinol (α-Phenylbutan-γ-ol), aus Benzylaceton (*Semicarbazon*, Nadeln aus A., F. 146°) in sd. A. und Na, Öl, Kp. 235°. — *Saurer Phthalsäure-d,l-methylphenyläthylcarbinylester*, Öl, liefert bei der Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton das Salz des d-Esters, bei der des Cinchonidinsalzes das des l-Esters; *Brucinsalz des d-Esters*, Blättchen aus Aceton, F. 129—130°, $[\alpha]_D = -6{,}35°$ in A.; *Cinchonidinsalz des l-Esters*, Nadeln aus Aceton, F. 168—169°, 110 g lösen sich in 4 l sd. Aceton, $[\alpha]_D = -52{,}86°$ in A. — *d-Ester*, Öl, $[\alpha]_D = +44{,}76°$ in Chlf.; *l-Ester*, Öl, $[\alpha]_D = -54{,}29°$ in A. — *d-α-Phenylbutan-γ-ol*, $Kp._{14}$ 132°, mit Dampf flüchtig, $n_D^{20} = 1{,}5168$. — *l-α-Phenylbutan-γ-ol*, $D.^{20}_4$ 0,9767, $D.^{80}_4$ 0,9259, $D.^{140}_4$ 0,8750; $[\alpha]_D^{20} = -14{,}23°$, $[\alpha]_D^{120} = -15{,}97°$, $[\alpha]_D^{140} = -15{,}83°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ gr} = -16{,}84°$, $[\alpha]^{120}_{Hg\ gr} = -18{,}89°$, $[\alpha]^{140}_{Hg\ gr} = -18{,}91°$; $[\alpha]^{20}_{Hg\ vi} = -28{,}11°$, $[\alpha]^{120}_{Hg\ vi} = -32{,}32°$, $[\alpha]^{140}_{Hg\ vi} = -32{,}28°$. — *d,l-Methyl-α-naphthylcarbinol*, $C_{12}H_{12}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$, aus Acetaldehyd u. α-Naphthylmagnesiumbromid, Nadeln aus PAe., F. 66°, $Kp._{15}$ 178°, liefert mit Phthalsäureanhydrid in viel Chlf. den *sauren Phthalsäure-d,l-methyl-α-naphthylcarbinylester*, Krystalle aus Bzl., F. 131—132°, aus dem man durch Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton das *Brucinsalz des l-Esters*, Nadeln, F. 176°, erhält. — *Strychninsalz des l-Esters*, Prismen aus A., F. 191°. — Der l-Ester ist ein in A. stark rechtsdrehendes Öl. —

l-Methyl-α-naphthylcarbinol, Nadeln, F. 47°, Kp.$_{Pl}$ 166°, D.$^{20}_{4}$ 1,1154, D.$^{100}_{4}$ 1,0486, D.$^{200}_{4}$ 0,9648, $[\alpha]_D^{10}$ = —9,79°, $[\alpha]_D^{100}$ = —37,59°, $[\alpha]_D^{200}$ = —37,83°; $[\alpha]^{10}_{Hg\ gr}$ = = —9,61°, $[\alpha]^{100}_{Hg\ gr}$ = —43,98°, $[\alpha]^{200}_{Hg\ gr}$ = —45,50°; $[\alpha]^{10}_{Hg\ vi}$ = —8,01°, $[\alpha]^{100}_{Hg\ vi}$ = —72,71°, $[\alpha]^{200}_{Hg\ vi}$ = —76,68°. Die übrigen Konstanten, besonders auch die Drehungen in Lsgg., müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1115—31. April. Blackburn. Municipal Techn. School.)

FRANZ.

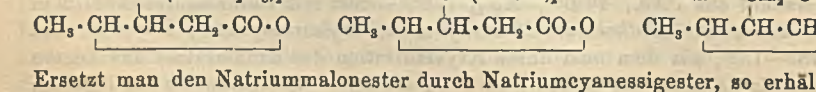
G. **Courtois**, *Über das Uranylglykolat und -lactat und über einige Uranylsalze mehrwertiger Säuren der Fettreihe.* (Vgl. S. 127.) Uranylglykolat, $(C_2H_3O_3)_2UO_2$, gelbe Krystalle, beständig bei 100°. 100 ccm wss. Lsg. enthalten bei 19° 15,60 g. Die gesättigte wss. Lsg. scheidet im Dunkeln das basische Salz $(C_2H_3O_3)_2UO_2 \cdot UO_3 \cdot H_2O$ ab. Im Sonnenlicht bildet sich zunächst der gleiche Nd., worauf unter starker CO_2-Entw. ein grünes Uranosalz ausfällt. — Uranyllactat, $(C_3H_5O_3)_2UO_2$, blaßgelbes Krystallpulver, beständig bis 200°. 100 ccm wss. Lsg. enthalten bei 18° 2,92 g. Die wss. Lsg. ist im Dunkeln beständig, scheidet aber im Sonnenlicht unter geringer CO_2-Entw. ein grünes Uranosalz ab. — Uranyloxalat, $(CO_2)_2UO_2 \cdot 3H_2O$, verliert in Übereinstimmung mit den Angaben EBELMENS bei 100° 2 Mol. W. und wird erst bei 160° wasserfrei. Monohydrat u. Anhydrid sind sehr hygroskopisch u. gehen an der Luft wieder in das Trihydrat über. — Uranylmalonat, $(C_3H_2O_4)UO_2 \cdot 3H_2O$, grünlichgelbe Krystalle, entspricht den Angaben FAYS. Verliert im Vakuum oder bei 100° 2 Mol. W. u. wird bei 180° wasserfrei. — Uranylsuccinat, $(C_4H_4O_4)UO_2 \cdot H_2O$, aus $UO_3 \cdot H_2O$ u. überschüssiger Bernsteinsäure in Ggw. von W. in der Hitze. Aus Uranylacetat u. Bernsteinsäure in der Kälte erhält man dagegen ein Dihydrat. Beide Hydrate bilden bei 190—195° ein gelblichweißes Anhydrid. Diese Salze sind in W. fast unl. — Uranyltartrat, entspricht den Angaben von PELIGOT und ITZIG. 100 ccm Lsg. enthalten bei 17° 3,82 g Tetrahydrat. — Uranylcitrat, $(C_6H_5O_7)_2(UO_2)_3 \cdot 6H_2O$, gelbe Krystalle, ll. in W., verliert im Vakuum oder bei 100° 4 Mol., bei 160° 5 Mol. W., zers. sich bei 180°, bevor völlige Entwässerung eingetreten ist. An der Luft geht das Monohydrat wieder in das Hexahydrat über. Die konz. wss. Lsgg. scheiden in der Kälte und Hitze ein kaum l. basisches Salz von der Zus.:

$$(C_6H_5O_7)_2(UO_2)_3 \cdot 2H_2O + 2(UO_3 \cdot H_2O) + 20H_2O$$

ab, welches im Vakuum oder bei 150° 20 Mol. W. verliert, aber nicht ohne Zers. weiter entwässert werden kann. Es scheint also eine der Tartrouranisäure von ITZIG analoge Citrouranisäure zu existieren. Die wss. Lsgg. des Tartrats und Citrats bräunen sich unter der Einw. des Sonnenlichtes und scheiden dann unter Entw. von CO_2 ein basisches Salz ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1688—91. [8/6.*].)

DÜSTERBEHN.

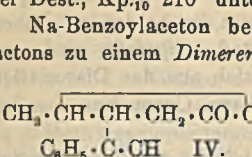
Milivoye Losanitsch, *Über die Fähigkeit der Äthylenlactone, die Natriumderivate der Methylenverbindungen zu fixieren.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **35**. 311; C. **1914**. I. 2158.) *Δ^1-Angelicasäurelacton* reagiert in äth. Lsg. mit dem Na-Malonester unter B. von *3-Methylendicarboxäthylpentanolid-4*, $C_{12}H_{18}O_6$ (I.), farblose, ziemlich dickliche Fl., Kp.$_{10}$ 204—205° (korr.), wl. in W. Wird durch verd. Natronlauge zur sirupösen Lactonsäure (II.) verseift, die bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Verlust von 1 Mol. CO_2 in *Valerolactonessigsäure* (III.) übergeht. —



Ersetzt man den Natriummalonester durch Natriumcyanessigester, so erhält man in guter Ausbeute *3-Methylencarboxäthylcyanpentanolid-4*, $C_{10}H_{13}O_4N$, gelbliche Fl.,

$Kp._{11}$ 220—221° (korr.), erstarrt nach einiger Zeit u. krystallisiert dann aus 50%ig. A., F. 62° nach vorherigem (58°) Erweichen, wl. in A., Lg. und PAe., ll. in A., Aceton, Bzl. und Chlf., l. in h. W. unter Entw. des Geruches nach HCN. — Na-Acetessigester reagiert in gleicher Weise, jedoch verharzt das Reaktionsprod. bei der Dest., $Kp._{10}$ 210° unter geringer Zers., stark.

Na-Benzoylaceton bewirkt lediglich eine Polymerisation des Angelicasäurelactons zu einem *Dimeren*, Krystalle aus A., werden durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Na-Äthylat kondensiert das Lacton dagegen bei Abwesenheit von A. unter Abspaltung von W. zur *Verb.* $C_{10}H_{10}O_3$, F. 103—104°, wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ intensiv blauviolett gefärbt. — Mit dem Na-Derivat des Benzylcyanids reagiert das Angelicasäurelacton unter B. von 5 verschiedenen Verbb., von denen die eine *Verb.*, $C_{18}H_{19}O_4N$, vermutlich die Konstitution IV. besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1683—86. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

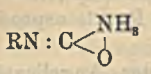


IV.

Edm. Connerade, *Über die Wirkung des ammoniakalischen Kupferhydroxyds auf Cellulose.* Es wurde die *Löslichkeitskurve von Cellulose* in *ammoniakal.* $Cu(OH)_2$ von wachsender Konz. und der *Absorptionskoeffizient des Cu u. des* NH_3 *durch Cellulose* bei 0° bestimmt. Die Fixierung des Cu unterliegt den Absorptionsgesetzen; sie wächst nach einer logarithmischen Kurve u. erreicht eine nicht zu überschreitende Grenze (Tabellen im Original). Zwischen dem Gewicht des fixierten Kupferammoniumhydroxyds und dem Gewicht der Cellulose bestehen keine stöchiometrischen Verhältnisse. Die bei niedriger Temp. dargestellte Lsg. von *Kupferammoniumhydroxyd* enthält einen großen Überschuß von kolloidalem Kupferammoniumhydroxyd neben $Cu(OH)_2$, welch letzteres bei der Auflösung der Cellulose nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Löslichkeit der Cellulose ist der Konz. des kolloidalen Kupferammoniumhydroxyds proportional; die Auflösung der Cellulose ist durch das Fixieren von wachsenden Mengen der kolloidalen Cu-Verb. und von W. bedingt, bis eine gewisse Grenze erreicht wird, bei welcher ein Gleichgewicht zwischen der fl. und festen Phase besteht; die stark hydratisierte komplexe Verb. bindet ebenfalls NH_3 im Verhältnis zur Konz. und wirkt so bei der Stabilisierung mit. Die Koagulation des Komplexes in Lsg. ist reversibel. (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 176—86. Juni. École des Mines du Hainaut, Mons.) SCHÖNFELD.

Emil Alphonse Werner, *Die Konstitution der Carbamide.* Teil I. *Die Darstellung von Isocarbamiden durch Einwirkung von Methylsulfat auf Carbamide.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 2275; C. **1914**. I. 642.) Eine direkte Darst. von *Methylisoharnstoffen* aus *Harnstoff* oder seinen N-Alkylderivaten gelingt beim Erhitzen mit *Methylsulfat.* Aus Harnstoff selbst entsteht hierbei das saure Methylsulfat des Methylisoharnstoffs, $HN:C(OCH_3)\cdot NH_2, CH_3\cdot HSO_4$, das leicht in Methylammoniummethylsulfat, saures Methylammoniumsulfat, Cyanursäure und N-Methylcyanursäure zerfällt; letztere muß entweder durch Kondensation von Methylcyanat mit Cyansäure entstehen oder aus der Ketoform des Methylcyanats, die nach Verschiebung des Methyls zum N neben Ammoniummethylsulfat entsteht, das sich aber in $CH_3\cdot NH_2, H_2SO_4$ verwandeln muß, da NH_4-Salze nicht nachweisbar sind. Da bei dieser Rk. $^2/_3$ des Methyls vom angewandten $(CH_3)_2SO_4$ als $CH_3\cdot NH_2$ erhalten werden, so kann sie zur schnellen Darst. kleiner Mengen *Methylamin* benutzt werden. Aus den entsprechenden Derivaten des *Äthyl-* und *Phenylcarbamids* konnte keine Spur Cyansäure oder N-Methylcyanursäure erhalten werden; ihnen muß also die Gruppe $HN:C(\cdot)\cdot OCH_3$ fehlen; die B. von Methylanilin weist wieder auf die Wanderung des Methyls von O zu N. Die Prodd. aus *Piperidin-1-carboxylamid* und *asymm.*

Dipropylcarbamid liefern wieder Cyanursäure und ihr N-Methylderivat und müssen demnach die sauren Methylsulfate von $HN:C(OCH_3)\cdot NC_5H_{10}$ und $HN:C(OCH_3)\cdot N(C_3H_7)_2$ sein. Die monosubstituierten Harnstoffe nehmen also die Form $RN:C(OH)\cdot NH_2$ an, was für die nebenstehende cyclische Formel spricht, während die asymm. disubstituierten nur die Form $R_2N\cdot C(OH):NH$ haben können. Daß von den beiden möglichen Formen des N-Äthylharnstoffs, wenn dieser als Isoharnstoff aufgefaßt wird, aus Cyansäure und $C_2H_5\cdot NH_2$ nur die eine entsteht, erklärt sich aus der Dissoziation des cyansauren Äthylamins in NH_3 und Äthylcyanat (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1010; C. **1913**. II. 1133).



Experimentelles. *Methylisoharnstoff*, $NH:C(OCH_3)\cdot NH_2$, aus 6 g Harnstoff und 12,6 g Methylsulfat bei langsamem Erhitzen auf 112° u. schnellem Abkühlen; aus der wss. Lsg. des Prod. fällt Pikrinsäure das Pikrat, $C_2H_6ON_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus W., F. 184° (Zers.), das auch aus dem Methylisoharnstoff von STIEGLITZ und MC KEE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1518; C. **1900**. II. 40) entsteht. — $(C_2H_6ON_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, orangerote Würfel aus W. — Unterbricht man die Rk. nicht schnell genug, so erhält man Cyanursäure, N-Methylcyanursäure und nach der Dest. der wss. Lsg mit NaOH Methylamin und wenig Dimethylamin. — *Äthylmethylisoharnstoff*, $C_2H_5\cdot N:C(OCH_3)\cdot NH_2$, aus 4,4 g Äthylharnstoff und 6,3 g Methylsulfat bei 80° und schnellem Abkühlen. — Pikrat, $C_4H_{10}ON_2\cdot C_6H_3O_7N_3$, tiefgelbe Nadeln, F. 147°. — $(C_4H_{10}ON_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, orangerote, vierseitige Prismen, F. 142°. — Das saure Methylsulfat zers. sich bei 170° zu Methylcyanat, Äthylamin und etwas Methyläthylamin. — *Phenylmethylisoharnstoff*, $C_6H_5\cdot N:C(OCH_3)\cdot NH_2$, aus 6,8 g Phenylharnstoff und 6,3 g Methylsulfat bei 85°, zähes Öl, aus der Lsg. des sauren Methylsulfats durch NaOH gefällt. — $(C_8H_{10}ON_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, orangerote Prismen, zers. sich bei 180°, ohne zu schm. — Pikrat, mikr., gelbe Nadeln, F. 162°. — Das saure Methylsulfat zersetzt sich bei 175° zu Phenylcyanat, Methylamin, Methylanilin und wenig Anilin.

Piperidin-1-carboxylamid, $C_6H_{12}ON_2 = C_5H_{10}N\cdot CO\cdot NH_2$; B., man erhitzt das Prod. aus KCNO und Piperidinsulfat auf ca. 130°, rechtwinklige Prismen mit 1 $CHCl_3$ aus Chlf. — *Piperidyliminomethylmethyläther*, $HN:C(OCH_3)\cdot NC_5H_{10}$; das saure Methylsulfat entsteht aus 6,4 g Piperidin-1-carboxylamid und 6,3 g Methylsulfat bei 65°; zers. sich bei 130—210° zu Methylcyanat, Cyanursäure u. n-Methylcyanursäure. — $(C_7H_{14}ON_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, orangerote Prismen, F. 144°. — Pikrat, F. 158°. — Aus 7,2 g asymm. Dipropylharnstoff und 6,3 g Methylsulfat entsteht bei 80° das saure Methylsulfat des *Dipropylmethylisoharnstoffs*, $(C_3H_7)_2N\cdot C(OCH_3):NH$, das sich bei 140—270° zu Methylcyanat, Cyanursäure u. N-Methylcyanursäure zers. — $(C_8H_{18}ON_2)_2\cdot H_2PtCl_6$, orangerote, quadratische Prismen. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 923—32. April. Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Paul Pascal, *Über Uranylrhodanat. Neutrales Uranylrhodanat*, $UO_2(CNS)_2 + 8H_2O$, entsteht beim Mischen k. Lsgg. äquimolekularer Mengen von Uranylsulfat u. Bariumrhodanat; hellorangegelbe, sehr zerfließliche Nadeln; l. in einer Spur W., sll. auch in A., Aceton, Amylalkohol und Ä.; ist in wss. Lsg. stark ionisiert. — *Basisches Uranylrhodanat*, $5UO_2(CNS)_2 + UO_3 + nH_2O$; entsteht neben Pyridinuranat auf Zusatz von wss. Pyridinlsg. zur Lsg. von Uranylrhodanat; krystallinischer Nd. — *Doppelrhodanide*; Uranylrhodanat liefert mit Metallrhodanatlsgg. sehr zerfließliche Doppelsalze von helloranger bis roter, beinahe schwarzer Farbe. Mit Alkalirhodanaten (NH_4 und K) wurden zwei Reihen von Doppelsalzen erhalten: $UO_2(CNS)_2 + 3NH_4CNS + 6H_2O$, sowie $UO_2(CNS)_2 + 5NH_4CNS + 2H_2O$, mit Erdalkalirhodanaten nur eine Reihe, z. B. $UO_2(CNS)_2 + Ba(CNS)_2 + 6H_2O$. Alle diese Verbb. sind sll. in W., l. in Aceton, Amylalkohol u. Ä.; aber die organischen

Lsgg. zers. sich allmählich, wobei Uranylrhodanat zurückbleibt. Keines dieser Doppelsalze zeigt (im Gegensatz zu den Doppelsalzen des Urancyanats) in wss. Lsg. komplexen Charakter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1672—74. [8/6.*].) BLOCH.

A. Haller und R. Cornubert, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid. Derivate des β-Methylcyclopentanons.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 298; C. **1914**. I. 1073.) Während das α-Methylcyclopentanon glatt Di-, Tri- und Tetraalkylcyclopentanone ohne merkliche B. von Kondensationsprodd. liefert, läßt sich das β-Methylcyclopentanon nur schwierig direkt alkylieren. Bei der Einw. von Na-Amid und CH_3J auf β-Methylcyclopentanon erhält man 55% Kondensationsprodd., bei der zweiten Methylierung weitere 8%, während die dritte und vierte Methylierung ohne B. derartiger Nebenprodd. verläuft. Erhalten wurden einige ccm von Pentamethylcyclopentanon (I.), Kp. 170—173°. — Die Einführung von Allylgruppen in das β-Methylcyclopentanon bereitet noch größere Schwierigkeiten. Es wurde deshalb als Ausgangsmaterial β',α-Dimethylcyclopentanon gewählt. Zur Darst. dieses Ketons wurde der aus Pulegon erhältliche β-Methyladipinsäureäthylester nach dem Verf. von DIECKMANN, aber unter Verwendung von Na-Amid an Stelle von Na, cyclisiert, der entstandene β-Methylcyclopentanoncarbonsäureester nach den Angaben von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 1019) methyliert und der resultierende Dimethylcyclopentanoncarbonsäureester 10 Stdn. mit konz. HCl gekocht. — *α,β'-Dimethylcyclopentanon* (II.), farblose, bewegliche Fl. von angenehmem, an Cyclopentanon erinnerndem Geruch, $Kp._{770}$ 152,5° (korr.), $Kp._{14}$ 48° (korr.), $D.^{19}_4$ 0,8914, n_D^{19} = 1,4308, Mol.-Refr. 32,50, ber. 32,41, $[\alpha]_D^{19}$ = +126° 43'. *α,α',β'-Trimethylcyclopentanon*, $C_8H_{14}O$ (III.), aus dem β',α-Dimethylcyclopentanon, Na-Amid und CH_3J in Ggw. von Ä., farblose, bewegliche Fl. von schwach campherartigem Geruch, $Kp._{770}$ 158—159° (korr.), $D.^{19}_4$ 0,8778, n_D^{19} = 1,4316, Mol.-Refr. 37,10, ber. 37,01 $[\alpha]_D^{19}$ = +103° 41'. — *α,β,α',α'-Tetramethylcyclopentanon*, $C_9H_{16}O$ (IV.), farblose, bewegliche, stark campherartig riechende Fl., $Kp._{765}$ 165 bis 166° (korr.), $D.^{19}_4$ 0,8668, n_D^{19} = 1,4321, Mol.-Refr. 41,89, ber. 41,61, $[\alpha]_D^{19}$ = +70° 8'. — *α,α,β,α',α'-Pentamethylcycopentanon*, $C_{10}H_{18}O$ (I.), farblose, bewegliche Fl. von ausgeprägt campherartigem Geruch, $Kp._{770}$ 170—171° (korr.), $D.^{20}_4$ 0,8619, n_D^{20} = 1,4335, Mol.-Refr. 46,38, ber. 46,22, $[\alpha]_D^{20}$ = +32° 53'. Bildet bei der Einw.

I. $(CH_3)_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2$ / $CH_3\cdot C$——CH_2 II. $CH_2\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C$——CH_2 III. $CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot CH$——CH_2

IV. $CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2$ / $CH_3\cdot CH$——CH_2 V. $C_3H_5\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot CH$——CH_2 VI. $C_3H_5\cdot CH\cdot CO\cdot C(CH_3)\cdot C_3H_5$ / $CH_3\cdot CH$——CH_2

von Na-Amid in sd. Toluollsg. *Tetramethylcapronsäureamid*, $C_{10}H_{21}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CONH_2$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CONH_2$, dickliche Fl., $Kp._{14}$ 152—153° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ = +46° 6' (1,1929 g gel. in 25 ccm A.). — *Tetramethylcapronsäure*, Fl., $Kp._{19}$ 138—141°, $[\alpha]_D^{17}$ = +45° 54' (0,3789 g gel. in 15 ccm A.), Geruch buttersäureähnlich.

β,α'-Dimethyl-α-allylcyclopentanon (V.), farblose, bewegliche Fl. von menthonartigem Geruch, $Kp._{14}$ 84—85° (korr.), $D.^{20}_4$ 0,8968, n_D^{20} = 1,4550, Mol.-Refr. 45,98, ber. 45,82, $[\alpha]_D^{20}$ = +71° 44'. — *β,α'-Dimethyl-α,α'-diallylcyclopentanon* (VI.), farblose, ziemlich bewegliche Fl. von einem an die Polyallylcyclohexanone erinnernden Geruch, $Kp._{15}$ 116—119° (korr.), $D.^{20}_4$ 0,8994, n_D^{20} = 1,4676, Mol.-Refr. 59,28, ber. 59,23, $[\alpha]_D^{20}$ = +74° 7'. — *β,α'-Dimethyl-α,α,α'-triallylcyclopentanon* (VII.), farblose, etwas dickliche Fl. von einem an die Diallylverb. erinnernden Ge-

$(C_3H_5)_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)\cdot C_3H_5$ / CH_3 CH CH_2 VII.

ruch, $Kp._{15}$ 140—141° (korr.), $D.^{20}_4$ 0,9179, n_D^{20} = 1,4841, Mol.-Refr. 72,34, ber. 72,65, $[\alpha]_D^{20}$ = +73° 11′. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1616—23. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. F. Holleman, *Über die Bromierung von Toluol.* (Vgl. VAN DER LAAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**. 1; C. **1907**. II. 689.) Auf rein chemischem Wege, durch Überführen der Bromtoluole in Brombenzoesäuren, ist es unmöglich, die Ggw. von *m-Bromtoluol* (bis zu 5%) nachzuweisen. — Der eutektische Punkt des Systems *o-* + *p-Bromtoluol* = —37,3°. Durch Best. der ersten und zweiten Erstarrungspunkte u. der Refraktion der Gemische der Bromtoluole wurde festgestellt, daß bei der *Bromierung* von *Toluol* bei gewöhnlicher Temp. und ohne Katalysator, unter Anwendung eines großen Toluolüberschusses, m-Bromtoluol nicht gebildet wird. — Die Behauptung von COHEN und DUTT (Journ. Chem. Soc. London **105**. 504; C. **1914**. I. 1643) wird zurückgewiesen, da die Verss. der Vff. nicht genügend exakt durchgeführt waren. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 183—91. [10/7. 1913.] Amsterdam. Org.-chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Fréd. Swarts, *Über o-Fluornitrobenzol und die Nitrierung von Fluorbenzol.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1913**. 241; C. **1913**. II. 760.) Es wurde die *Nitrierung von o-Fluorbenzol* in Ggw. von H_2SO_4, Essigsäureanhydrid, P_2O_5 u. N_2O_5 u. der Einfluß dieser Dehydratationsmittel auf die Ausbeute an *o-Fluornitrobenzol* untersucht. Die Ausbeute wird erhöht, wenn die Nitrierung in der Hitze, besonders in Ggw. von P_2O_5, ausgeführt wird. Bei Zugabe der berechneten HNO_3-Menge bilden sich ganz geringe Mengen des Dinitroderivats. Durch Erstarren oder durch fraktionierte Dest. läßt sich das *o-Fluornitrobenzol* mit guter Ausbeute isolieren; F. (der stabilen Form) —5,9°; $Kp._{761}$ 214,55°; $D.^{17,2}$ 1,3375; $n_D^{17,2}$ = 1,53231. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1914**. 178—95. 4/4. SCHÖNFELD.

Fréd. Swarts, *Über 1,2,5-Difluoranilin.* Durch Reduktion von 1,2,5-Difluornitrobenzol mit Fe und HCl bei 60° erhielt der Vf. *1,2,5-Difluoranilin*, $Kp._{30}$ 84,5 bis 85,8°; $D.^{17,2}$ 1,28795; n_{H_α} = 1,5107. — *Difluoracetanilid*, F. 122,5°. Die Verss., das Difluoranilin durch Diazotieren in HF in Trifluorbenzol überzuführen, führten nicht zum erwünschten Resultat. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1914**. 176—77. 4/4.) SCHÖNFELD.

Marqueyrol und **Henri Muraour**, *Einwirkung der Säuren auf Diphenylnitrosamin in wässerig-alkoholischer Lösung.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 186; C. **1914**. I. 1427.) Diphenylnitrosamin wird in verd. alkoh. Lsg. äußerst leicht durch eine Spur von Mineralsäuren (HNO_3, HCl, H_2SO_4) hydrolysiert. Eine Lsg. von 5 g Diphenylnitrosamin in 200 ccm A. und 100 ccm W. läßt bereits auf Zusatz von 0,1 ccm HNO_3 von 40° Bé., gel. in der 10-fachen Menge A., beim Durchleiten von CO_2 die Ggw. von Äthylnitrit erkennen. — Bringt man in eine Lsg. von 1,6 g Diphenylnitrosamin in 275 ccm A. und 225 ccm W. 70 ccm HCl von 22° Bé., so krystallisiert im Laufe einiger Stunden *Dinitrosodiphenylbenzidin*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$, gemischt mit einer geringen Menge des Mononitrosoderivats, aus. Als Nebenprodd. erhält man einen violetten Farbstoff u. ein schwarzes, in A. kaum l., in konz. H_2SO_4 mit grünlichschwarzer Farbe l. Kondensationsprod. Die gleiche B. von Dinitrosodiphenylbenzidin vollzieht sich auch in Ggw. von H_2SO_4 oder HNO_3, jedoch ruft die letztere S. außerdem die B. intensiv gelb gefärbter, in A. ll. Prodd. und eines roten Nd., bestehend aus in A. zl. Dinitroverbb. und einem in A. fast unl. roten Farbstoff hervor. — Trägt man a. Diphenylhydrazinchlorhydrat in konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. ein, läßt die

blaue Lsg. in Na-Disulfitlsg. einlaufen und beendigt die Reduktion in der Hitze, so erhält man außer den bereits von WIELAND (l. c.) angegebenen Prodd. Diphenylamin und Carbazol. Hieraus folgt, daß das *a. Diphenylhydrazin* sich in der Tat im Sinne der WIELANDschen Hypothese unter intermediärer B. von Diphenylhydroxylamin zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 510—14. 5/6.) DÜSTERB.

S. C. J. **Olivier**, *Dynamische Untersuchungen über die Reaktion von Friedel und Crafts.* (Vgl. Chemisch Weekblad **11**. 372; C. **1914**. I. 2166.) Bei der Einw. eines äquimolekularen Gemisches von *p-Brombenzolsulfosäurechlorid* und *$AlCl_3$ auf Benzol in CS_2-Lsg.* bildet sich nicht das *Sulfon* (im Gegensatz zur Wrkg. in Bzl.-Lsg.); es bilden sich große Mengen *p-Brombenzolsulfinsäure.* Die Rk. verläuft derart, daß auf je 1 Mol. des umgesetzten Säurechlorids 1 Mol. HCl frei wird. Eine Lsg. des Säurechlorids und des $AlCl_3$ in CS_2 reagiert nach einer gewissen Zeit viel schneller mit Bzl. als eine frische Lsg. Die Resultate der Geschwindigkeitsmessungen s. im Original. — p-Brombenzolsulfosäurechlorid schm. bei raschem Erhitzen bei 110—115°; es erstarrt sofort wieder und schm. darauf bei 128—130°. Aus der erstarrten Verb. wird durch Krystallisation aus A. der *p-Bromphenylester der p-Brombenzolthiosulfosäure* isoliert; F. 160,5° (korr.); wl. in A. und Aceton, l. in Chlf.; durch KOH Zers. Das p-Brombenzolsulfosäurechlorid wird also beim Schmelzen total umgesetzt.

Wird *p-Brombenzolsulfosäurebromid* bei gewöhnlicher Temp. mit *$AlBr_3$* in CS_2-Lsg. behandelt, so findet Br-Entw. statt, indem das Säurebromid nach der Gleichung $C_6H_4BrSO_2Br + AlBr_3 = C_6H_4 \cdot Br \cdot SO_2 \cdot AlBr_2 + Br_2$ dissoziiert. Durch Zugabe von W. wird das Säurebromid regeneriert. Infolge dieser Rk. erhält man mit Bzl. kein Sulfon. — Aus weiteren Verss. zieht der Vf. den Schluß, daß bei der Rk. zwischen $BrC_6H_4SO_2Cl + AlCl_3$ in CS_2 und Bzl. *Chlorbenzol* entsteht nach der Gleichung $BrC_6H_4SO_2Cl \cdot AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_4BrSO_2AlCl_2 + C_6H_5Cl + HCl$. Beim Erhitzen von $AlBr_3$ und p-Brombenzolsulfosäurebromid ohne Lösungsmittel findet starke Bromentw. statt, während das Gemisch der Chloride bis zum F. erhitzt werden kann, ohne daß eine Cl-Entw. stattfindet. Der *Schwefelkohlenstoff* wird bei der Rk. der Chloride teilweise zers. unter B. von S_2Cl_2, welcher bei der B. der p-Brombenzolsulfinsäure katalytisch wirkt. Infolgedessen ist die Geschwindigkeit der Sulfinsäurebildung viel größer als diejenige der Sulfonbildung, welch letzteres unter diesen Bedingungen nicht entstehen kann. — Ein Überschuß von $AlCl_3$ beschleunigt die Rk. mit Bzl., ein Überschuß des p-Brombenzolsulfosäurechlorids verzögert die Rk. Die Erhöhung der Benzolkonzentration beschleunigt die Rk. Durch Benzolderivate sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit in nachstehender Ordnung: *Toluol, Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol* (vgl. RUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1749; **35**. 4453; C. **1901**. II. 262; **1903**. I. 274).

Dynamische Untersuchungen über die Bildung von Sulfon. Das p-Brombenzolsulfosäurechlorid reagiert nur in dem Maße, als es mit $AlCl_3$ verbunden ist unter B. von *Sulfon*, $C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$:

$$C_6H_4BrSO_2Cl \cdot AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_4BrSO_2C_6H_5 \cdot AlCl_3 + HCl.$$

In der Gleichung sind die beiden Doppelverbb. mit $AlCl_3$ nicht oder sehr wenig dissoziiert. Das Säurechlorid ist nicht befähigt, der Verb. $C_6H_4BrSO_2C_6H_5 \cdot AlCl_3$ das $AlCl_3$ zu entreißen; 1 Mol. $AlCl_3$ kann infolgedessen nur 1 Mol. Säurechlorid umwandeln. Bedient man sich nicht eines $AlCl_3$-Überschusses, so ist die Rk. im Verhältnis zur Konzentration des $AlCl_3$ aktiviert; dabei ist es gleichgültig, ob letzteres an das Säurechlorid oder an das Sulfon addiert ist. Bei Ggw. eines $AlCl_3$-Überschusses übt das freie $AlCl_3$ einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Der Einfluß des freien Katalysators ist größer als derjenige

einer größeren Menge des gebundenen Katalysators. Der Umstand, daß die Konstante K der Rk. $C_6H_4BrSO_2Cl \cdot AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_4BrSO_2C_6H_5 \cdot AlCl_3 + HCl$ der Konzentration des gebundenen $AlCl_3$ proportional ist, kann auf die Weise erklärt werden, daß das Säurechlorid $BrC_6H_4SO_2Cl \cdot AlCl_3$ im Molekül selbst aktiviert ist, während die anderen reagierenden Verbb. (Bzl. etc.) entsprechend der Konzentration des $AlCl_3$ aktiviert sind.

Der Vf. bespricht ferner die Arbeiten von BRUNER, STEELE, GOLDSCHMIDT, GUSTAVSON, BÖESEKEN über die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. und vergleicht deren Resultate mit eigenen Unterss. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 91—182. [21/9. 1913.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

J. Böeseken, *Über die katalytische Wirkung.* (Vgl. auch PRINS, Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 414; C. **1914**. I. 2152, und OLIVIER, vorst. Ref.) Das *Maximum der katalytischen Wrkg.* wird von dem freien Katalysator erreicht; zur Erklärung der Wrkg. als solche bedarf es nicht der Annahme der B. von intermediären Additionsprodd. Als der beste Katalysator ist derjenige anzusehen, welcher mit der aktivierten Substanz eine dissoziierbare Verb. liefert, worin sich der Bereich der Dissoziation auf möglichst viele Tempp. und Drucke ausdehnt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 195—203. [4/1.] Delft.) SCHÖNFELD.

Joh. Pinnow, *Chinon und Natriumsulfit.* (Vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13**. 41; C. **1914**. I. 102.) Die Resultate der Unters. sind: 1. *Hydrochinonmonosulfonat* wird als Hauptprod. der Rk. zwischen Chinon u. neutralem Sulfit isoliert. 2. Neben Hydrochinonmonosulfonat entstehen hierbei dank der Hydrolyse des letzteren analog der CANNIZZAROschen Rk. Hydrochinon u. Oxychinon, bezw. dessen Umwandlungsprodd. 3. Beide Rkk. verlaufen mit sehr großer Geschwindigkeit u. unabhängig von dem allmählichen Farbenwechsel der Sulfit-Chinonlsgg. — 4. *Hydrochinonmonosulfonat und Chinon* setzen sich zum Teil um zu *Chinonsulfonat* und Hydrochinon; ersteres reagiert mit Sulfit unter B. von Hydrochinondisulfonat. — 5. Wird die Hydroxylionenkonzentration zurückgedrängt durch Zugabe von Essigsäure zur Chinonlsg. oder — auch nur relativ — durch Erhöhung der Sulfitkonzentration, so wird die unter 4. genannte Rk. zuungunsten von 1. und 2. gefördert. — 6. Schwefelsäure bildet sich bei der Rk. zwischen Chinon u. neutralem Sulfit nur in sehr geringer, das Bild der Hauptrk. nicht beeinflussender Menge u. eine irgend nennenswerte Regenerierung des Hydrochinons als Induktor auf Kosten des Sulfits bei der gemeinsamen Oxydation von Sulfit u. Hydrochinon durch Sauerstoff findet nicht statt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 536—46. 23/5.) BLOCH.

A. E. Tschitschibabin und **S. A. Jelgasin**, *Darstellung von Äthern aus Aldehyd-, bezw. Ketonacetalen und magnesiumorganischen Verbindungen* Die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 49; C. **1914**. I. 669) haben gezeigt, daß sich Acetale mit magnesiumorganischen Verbb. nach der Gleichung:

$$R^{I} \cdot CH(OR^{II})_2 + RMgHlg = R \cdot R^{I} \cdot CH \cdot O \cdot R^{II} + MgHlg(OR^{II})$$

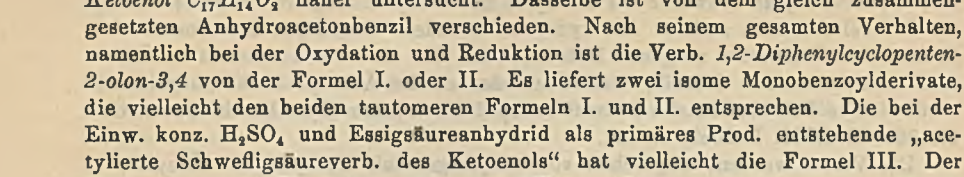
umsetzen. Nach dieser Rk. lassen sich Äther von primären, sekundären und tertiären Alkoholen darstellen. Äther der primären Alkohole entstehen bei Verwendung von Formaldehydacetalen; aus den Acetalen anderer Aldehyde werden Äther von sekundären Alkoholen gebildet. Ketonacetale liefern Äther tertiärer Alkohole. Auch Orthoameisensäureester, die mit magnesiumorganischen Verbb. primär Aldehydacetale geben, lassen sich direkt durch Umsetzung mit zwei Molekülen der

magnesiumorganischen Verbb. für die Darst. von Äthern verwenden. In Übereinstimmung mit den von TSCHITSCHIBABIN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 381; C. **1912**. II. 1720) entwickelten theoretischen Anschauungen treten die Formaldehydacetale in Umtauschreaktionen mit magnesiumorganischen Verbb. am schwersten ein, wobei Butylal schwerer als Methylal und Äthylal reagiert. Leichter erfolgt die Rk. bei Acetalen anderer Aldehyde, insbesondere denjenigen der aromatischen Reihe. Am leichtesten reagieren Ketonacetale; hier sind die Ausbeuten an Äthern sehr klein, aber nur deshalb, weil auch das zweite Äthoxyl leicht ausgetauscht wird. — Die Vff. weisen die Prioritätsansprüche SPÄTHs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 766; C. **1914**. I. 2089) zurück.

Die Verss. werden, abgesehen von denjenigen mit Methylal und Äthylal, in der Weise ausgeführt, daß eine in der üblichen Weise dargestellte äth. Lsg. der magnesiumorganischen Verb. langsam in das auf dem Wasserbade erwärmte Acetal eingetropft wird, wobei dafür Sorge getragen wird, daß der Äther sofort abdestilliert, und die Temp. des Reaktionsgemisches sich nicht erniedrigt. Nach dem Eintragen der äth. Lsg. der magnesiumorganischen Verb. wird das Reaktionsgemisch noch einige Zeit erwärmt und dann mit W. u. S. zers. — Zwischen Methylal u. Benzylmagnesiumchlorid findet in äth. Lsg. beim Kochen oder beim Erhitzen im Rohr auf 100° eine Umtauschreaktion nur in sehr geringem Maße oder gar nicht statt. Verfährt man jedoch in der Weise, daß man die äth. Benzylmagnesiumchloridlsg. in Röhren gießt, den Ä. abdestilliert, zu dem Rückstand Methylal hinzugibt u. die geschlossenen Röhren dann auf 150° erhitzt, so erhält man neben Toluol u. anderen Prodd. den *Methyläther des Phenyläthylalkohols*. — Zwischen Äthylal und Benzylmagnesiumjodid tritt bei niedrigen Tempp. keine Umtauschreaktion ein, bei höheren Tempp. scheinen aber beide Äthoxyle zu reagieren und außerdem noch hochmolekulare Reaktionsprodd. zu entstehen. — Beim Kochen von Benzylmagnesiumchlorid mit Isobutylal in Abwesenheit von Ä. werden Toluol und Dibenzyl erhalten; eine Austauschreaktion ist hier ebensowenig, wie beim Erhitzen von Isobutylal mit Isobutylmagnesiumbromid auf 150° nachweisbar. — Der *Äthyläther des Phenyläthylalkohols*, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$, entsteht in 50% Ausbeute, wenn man eine äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. in der eingangs angegebenen Weise zu gewöhnlichem Acetal gibt und das ätherfreie Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Kp. 185—187°. — *Äthyläther des Methylisobutylcarbinols*, $C_4H_9 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. Aus Isobutylmagnesiumbromid und Acetal wie die vorhergehende Verb. Intensiv riechende Fl., Kp. 121—122 (korr.); $D.^{0}_{0}$ 0,7767; $D.^{18}_{18}$ 0,7612. — *Verb.* $C_{11}H_{16}O$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. Aus Benzylmagnesiumchlorid und Acetal. Öl von intensivem Nerolgeruch; Kp. 205—206°; $D.^{0}_{0}$ 0,9305; $D.^{18}_{18}$ 0,9159. — *Verb.* $C_{11}H_{22}O$ (s. nebensteh. Formel). Aus p-Methylcyclohexylmagnesiumbromid u. Acetal neben Methylcyclohexen (?) und Dimethyldicyclohexyl (?). Fl. von anisähnlichem Geruch, $Kp._{752}$ 197—198°; $D.^{0}_{0}$ 0,8711; $D.^{20}_{20}$ 0,8564. — Die Vff. haben völlig reines *Acetonacetal* weder unter den Bedingungen von ARBUSOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3301; C. **1907**. II. 891), noch unter den von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3912; C. **1907**. II. 1511) gewinnen können. Man erhält das Acetal stets in guter Ausbeute, wenn man zu einem Gemisch von molekularen Mengen Aceton und Orthoameisensäureester 3 Moleküle absol. A. und 2—3 Tropfen H_2SO_4 hinzugibt, das Gemisch nach eintägigem Stehen mit einigen Tropfen NH_3 alkal. macht, mit dem gleichen Volumen Ä. versetzt, in ammoniakhaltiges W. gießt u. die äth. Lsg. in üblicher Weise aufarbeitet. — *Verb.* $C_9H_{20}O$ = $(CH_3)_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_4H_9$. Aus Acetonacetal und Isobutylmagnesiumbromid. Fl. von dipentenartigem Geruch, Kp. 140—142°; D^{0}_{0}. 0,7964; $D.^{18}_{18}$ 0,7833. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1843—52. 13/6. [16/5.].) SCHMIDT.

$$CH_3 \cdot HC\begin{matrix}<CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2>\end{matrix}CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$$

H. J. v. Liebig, *Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyclopentans.* Vf. hat auf Veranlassung von VORLÄNDER, das von diesem und SCHRÖDTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36.** 1490; **37.** 1133; C. **1903.** I. 1350; **1904.** I. 1256) aus Dibenzalaceton mit konz. H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid erhaltene *Ketoenol* $C_{17}H_{14}O_2$ näher untersucht. Dasselbe ist von dem gleich zusammengesetzten Anhydroacetonbenzil verschieden. Nach seinem gesamten Verhalten, namentlich bei der Oxydation und Reduktion ist die Verb. *1,2-Diphenylcyclopenten-2-olon-3,4* von der Formel I. oder II. Es liefert zwei isome Monobenzoylderivate, die vielleicht den beiden tautomeren Formeln I. und II. entsprechen. Die bei der Einw. konz. H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid als primäres Prod. entstehende „acetylierte Schwefligsäureverb. des Ketoenols" hat vielleicht die Formel III. Der Mechanismus der Rk. konnte nicht aufgeklärt werden.



Experimenteller Teil. *Dibenzalaceton* liefert mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 eine *acetylierte Schwefligsäureverb. des 1,2-Diphenylcyclopenten-2-olons-3,4*, $C_{19}H_{18}O_6S$ (III.?). Rotbraune, sirupartige Fl. Klar l. in k. W. — K-Salz. Gelbbrauner Nd. Farblose Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. — $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Ba + 4$ oder 5 Mol. H_2O. — $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Ca + 5H_2O$. Farblose Nadeln; wl. in Wasser. — $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Zn + 3H_2O$. — *1,2-Diphenylcyclopenten-2-olon-3,4*, $C_{17}H_{14}O_2$ (I.). Aus dem K-Salz der vorstehenden acetylierten Schwefligsäureverb. beim Kochen mit sehr verd. Essigsäure und dann mit Sodalsg. Farblose Nadeln aus A. F. 176°; ll. in verd. Kalilauge. Reduziert beim Kochen ammoniakal. Silberlsg., aber nicht FEHLINGsche Lsg. Liefert zwei verschiedene Benzoylderivate. — *Benzoylverb.* $C_{24}H_{18}O_3$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose Prismen oder Rosetten aus A. Erweicht bei 119°. F. 124°. Liefert bei der Verseifung vorstehende Verb. zurück. — *Benzoylverb.* $C_{24}H_{18}O_3$. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid. Weiße Nädelchen aus A. F. 173°. Verhält sich bei der Verseifung ebenso wie die andere Benzoylverb. — *Acetylverb.* F. 143—144°. — *Benzaldiphenylcyclopentenolon*, $C_{24}H_{18}O_2$ (IV.). Aus dem Diphenylcyclopentenolon mit Benzaldehyd u. verd. Kalilauge. Hellgelbes, sandiges Pulver. Gelbe Nadeln aus A. oder Chlf. F. 223—224°. Orangerot l. in Alkalien und Carbonaten. Scharlachrot l. in konz. H_2SO_4. $FeCl_3$ gibt schwarzbraune Färbung; wl. in Chlf. und A. — *Acetylverb.* Fast farblose, anscheinend rhombische Tafeln aus A. F. 149°. — *Anilid des Diphenylcyclopentenolons.* Durch Erwärmen der Komponenten. Gelblichweiße Nädelchen aus Bzl. F. 133°; unl. in Alkali. — *Phenylhydrazon des Diphenylcyclopentenolons.* Aus den Komponenten in Chlf. Gelbe Nädelchen aus Chlf. F. 175—180°. — *Hydroxylaminverb. des Diphenylcyclopentenolons.* Aus den Komponenten in schwach alkalischer Lsg. Weiße Flocken. F. 162° unter Zers. Konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Das Diphenylcyclopentenolon liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton Benzil und *Desylessigsäure*, $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)CH_2 \cdot CO_2H$. Doppelpyramiden aus W. + Aceton. F. 162—163°. — Na-Salz. Schuppen; zll. in W. — Ag-Salz. Weiße Flocken. Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge neben Oxalsäure und Benzoesäure Desoxybenzoin und Acetophenon. — *Diphenylcyclopentan*, $C_{17}H_{18}$ (V.). Aus dem Diphenylcyclopentenolon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Farblose Nadeln aus A. F. 46°. — *Tetranitroverb.*, $C_{17}H_{14}(NO_2)_4$. Mit eiskalter rauchender Salpetersäure. Rhombische Blättchen aus Eg. F. 217°. Nadeln aus Salpetersäure.

(Bearbeitet von **G. Metge.**) Die zu Beginn der Arbeit beschriebene acetylierte Schwefligsäureverb. liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Diphenylcyclopentan. Bei der Reduktion der acetylierten Schwefligsäureverb. oder des Diphenylcyclopentenolons mit Natriumamalgam entsteht eine *Verb.* $C_{17}H_{16}O$ (*1,2-Diphenylcyclopentanon-3?*) (VI.?). Farblose, harte Krystalle aus Methylalkohol. F. 175°; wl. in Alkalilauge oder Sodalsg. Liefert ein zersetzliches Phenylhydrazon. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor Diphenylcyclopentan. (LIEBIGS Ann. **405.** 188—211. 11/6. [16/4.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Emil Fromm und **Hermann Fluck**, *Jodhaltige Abkömmlinge des Cineols.* Die Vff. haben gefunden, daß *Cineol* beim Schütteln mit roher konz. Jodwasserstoffsäure charakteristische, dunkelgrüne Krystalle liefert, die nicht identisch sind mit *Dipentenjodid*, das aus Cineol und reiner, jodfreier Jodwasserstoffsäure entsteht. Auch *Cineoldijodid*, das aus Cineol und Jod entstehen soll, liegt in den besagten Krystallen nicht vor. Sie entstehen aus Cineol nur bei gleichzeitiger Einw. von Jod und Jodwasserstoff und erwiesen sich als *Cineoldijodidjodhydrat*, $C_{20}H_{37}O_2J_3 = C_{10}H_{18}OJ_2 + C_{10}H_{18}OHJ$. Die Verb. entsteht mit Hilfe von Jodjodkaliumlsg. und Salzsäure so glatt, daß man auf diese Weise Cineol in Gemischen, welche über 60% Cineol enthalten, recht genau titrimetrisch bestimmen kann. Das von WALLACH und BRASS (LIEBIGS Ann. **225.** 506) beschriebene *Cineoldijodid*, $(C_{10}H_{18}O)_2J_2$ (im „BEILSTEIN" 3. Aufl., S. 1897 steht irrtümlich $C_{10}H_{18}OJ_2$), existiert nicht. (LIEBIGS Ann. **405.** 175—80. 11/6. [16/4.] Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Emil Fromm und **Hermann Fluck**, *Über das Galgantöl.* Die Vff. haben eine größere Menge reinen Galgantöls der wiederholten Fraktionierung unterworfen und dabei folgende Bestandteile festgestellt. Aus allen Fraktionen war durch Alkali nur wenig Substanz in Lsg. zu bringen. Das vorliegende Öl enthielt also, wenn überhaupt, nur sehr wenig Eugenol. Der Verlauf vom Kp. 157—159° dürfte Pinen enthalten und wurde nicht näher untersucht. Aus der Fraktion vom Kp. 171—173° und den Nachbarfraktionen wurde *Cineol*, $C_{11}H_{18}O$, erhalten. Es läßt sich mit Hilfe des im vorstehenden Ref. beschriebenen Dijodidjodhydrats annähernd titrimetrisch bestimmen u., durch Zerlegung mit k. verd. Natronlauge, rein darstellen. Erstarrt bei —1°. Die geringe Fraktion vom Kp. 208—210° enthält eine *Verb.* $C_{10}H_{16}O$, die noch nicht aufgeklärt werden konnte. Hellgelbes Öl. Reduziert ganz schwach ammoniakal. Silberlsg. Die Fraktion vom Kp. 260—263° ist ein *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$. Hellgelbes Öl. Kp. 260—263°, $Kp._{18}$ 150—155°. Addiert 4 Atome Brom, addiert aber keinen Chlorwasserstoff. Außerdem lieferten alle Fraktionen vom Kp. über 255° ein zweites *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, das in ätherischer Lsg. HCl addiert. Es bildet dabei ein *Sesquiterpendichlorhydrat*, $C_{15}H_{24}, 2HCl$. Nadeln aus A. F. 118°. Ist nicht identisch mit Cadinendichlorhydrat. Aus den hochsiedenden Fraktionen scheidet sich ein *Sesquiterpenhydrat*, $C_{15}H_{26}O$, aus. Weiße Nadeln aus A. + W. F. 167°. (LIEBIGS Ann. **405.** 181—87. 11/6. [16/4.] Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

I. I. Andrejew, *Synthetischer Kautschuk.* Es werden die Arbeiten auf dem Gebiete der Gewinnung von *Isopren*, *Erythren*, *Dimethylbutadien* etc. u. die Überführung derselben in synthetischen *Kautchuk*, besprochen. Der Vf. beschreibt ferner einen *App. zur Darst. von Isopren aus Terpentin* mittels pyrogener Zers. (Vgl. Fig. 2.) Die Zers. wird mit Hilfe eines durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachten Platindrahtes von 0,2 mm Durchmesser bewirkt. *a* kupferner Kessel; *b* aufsteigender Kühler, in welchem W. von 50° zirkuliert; *c* Kühler aus Cu, in Schneewasser eingetaucht; *d* Vorlage für das rohe Isopren; *e'*, *e''*, *e'''* Gefäße mit Terpentin. Der

ganze App. ist aus Cu angefertigt. Die Zugabe von Carven und Dipenten, bezw. von aromatischen KW-stoffen erhöht die Ausbeute an Isopren (Einzelheiten im

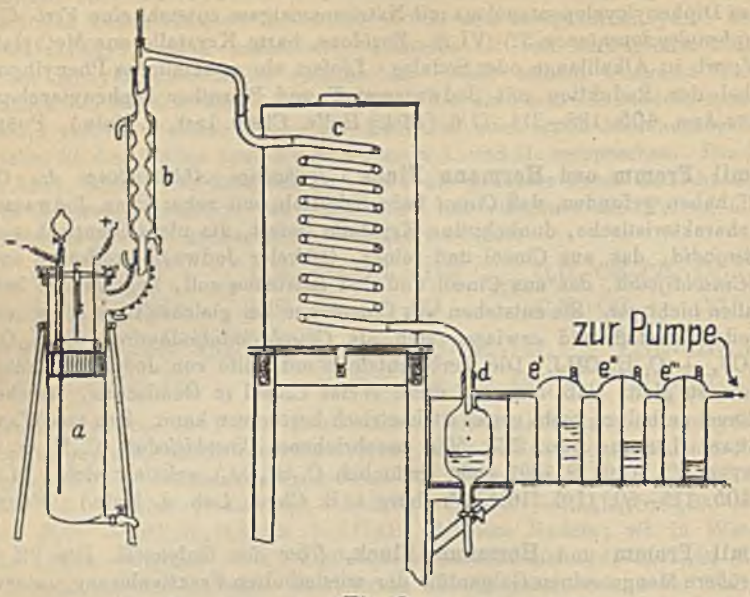


Fig. 2.

Original.) (Berichte des St. Petersb. Polytechn. Inst. des Kaisers Peter d. Großen 21. 313—68. [14/12. 1913.] Ssosnowka. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

André Helbronner und **Gustave Bernstein**, *Über die Vulkanisation von Kautschuklösungen mittels ultravioletter Strahlen.* (Vgl. BERNSTEIN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 12. 193; C. 1913. I. 2190.) Unterwirft man Kautschuklsgg., denen Schwefel zugefügt war, der Wrkg. ultravioletter Strahlen, so wird der Kautschuk nicht nur nicht gefällt, sondern es bildet sich ein Gel von bemerkenswerter Beständigkeit, in welchem auch nach mehreren Monaten erst durch 18-stdg. Erhitzen auf 80° eine Fällung bewirkt werden kann. Läßt man diese vulkanisierte Lsg. eindunsten, so bildet sich ein Häutchen, welches sich in keinem Kautschuklösungsmittel mehr löst. Nach SMITS u. WIEGAND verwandelt sich der gelöste Schwefel durch den Einfluß ultravioletter Strahlen zuerst in kolloidalen Schwefel, der dann ausgefällt wird. Da in diesen mit Schwefel versetzten Kautschuklsgg. bei der Einw. ultravioletter Strahlen weder eine Fällung noch auch nur eine Trübung wahrzunehmen ist, so ist zu schließen, daß es der unl. Schwefel ist, welcher je nach dem Maße seiner B. im Entstehungszustand sich verbindet oder adsorbiert wird durch Kautschuk und so die *Vulkanisation* hervorbringt. Die Wrkg. des Schwefels im Entstehungszustand ist günstig, wenn nicht unerläßlich, denn es wurde keine Vulkanisation mit ultravioletten Strahlen erzielt, wenn der unl. Schwefel in sehr feiner Verteilung zugesetzt war. Diese Beobachtungen geben auch eine Erklärung für den Vorgang der Heißvulkanisation. Doch ist der Gehalt des durch Eindampfen erhaltenen Häutchens, welches alle Anzeichen guter Vulkanisation zeigt, an gebundenem Schwefel ein viel geringerer (0,6%) als der vulkanisierte Kautschuk (2,5%). Die vulkanisierende Wrkg. dieser geringen Menge Schwefel kann in Be-

ziehung gebracht werden zur polymerisienden Wrkg. von Spuren Schwefel bei der Kautschuksynthese aus Isopren. Die Repolymerisation des Kautschuks durch Schwefel, die zweite Phase bei der Vulkanisation nach AXELROD, dürfte danach eine katalytische Rk. sein und die Verb. des Schwefels mit Kautschuk nur eine Hilfs- und sekundäre Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1343—45. [11/5.*].) BLOCH.

James Moir, *Chinoide Oxydationsprodukte des Dianisidins und ihre Polymerisation.* Durch milde Oxydation von *Dianisidin* (3,3'-Dimethoxybenzidin), dimorph, Nadeln, F. 133°, oder Schuppen, F. 137°, aus salzsaurer Lsg. durch NH_3 gefällt, erhält man Dianisiminochinhydron, das man in monomolekularer Form $NH:C_6H_3(OCH_3)\cdot C_6H_3(OCH_3)\cdot NH_2$ schreiben kann. Das entsprechende Chinondiimin polymerisiert sich sofort zu einer Azoverb., was anscheinend in dieser Körperklasse stets eintritt, so daß überhaupt noch kein wahres Chinondiimin der Diphenylreihe dargestellt sein dürfte (vgl. WILLSTÄTTER, KALB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1232; C. **1905**. I. 1249). — *Dianisiminochinhydronmonohydrochlorid*, $C_{28}H_{30}O_4N_4\cdot 2HCl$, aus Dianisidin in verd. HCl u. $FeCl_3$ unterhalb 25°, tiefblaue mkr. Nadeln, in starker HCl mit blutroter Farbe l. unter B. des Dihydrochlorids, wird durch $SnCl_2$ leicht zu Dianisidin reduziert. — $C_{28}H_{30}O_4N_4\cdot 2HBr$, blaugrüne, kupferglänzende Krystalle. — $C_{28}H_{30}O_4N_4\cdot HNO_3$, schwarzviolett. — $C_{28}H_{30}O_4N_4\cdot H_2SO_4$, violett. — $C_{28}H_{30}O_4N_4\cdot 2H_2Cr_2O_7$, blauschwarz. — Zers. man die Chinhydronsalze mit NH_3, so erhält man Dianisidin und *Tetramethoxy-4,4'-diaminoazobisdiphenyl*, $C_{28}H_{28}O_4N_4 = [NH_2\cdot C_6H_3\cdot(OCH_3)\cdot C_6H_3(OCH_3)\cdot N:]_2$, das nach dem Waschen mit 70%ig. A. und Aceton ein dunkelroter Stoff, F. 220—240°, zl. in Bzl., Chlf., ist, wird durch $SnCl_2$ nur schwer zu Dianisidin reduziert, läßt sich nicht in Chinhydron zurückverwandeln. Versucht man, das Chinondiimin nach WILLSTÄTTER aus Dianisidin in Chlf. und PbO_2 zu gewinnen, so erhält man hauptsächlich wieder die Azoverb. $C_{28}H_{28}O_4N_4$ u. daneben eine wl. braune Verb., F. 245°, die wahrscheinlich *Verbindung* $C_{42}H_{42}O_6N_6 = NH_2\cdot C_6H_3(OCH_3)\cdot C_6H_2(OCH_3)(NH_2)\cdot N:C_6H_3(OCH_3):C_6H_3(OCH_3):N\cdot C_6H_2(OCH_3)(NH_2)\cdot C_6H_3(OCH_3)\cdot NH_2$ ist. (South African Journ. of Science **1914**. März. 7 Seiten. Sep. v. Vf.) FRANZ.

P. Schestakow und **Th. Nokken**, *Zu der Abhandlung von B. Oddo: „Über die Konstitution der Bisazophthaleine und der farbigen Salze des Phenolphthaleins"*. (Vgl. SCHESTAKOW, NOKKEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 331; C. **1914**. I. 885.) Die Vff. polemisieren gegen ODDO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 967; C. **1914**. I. 1657) und verteidigen die früher von ihnen vertretene Auffassung, daß den Bisazophenolphthaleinen u. den mit diesen in Beziehung stehenden Oxyverbb., Diaminen etc. die unsymm. Lactonformel zuzuerteilen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1903—7. 13/6. [28/5.].) SCHMIDT.

Charles Dufraisse, *Die beiden stereoisomeren Formen des Dibrombenzoylphenylacetylens.* Benzoylphenylacetylen, $C_6H_5\cdot CO\cdot C:C\cdot C_6H_5$, fixiert in Chloroformlsg. 2 Atome Brom unter B. des cis- und trans-Dibromderivates, $C_6H_5\cdot CO\cdot CBr:CBr\cdot C_6H_5$. Das *cis-Dibrombenzoylphenylacetylen* krystallisiert beim Verdunsten der Chloroformlsg. in weißen, hexagonalen Prismen, F. 113—114°, wl. in k. A. und PAe., ll. in h. A. und den übrigen organischen Lösungsmitteln. Das *trans-Dibrombenzoylphenylacetylen* scheidet sich dagegen aus PAe. in blaßgelben, hexagonalen Pyramiden, aus anderen organischen Lösungsmitteln in aus zwei hexagonalen, an der Basis zusammenhängenden Pyramiden gebildeten Dodecaedern ab, F. 79—80°. Das cis-Isomere verwandelt sich beim Erhitzen auf 250° teilweise in das trans-Isomere, letzteres beim Erhitzen mit einer Spur Jod zu einem erheblichen Teil in das cis-Isomere. Sonnenlicht bewirkt in den Lsgg. eines jeden der beiden Isomeren die

B. eines an der cis-Modifikation reichen Gemisches. — Unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge spalten sich die Bromide in Benzoesäure, HBr und Bromphenylacetylen. Bei der Spaltung des cis-Isomeren wurde die intermediäre B. einer bei —11 bis —10° schm., sich unter dem Einfluß des Lichtes rasch isomerisierenden Verb. beobachtet, in der das eine Isomere des *Dibromphenylacetylens* vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1691—94. [8/6.].) DÜSTERBEHN.

Edouard Bauer, *Einwirkung des Natriumamids auf einige 1,5-Diketone.* (Vgl. S. 233.) *Dibenzoyl-1,3-propan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, bildet bei der Einw. von Na-Amid in Ggw. von Ä., Bzl. oder Toluol ein Dinatriumderivat, jedoch ist diese B. keine vollständige. CH_3J bildet mit diesem Dinatriumderivat in nicht sehr glatter Rk. ein *Dimethylderivat*, $C_{19}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, Öl, Kp.$_{12}$ 230—233° unter teilweiser Polymerisation, reagiert nicht mit Semicarbazid. — *Benzaldiacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, bildet mit Na-Amid in Ggw. von Bzl. oder Toluol gleichfalls ein Dinatriumderivat, welches bei der Einw. von CH_3J in der Hauptsache *Äthylphenylketon*, Kp.$_3$ 75°, u. *Benzalpropiophenon* bildet, neben Benzoesäure, einer *Verb.* $C_{23}H_{18}O$, Nadeln aus A., F. 137°, zl. in h. A., wl. in k. A., ll. in Chlf., unl. in Ä., *Dimethylbenzaldiacetophenon*, $C_{25}H_{24}O_2$, F. 160°, und einem *Polymeren* des Benzaldiacetophenons, weiße Nadeln, F. 331° unter Sublimation (MAQUENNEscher Block), unl. in Toluol, Bzl., A., Aceton und Ä., l. in Chlf., indifferent gegen H_2SO_4, Natronlauge und Brom. Die B. des Äthylphenylketons u. Benzalpropiophenons kann nur durch Spaltung des Dimethylbenzaldiacetophenons während der B. des letzteren erfolgt sein, da die Fraktionierung unter 3 mm Druck bei einer 140° nicht übersteigenden Temp. diese Spaltung nicht herbeiführen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1680—83. [8/6.].) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Zur Gitalinfrage.* Die Verss. des Vfs. führten, wie diejenigen KILIANIS (Arch. der Pharm. **252**. 13; C. **1914**. I. 2110) zu dem Ergebnis, daß Gitalin kein einheitlicher Körper ist. Es gelang dem Vf., das Gitalin in einen zur Hydratbildung befähigten und einen kein Hydrat bildenden, offenbar noch uneinheitlichen Anteil zu zerlegen. Der letztere Anteil ist, nach physiologischen Verss. am Froschherz zu urteilen, ungefähr ebenso wirksam, als das ursprüngliche Gitalin. Bei einer anderen Aufarbeitung des Gitalins wurde eine noch wirksamere Substanz in krystallinischer Form erhalten, die mit keinem bisher bekannten Digitalisbestandteil identisch zu sein scheint. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 349—50. 11/6. Bern.) DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Die optischen Isomeren des Homonataloins und Nataloins; ihre wechselseitigen Umwandlungen.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 585—95. 16/6. — C. **1914**. II. 38.) DÜSTERBEHN.

J. F. B. van Hasselt, *Die Formel des Bixins.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**. 1; C. **1911**. II. 29 und HEIDUSCHKA, RIFFART, Arch. der Pharm. **249**. 43; C. **1911**. I. 1061.) Eine Wiederholung der l. c. beschriebenen Verss. ergab die Richtigkeit der vom Vf. vorgeschlagenen Bixinformel. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 192—94. [14/4.] Rotterdam.) SCHÖNFELD.

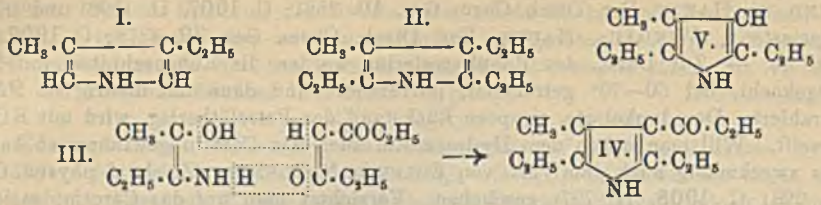
Erich Beschke, *Zur Kenntnis der Phytosterine. Über das Hydrocarotin.* Das in den Mohrrüben (Daucus carota) vorkommende *Hydrocarotin* soll nach ARNAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 1319; C. **86**. 574) mit dem Phytosterin von HESSE identisch sein, nach REINITZER (Monatshefte f. Chemie **7**. 599; C. **87**. 141) dem Cholestol LIEBERMANNs oder dem Cupreol HESSEs nahestehen. Der Vf. hat

das bei 136,5° schm. Hydrocarotin einer erneuten Unters. unterworfen u. gefunden, daß es keine einheitliche Verb., sondern ein Gemisch von 90% *Sitosterin* (vgl. u. a. WINDAUS, HAUTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 3681; C. **1907.** II. 1598) und 10% *Stigmasterin* (WINDAUS, HAUTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39.** 4378; C. **1907.** I. 329) ist. — Zur Darst. des Rohphytosterins werden die Rübenschnitzel mit W. ausgekocht, bei 60—70° getrocknet, pulverisiert und dann mit niedrig sd. PAe. extrahiert. Der dunkelrote, sirupöse Rückstand der Petrolätherlsg. wird mit KOH verseift. Will man neben dem Hydrocarotin auch das Carotin gewinnen, so kann dies zweckmäßig nach dem Verf. von EULER u. NORDENSON (Ztschr. f. physiol. Ch. **56.** 223; C. **1908.** II. 797) geschehen. Verzichtet man auf das Carotin, so löst man nach dem Beispiele von REINITZER die erhaltenen Seifen in W. und versetzt die Lsg. mit $BaCl_2$. Die ausfallenden Ba-Salze, die auch das Phytosterin enthalten, werden getrocknet und mit festem NaCl verrieben, wobei die M. zu einem groben Pulver zerfällt, das mit h. Aceton ausgezogen wird. Aus der Acetonlsg. krystallisiert das rohe Phytosterin größtenteils aus; es wird durch Liegen an der Luft von dem anhaftenden roten Farbstoff befreit und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. gereinigt. Die Trennung des Phytosterins in Sitosterin und Stigmasterin erfolgt nach dem Verf. von WINDAUS und HAUTH über die Bromadditionsprodd. der entsprechenden Acetate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 1853—56. 13/6. [27/5.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Hans Fischer und **K. Eismayer**, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs.* Es wurde eine relativ scharfe *Trennungsmethode für Hämo- und Kryptopyrrol* aus dem basischen Anteil der bei Reduktion des Blutfarbstoffs mit Eisessigjodwasserstoff erhaltenen Komponenten, dem Hämopyrrolöl von NENCKI u. ZALESKI, ausgearbeitet. Das Verf. benutzt die von WILLSTÄTTER und ASAHINA (LIEBIGS Ann. **385.** 199; C. **1912.** I. 349) eingeführte fraktionierte Pikrinsäurefällung derart, daß gleich bei der ersten Fällung so viel Pikrinsäure zugesetzt wird, als dem Hämopyrrol entspricht. Bei 20 g Hämin konnte die Trennung der Basenfraktion in Hämo- und Kryptopyrrol durchgeführt werden. Aus der dritten Fraktion wurde mittels des Auskuppelungsverfahrens (FISCHER, BARTHOLOMAEUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 467; C. **1912.** I. 1469) das *Phyllopyrrol* gewonnen; es darf jedoch nicht zu lange, besonders in konz. äth. Lsg., mit Diazobenzolsulfosäure geschüttelt werden, weil das Phyllopyrrol durch dieses Reagens relativ schnell zerstört wird. Bei der Suche nach Hämopyrrol a, Hämopyrrol e und Hämopyrrol f (vgl. PILOTY und STOCK, LIEBIGS Ann. **392.** 215; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 1008; C. **1912.** II. 1654) im Hämopyrrolöl wurde nur *Hämopyrrol a* aufgefunden, das als *Methyläthylpyrrol* (I.) charakterisiert wurde. Für seine Isolierung wurde die von PILOTY und STOCK angegebene Eigenschaft benutzt, mit Pikrinsäure kein Salz zu geben. Durch Einführung von 2 Äthylresten nach der Alkylierungsmethode von FISCHER und BARTHOLOMAEUS in α-Stellung wurde ein triäthyliertes Pyrrol (II.) erhalten. Das Ausgangsmaterial gab bei Oxydation *Methyläthylmaleinimid*, womit eine Äthyl- u. Methylgruppe in β-Stellung festgelegt waren. Zur völligen Sicherung des Befundes wurde die Synthese des *2,3,5-Äthyl-4-methylpyrrols* (I.) ausgeführt.

Isonitrosopropylmethylketon wurde mit *Dipropionylmethan*, entsprechend der KNORRschen Pyrrolsynthese (Formel III.), durch Behandeln mit Zinkstaub in Eg. auf dem Wasserbade zu *2,5-Diäthyl-4-methyl-3-propionylpyrrol* (IV.) kondensiert. Dieses wurde durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit mäßig konz. H_2SO_4 im sd. Wasserbade vom Propionylrest befreit u. so *2,5-Diäthyl-3-methylpyrrol* (V.) erhalten, das durch den schön krystallisierenden Azofarbstoff mit Diazobenzolsulfosäure charakterisiert wurde. Durch den Farbumschlag der alkal. zur sauren Lsg. beweist er sich als β-Azofarbstoff. Das Pyrrol ist das erste alkylierte Pyrrol mit einer freien β-Stellung,

das ein schön krystallisierendes Pikrat liefert. In Pyrrol V. wurde durch 3-stdg. Erhitzen mit Kalium u. absol. A. im Autoklaven auf 210° ein Äthylrest eingeführt



und auf diese Weise *2,3,5-Triäthyl-4-methylpyrrol* (II.) erhalten, dessen Pikrat sich als identisch mit dem analytisch-synthetisch erhaltenen erwies. Somit ist bewiesen, daß *β,β-Methyläthylpyrrol* im Hämopyrrolgemisch vorhanden ist. — Die Ausbeuten an den einzelnen Pyrrolen betrugen, auf Hämin berechnet: 8,8% Hämopyrrol, 2,7% Kryptopyrrol, 1% Phyllopyrrol und 0,75% rohes Methyläthylpyrrol.

2,5-Diäthyl-4-methyl-3-propionylpyrrol (IV.), farblose Prismen vom F. 100—101°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; die Rk. mit Dimethylaminobenzaldehyd ist in der Kälte bereits schwach positiv, beim Kochen wird sie intensiv. — *2,5-Diäthyl-3-methylpyrrol* (V.), $Kp._{15}$ 94—95°; gibt mit Diazobenzolsulfosäure schöne, hellbraunrote Nadeln; Pikrat, Krystalle vom F. 90—91°; sll. in A. — *2,3,5-Triäthyl-4-methylpyrrol* (II.), $Kp._{15}$ 104—110°. Pikrat; Krystalle aus A.; schm. bei 103° nach schwachem Sintern ab 100°; geben negative Aldehydrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1820—28. 13/6. [20/5.] München. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

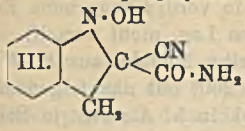
Gustav Heller und Paul Wunderlich, *Über N-Oxydihydroindole und deren Umwandlungsprodukte. o-Nitrobenzaldehyd* kondensiert sich mit *Malonitril* sehr leicht in alkoh. Lsg. zum *o-Nitrostyroldicyanid* (I.). Durch konz. H_2SO_4 wird nur ein Cyan in die Carbamidgruppe unter B. von *o-Nitrobenzalcyanacetamid* (II.) übergeführt, während der zweite Cyanrest infolge sterischer Hinderung gegen alle Reagenzien außerordentlich widerstandsfähig ist. Bei Reduktion des Amids mit Zinkstaub u. Essigsäure entstehen 2 Verbb. *α-Cyan-α-carbonamiddihydroindol* (IV.) und die dazu gehörige *N-Oxyverbindung* (III.). Zur Erklärung ihrer Bildungsweise ist als Zwischenstufe entweder die Hydroxylaminverb. des Benzalcyanacetamids oder die Dihydroxylaminstufe unter gleichzeitiger Wasserstoffaddition anzunehmen.

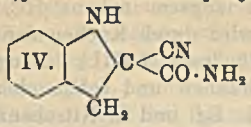
Während die N-Oxyverb. mit Eisenchlorid in wss. und alkoh. Lsg. lebhafte Färbung zeigt und sich Lackmuspapier gegenüber neutral verhält, zeigt die NH-Verb. keine Farbenerscheinung und reagiert gegen rotes Lackmuspapier deutlich alkalisch; demnach ist bei dreiwertigem cyclischen Stickstoff die NH-Gruppe basischer als die NOH-Gruppe. Die N-Oxyverb. ist in Alkalien unl. und nicht amphoter, sondern nur schwach basisch, woraus hervorgeht, daß die Rkk. der cyclischen N-Oxygruppe von dem Charakter des ganzen Ringsystems stark beeinflußt werden. Die N-Oxyverbindung reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht; sie liefert isolierbare, mit Wasser dissoziierende Salze, wobei nicht, wie bei der Salzbildung der Ammoniumgruppe Wasserabspaltung eintritt, sondern Addition der Säure; die zugehörige Carbonsäure gibt ebenfalls isolierbare, mit W. dissoziierende Salze. Anscheinend ist die NOH-Gruppe im Dihydroindolring basischer als im Indolring (vgl. hierzu PLANCHER, RAVENNA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **14**. I. 632; C. **1905**. II. 335).

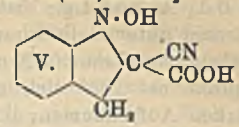
Bei *Oxydation der NOH-Verb. mit Chromsäure* entsteht als einzig faßbares Reaktionsprod. neben Kohlendioxyd und Stickstoff die NH-Verb. in einer Ausbeute von 50%. Diese Erscheinung, daß bei der Oxydation ein Reduktionsprod. entsteht,

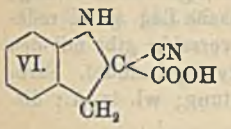
ist wohl als gekuppelte Rk. aufzufassen; die Chromsäure oxydiert einen Teil der Substanz tiefergreifend, während der andere Teil in das stabilere Reduktionsprod. übergeht. Beim Erhitzen des *α-Cyan-α-carbonamid-N-oxydihydroindols* und des

I. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)_2$ II. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)CONH_2$



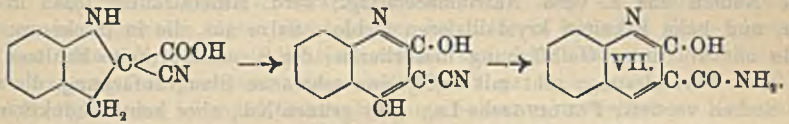






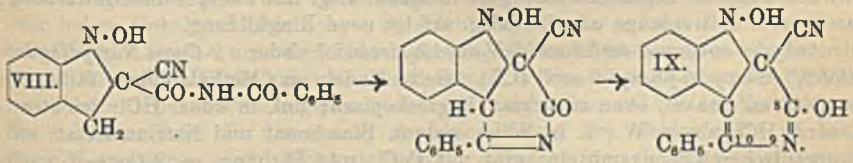
zugehörigen Dihydroindols mit NaOH oder HCl auf 220° entstehen die SS. V. u. VI.; letztere Substanz bildet sich auch bei Reduktion des N-Oxycarbonamids mit Zinkstaub und NaOH in der Hitze. Auch *α-Cyan-α-carboxy-N-oxydihydroindol* geht bei Oxydation mit Chromsäure in das Reduktionsprod. über. Die Verbb. der Formeln V. u. VI. entstehen ferner bei Reduktion der *o-Nitrobenzalcyanessigsäure* mit Zinkstaub und Essigsäure.

Bei Verseifung des α-Cyan-α-carbonamiddihydroindols nach der BOUVAULTschen Methode, durch Einleiten von HNO_2 in die wss. Lsg. bei 60°, entsteht in glatter Rk. *2-Oxychinolin-3-carbonsäureamid* (VII.). Nachstehendes Schema erklärt den Verlauf der Rk.:



Diese Verwandlung des Pyrrolringes in den Pyridinring, welche zum ersten Mal zeigt, daß die Ringerweiterung mittels eines mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatoms erfolgen kann, liefert eine wesentliche Stütze für die Theorie, die PICTET (Arch. der Pharm. **244**. 391; C. **1906**. II. 1574) für die Entstehung der Alkaloide mit Pyridinring in den Pflanzen aufgestellt hat.

Beim Benzoylieren von α-Cyan-α-carbonamid-N-oxydihydroindol in Pyridin tritt der Acylrest in die Aminogruppe ein (VIII.). Aus der Lsg. der Substanz in Alkali scheidet sich bald ein Salz ab, dessen Säure sich aus dem Benzoylkörper durch Wasserabspaltung gebildet hat und offenbar einen neuen Ring enthält, an dessen B. nach der $FeCl_3$-Rk. die N-Oxygruppe nicht beteiligt ist. Die Entstehung der Verb. (IX.), die als *2-Cyan-N-oxydihydroindol-2,3-[8-oxy-10-phenyl-9-azol]* bezeichnet wird, wird wie nachstehend formuliert:



Durch Erhitzen mit verd. H_2SO_4 im Rohr auf 150° wird der Ring wieder geöffnet und infolge Verseifung α-Cyan-α-carboxy-N-oxydihydroindol (V.) gebildet. Die analoge *Acetylverb.* wurde mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure u. nachheriges Lösen in Alkali dargestellt.

Experimenteller Teil. (Über Darst. der Verbb. vgl. den theoretischen Teil.) *o-Nitrostyroldicyanid* (I.). Farblose Nadeln vom F. 137,5—138° aus A. oder Eg.; ll. in Aceton und Chlf.; wl. in Ä. u. Lg. Löst sich in w. verd. Lauge unter

Gelbfärbung; greift die Schleimhäute sehr stark an; färbt sich bei längerem Aufbewahren allmählich grau. — *o-Nitrobenzalcyanacetamid* (II.), identisch mit der von ISSOGLIO aus o-Nitrobenzaldehyd und Cyanacetamid mit Hilfe von Ammoniak erhaltenen Verb. Krystalle vom F. 171—172° aus A.; ll. in h. Eg. und Chlf.; wl. in Bzl., Ä. und Lg.; löst sich langsam in konz. HCl und in verd. Lauge beim Erwärmen unter Gelbfärbung; wird durch Kochen der sauren Lsg. nicht verseift. — *α-Cyan-α-carbonamid-N-oxydihydroindol* (III.). Lange, gelbe Nadeln aus h. W.; beginnt bei 285° sich zu bräunen und schm. oberhalb 290° mit nachfolgendem starken Aufschäumen; ll. in k. Eg. und h. Nitrobenzol; wl. in h. A.; swl. in Bzl., Ä. und Lg.; unl. in Alkali; reagiert gegen Lackmus neutral; gibt in wss. Lsg., stärker in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ Blaufärbung; färbt FEHLINGsche Lsg. grün, reduziert sie aber auch in der Hitze nicht; wird sehr schwer verseift; gibt mit den meisten SS. swl. Salze. Salzsaures α-Cyan-α-carbonamid-N-oxydihydroindol. Farbloses Salz. Gebildet aus S. und Base ohne Wasserabspaltung; wl. in A.; dissoziiert mit W. und an feuchter Luft.

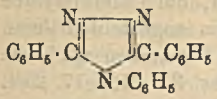
α-Cyan-α-carbonamiddihydroindol (IV.). Gelbe, zerschlissene, meist zu Sternchen vereinigte Stäbchen vom F. 237—238°; l. in A., Aceton, Chlf.; swl. in Bzl. und Lg.; gibt keine Eisenchloridreaktion; bläut rotes Lackmuspapier und bildet ein farbloses, salzsaures Salz; wird beim längeren Kochen mit konz. HCl nicht, leichter dagegen mit Alkali verseift. Chromat. Hellgelbe, verfilzte, hygroskopische Nadeln aus h. W.; schm. nicht bis 295°. — *α-Cyan-α-carboxy-N-oxydihydroindol* (V.). Gelbe Nadeln aus h. verd. Natriumacetatlsg.; verd. Mineralsäuren lösen in der Hitze, und beim Erkalten krystallisieren farblose Salze aus, die in trockenem Zustande mit W. unter Gelbfärbung dissoziieren; die S. erleidet beim Erhitzen bis 295° keine Veränderung; gibt mit $FeCl_3$ eine schwache Blaugrünfärbung, die sich beim Stehen vertieft; FEHLINGsche Lsg. gibt grünen Nd., aber keine Reduktion. — *α-Cyan-α-carboxydihydroindol* (VI.). Farblose Nadeln aus verd. Essigsäure; schm. nicht bis 290°; wl. in A.; fast unl. in den übrigen Lösungsmitteln; wird von rauchender HCl gelöst und scheidet sich auf Zusatz von W. wieder ab; gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

2-Oxychinolin-3-carbonamid (VII.). Dünne, schwach gelbe Nadeln vom F. 290 bis 291° aus h. W., A. oder Nitrobenzol; schwach basische Verb.; ll. in k. Eg.; swl. in Bzl., Chlf. und Lg.; verliert bis 150° kein W.; gibt beim Erhitzen mit verd. NaOH *β-Carbostyrilcarbonsäure.* — *α-Cyan-α-carbonbenzamid-N-oxydihydroindol* (VIII.). Farblose Blättchen durch Lösen in wenig Eg. und Zugabe der dreifachen Menge Bzl.; gelbe, glänzende Blättchen aus h. A., Essigester oder Xylol; bräunt sich gegen 210° und beginnt schwach zu sintern; erleidet bei höherem Erhitzen keine wesentlichen Veränderungen mehr; swl. in Bzl., Ä. und Lg.; zeigt noch schwach basische Eigenschaften; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ Dunkelrotfärbung; durch verd. Natronlauge oder Sodalsg. erfolgt neue Ringbildung.

Anhydro-α-cyan-α-carbonamid-N-oxydihydroindol oder *2-Cyan-N-oxydihydroindol-2,3-[8-oxy-10-phenyl-9-azol]* (IX.). Gelbe Nadeln aus Methylalkohol; färbt sich von 265° an dunkel, ohne zu schm.; hygroskopisch; unl. in konz. HCl; leichter l. in verd. HCl als in W.; l. in Soda; unl. in Bicarbonat und Natriumacetat; swl. in organischen Lösungsmitteln; gibt mit $FeCl_3$ rote Färbung. — *2-Cyan-N-oxydihydroindol-2,3-[8-oxy-10-acetyl-9-azol]*. Krystalle aus 50%ig. Essigsäure und verd. Mineralsäure; ll. in k. Eg.; im allgemeinen aber wl.; löst sich nur langsam in konz. HCl; beginnt bei 260° sich zu färben, sintert dann und schwärzt sich; färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1617—29. 23/5. [29/4.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) FÖRSTER.

M. Busch, *Zur Darstellung des Triphenyltriazols.* (Vgl. BUSCH, SCHNEIDER,

Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 312; C. **1914**. I. 1341.) *3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol* (Formel nebenstehend) entsteht in Bestätigung der Angaben von PELLIZZARI, ALCIATORE (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **10**. I. 444; C. **1901**. II. 353), wenn man Dibenzoylhydrazin mit Anilin 6 Stdn. lang auf 250° erhitzt. Doch ist dieser Darstellungsweise das Verf. von BUSCH und SCHNEIDER vorzuziehen. Man mischt zweckmäßig fein pulverisiertes Dibenzoylhydrazin mit der gleichen Menge P_2O_5, gibt 2 Mol. Anilin hinzu und erhält die Mischung auf dem Sandbad kurze Zeit bei Schmelztemp., bis ruhiger Fluß eingetreten. Dann gießt man in W. und krystallisiert aus Eg. um. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 552. 23/5. [Mai.] Erlangen.) BLOCH.



Physiologische Chemie.

Charles van Bambeke, *Untersuchungen über einige Elemente des Mycels von Ithyphallus impudicus. I. Die Sphärite oder Sphärokrystalle des Calciumoxalats.* Unterss. über den Charakter und die Art der Entstehung dieser Sphärite. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1914**. 167—75. 4/4.) SCHÖNFELD.

D. Iwanowski, *Über das Verhalten des lebenden Chlorophylls zum Licht.* Die alkoh. Lsg. von Chlorophyll entfärbt sich im Licht. Der Vf. studierte die Frage, warum im Gegensatz hierzu das lebende, das heißt in lebenden Chloroplasten enthaltene Chlorophyll sich als lichtfest erweist und seine Funktion im Licht zu vollenden vermag. Er versuchte zu ermitteln, ob es nicht gelingt, die auffallende Lichtfestigkeit des lebenden Chlorophylls aus seinen schon bekannten Eigenschaften zu erklären. Die Wiederholung der WIESNERschen Verss. über die Zerstörung des lebenden Chlorophylls führte zur Bestätigung von dessen Resultaten: Bei den Pflanzen, welche mit Chlorophyll mehr oder weniger tief gefärbt sind, erweist sich nach 5—7-stdg. Belichtung entweder kein Verlust an Chlorophyll, oder nur ein geringer (3—4%); die Pflanzen aber, welche wenig Chlorophyll enthalten u. gegen starke Belichtung nicht geschützt sind (Elodea), zeigen nach 5—9-stdg. greller Besonnung bedeutende Abnahme des Chlorophyllgehaltes (bis 31%). — Weiter wurde die Frage studiert, warum das Chlorophyll in lebenden Zellen zwar unter Umständen zerstört wird, aber weitaus langsamer als das gelöste. Der Vf. weist hierbei auf den kolloiden Zustand des Chlorophylls hin. Das kolloide Chlorophyll erweist sich im Lichte weit mehr beständig als das gelöste, resp. adsorbierte. Es wurde ferner der Einfluß der Menge des Chlorophylls auf die Schnelligkeit seiner Zerstörung beobachtet. Die Verss. zeigen, daß es unmöglich ist, allein durch einen sehr hohen Gehalt an Chlorophyll die Lichfestigkeit der grünen Farbe der Blätter zu erklären. Dann wurde der Faktor der ungleichen Lichtabsorption ausgeschaltet, so daß allein der Einfluß der Konzentration, d. h. des Verhältnisses der dispersen zur kontinuierlichen Phase, geltend blieb. Es zeigte sich, daß mit der Verminderung der Schichtendicke die Zerstörung derselben Menge des Chlorophylls im Lichte stark verlangsamt wird. Molekulare Lsgg. weisen unter denselben Bedingungen keine solche Gesetzmäßigkeiten auf; die Zerstörung des Chlorophylls vollzieht sich in ihnen vollkommen unabhängig von der Konz.

Der Vf. kommt zum Schluß, daß die auffallende Lichtfestigkeit des lebenden Chlorophylls sich durch den kolloiden Zustand desselben in den Chloroplasten begreifen läßt. Dadurch gewinnt die Hypothese vom *kolloiden Zustand des lebenden Chlorophylls* eine festere Grundlage. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**. 600—13. 29/1. 1914. [22/12. 1913.].) BLOCH.

D. Iwanowski, *Über die Rolle der gelben Pigmente in den Chloroplasten.* Die Rolle der gelben Pigmente in den Chloroplasten besteht darin, die Chlorophylline vor der zerstörenden Einw. des Lichtes zu schützen. Nach den angestellten Verss. nimmt mit der Zunahme des relativen Gehaltes an gelben Pigmenten auch die Lichtbeständigkeit des Chlorophylls zu. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**. 613—17. 29/1. 1914. [22/12. 1913].) BLOCH.

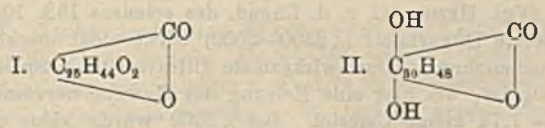
M. Tswett, *Zur Kenntnis des „vegetabilischen Chamäleons". Über die Entfärbung der Anthocyane durch Alkohol.* Die so farbenveränderlichen Anthocyane lassen sich als *„vegetabilisches Chamäleon"* bezeichnen. — Nachdem eine Darst. von Anthocyanlsg. aus Rotkohl durch Verreiben der Blätterköpfe mit Quarzsand und Kreide unter absol. A. und Fällung mit Ä. oder auch Adsorption durch wasserfreies Na_2SO_4 aus dem A.-Ä.-Gemisch beschrieben worden ist, wird gezeigt, daß die bleichende Wrkg. des A. in der rohen Lsg. oder in der Lsg. des mit Ä. gefällten Farbstoffes nicht auf einer Reduktion beruht, wie vielfach angenommen wird (vgl. z. B. KEEBLE, ARMSTRONG, JONES, Proc. Royal Soc. London, Serie B. **86**. 308; C. **1913**. II. 1595). Einige Tropfen Essigsäure oder ein Tropfen der viel stärker dissoziierten Ameisensäure oder HCl genügt, um eine leuchtend rote Farbe zu regenerieren. Beim Abdampfen des farblosen Alkoholats bleibt ein violetter Rückstand, welcher sich farblos in A. auflöst; die farblose Lsg. nimmt beim Verd. mit W. wieder violette Färbung an, besonders beim Erwärmen. Umgekehrt tritt Entfärbung ein, wenn man einen wss. Auszug des Anthocyans mit steigenden Mengen A. verd. — Bei der reversiblen Entfärbung des Anthocyans durch A. (Methylalkohol, Propylalkohol und Aceton haben die gleiche Wrkg.) ist danach an einen Reduktionsprozeß nicht zu denken. Es handelt sich vielmehr entweder um eine Isomerisation oder um eine Verb. des Anthocyans mit A.

Nochmals über künstliches Anthocyan (vgl. Biochem. Ztschr. **58**. 225; Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**. 115; C. **1914**. I. 888. 1429). Wenn man Pflanzengewebe, welche eisengrünende Tannoide enthalten, mit einem Gemisch von 20%ig. KOH u. Formol erwärmt, erhält man nach PECHE (vgl. S. 270) einen blaugrünen, unl. Farbstoff, welcher durch S. in Rot, durch Alkali wieder in Blau übergeführt werden kann. Dieser Farbenwechsel sowie die Entfärbung durch Natriumbisulfit (HCl-Zusatz regeneriert dann die Farbe) deuten auf Verwandtschaft des Farbstoffes mit Anthocyan hin. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die in PECHEs Verss. als Chromogene fungierenden Tannoide dieselben sind, welche bei den Verss. des Vf. das lösl., künstliche Anthocyan liefern. Diese Vermutung wird durch Verss. des Vf. gestützt. Diese Chromogene stehen wohl in genetischer Beziehung zu natürlichen Anthocyanen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **32**. 61—68. 26/2. [19/1.] Bot. Inst. Polytechn. Warschau.) BLOCH.

Em. Bourquelot, *Bemerkungen über die Eigenart der Enzyme, betrachtet in bezug auf ihr Synthetisierungsvermögen.* Vf. weist darauf hin, daß die Entdeckung der Umkehrbarkeit der Enzymwrkgg. zur Feststellung geführt hat, daß ein einziges dieser Enzyme die Synthese einer beträchtlichen Anzahl von Verbb. ausführen kann. Es ist nur erforderlich, daß diese Verbb. dieselbe chemische Konstitution und die gleiche stereochemische Struktur besitzen. Mit Hilfe dieser biochemischen Methode lassen sich völlig reine Prodd. gewinnen. Bei Gelegenheit der Darst. größerer Mengen von *β-Methylgalaktosid* wurde festgestellt, daß diese Verb. nicht opt.-inaktiv ist, wie früher angegeben worden ist, sondern schwach nach links — $\alpha_D = -0^0 419'$ — dreht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 603—6. 16/6.) DÜSTERB.

A. W. van der Haar, *Untersuchungen in der Familie der Araliaceae, speziell über die Glucoside und Oxydasen aus den Blättern von Polyscias nodosa Forst und*

Hedera Helix L. I. Blätter von *Polyscias nodosa.* Die Wachsbekleidung der Blätter besteht aus dem Myricylester einer Fettsäure. Die Blätter enthalten wenig Gerbstoffe u. keine Glucoside. Durch Extraktion mit 95%ig. Methylalkohol wurde das *Polysciassaponin* gewonnen. Es wird durch n-Bleiacetat niedergeschlagen; das reine Saponin wird erst auf Zusatz von basischem Pb-Acetat und NH_3 niedergeschlagen. Die Abscheidung des Saponins erfolgt am besten nach der BOORSMAschen Methylalkoholmethode. Das Saponin besteht aus 4 Homologen: $C_{25}H_{42}O_{10}$ u. $C_{22}H_{36}O_{10}$ der KOBERTschen Reihe ($C_nH_{2n-8}O_{10}$) angehörend; die beiden äußersten Homologen sind: $C_{25}H_{42}O_{10} = C_{25}H_{35}O_3(OH)_7 =$ *Polyscias-Δ-saponin* u. $C_{22}H_{36}O_{10} = C_{22}H_{29}O_3(OH)_7 =$ *Polyscias-α-saponin.* Die Schäumungsgrenze der Saponine ist 1 : 40000. Mit k. konz. H_2SO_4 bildet das Saponin Krystalle, F. 230—234°. In der Kalischmelze wurden nachgewiesen: eine Substanz vom F. 150—152°, Essigsäure, Ameisensäure u. Buttersäure. Mit rauchender HNO_3 erhält man Pikrinsäure und Benzoesäure. Das Saponin verhält sich wie Saponinsäuren, es wird in der Wärme leichter ausgesalzen. — Das *Polysciassapogenin* (vgl. Arch. der Pharm. **250.** 424; C. **1912.** II. 1283) hat die Zus. I.; sublimiert bei 300° unter 60 mm Druck. — Die Blätter enthalten *Glucose* und *Fructose*; von Enzymen enthalten sie *Peroxydase, Katalase, Amylase, Invertase* u. *Emulsin.* Mandelemulsin zersetzt das Blattsaponin viel schwieriger, als das Polysciasemulsin; letzteres ist also für sein begleitendes Saponin spezifisch. Das *Polysciaspektin* (Absonderung nach TSCHIRCHs Methode) enthält ±2% Pentosane. — Das Blattpulver enthält 11,57% W. und 10,1% Asche (Fe, Al, Mg, Ca, K, Na, CO_3, SO_4, Cl, P_2O_5, SiO_2). Toxizität des Saponins für Fische: 1 : 1000 bis 1 : 10000. Die hämolytische Kraft nimmt bei den Saponinen mit abnehmender Homologie ab; sie ging (bei Benutzung von frischem Blut) nicht weiter als 1 : 1000. Durch Behandlung während 15 Min. mit H_2S geht die hämolytische Kraft verloren; die Toxizität des Saponins geht nicht so schnell zugrunde. — II. Blätter von *Hedera Helix.* In den Blättern kommen wl. *Δ-Glucoside*, amorphe, in W. unl. *γ-Glucoside*, krystallinische, in W. unl. *β-Glucoside* und das *α-Hederin* (vgl. l. c.) vor. Das *α-Hederagenin* hat die Zus. II.; es bildet krystallisierende Na- und K-Verbb.; sublimiert bei hoher Temp.; hat viel Verwandtschaft mit krystallinischem Polysciassapogenin; wird durch Zn-Staubdest. im H-Strome zerlegt in Terpene, von welchen das eine $= C_{15}H_{24}$ (*Sesquiterpen*) mit Wasserdampf flüchtig ist, und von welchem das andere auch ein KW-stoff ist. Das



$$\text{III.}\quad C_{42}H_{66}O_{11} + 3H_2O = C_{31}H_{50}O_4 + C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_5.$$

Sesquiterpen addiert Br; $n_D^{13,25} = 1,5303$. Das andere Terpen gibt ein festes Bromadditionsprod.; es gibt die LIEBERMANNsche Cholesterinrk.; zeigt Fluorescenz; $n_D^{24,5} = 1,55$. — Die *β*- und *γ*-Glucoside spalten sich durch Inversion in *Hederagenin, Arabinose* und *Methylpentose* (Rhamnose). Das *α*-Hederin wird nach der Formel III. gespalten. (Pharmaceutisch Weekblad **50.** 1350—59. 29/11. 1381 bis 1393. 6/12. 1413—27. 13/12. 1913; Arch. der Pharm. **251.** 632—40. 28/1. 641 bis 666. 19/2.) SCHÖNFELD.

Jos. Halberkann, *Erwiderung auf van der Haars Vorwürfe in seinem Autoreferate: „Untersuchungen in der Familie der Araliaceae . . .“* (Vgl. VAN DER HAAR, vorstehendes Ref.). Die gegen den Vf. gerichteten Vorwürfe des nicht genügenden Erwähnens werden zurückgewiesen. Die Ermittlung der Konstitution der *Saponine*

durch pyrogene Eingriffe hält der Vf. für nicht sonderlich geeignet. Aus den so erhaltenen KW-stoffen auf die Konstitution der Saponine zu schließen, erachtet der Vf. nicht für angezeigt. (Arch. der Pharm. **252**. 187—90. 27/6.) SCHÖNFELD.

F. Plate, *Einige quantitative Versuche über die Speicherung der Ionen in der Pflanze.* Als Versuchspflanzen dienten Keimpflanzen von Triticum vulgare und Zwiebeln von Hyacinthus orientalis, die, in Glasgefäße ausgepflanzt, mit Lsgg. von $MnCl_2$, $MnBr_2$, $Mn(NO_3)_2$ u. $MnSO_4$ behandelt wurden. Aus dem reichhaltigen Tabellenmaterial läßt sich schließen, daß Anion und Kation in dem gleichen Verhältnis aufgenommen werden, wie sie sich in der Versuchslsg. befinden, und zwar geht das Anion vorzüglich in den Keim, während das Kation mehr auf das Würzelchen lokalisiert ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 839—44. 17/5.) GRIMME.

W. Zaleski, *Bemerkungen zu Kostytschews Mitteilungen über die Atmung der Weizenkeime.* KOSTYTSCHEW hat (mit SCHELOUMOW u. BRILLIANT, vgl. S. 244 u. 245) die Methodik der Verss. des Vfs. (vgl. Biochem. Ztschr. **42**. 40; **43**. 5; **48**. 175; Ber. Dtsch. Botan. Ges. **31**. 349; C. **1912**. II. 1131. 1470; **1913**. I. 820; **1914**. I. 1961) falsch beschrieben u. einige seiner Schlußfolgerungen ungenau wiedergegeben. Die Schlußfolgerungen von KOSTYTSCHEW sind nicht überzeugend. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **32**. 87—90. 26/2. [26/1.].) BLOCH.

S. Dezani, *Untersuchungen über die Giftigkeit des Preßsaftes von keimenden Samen.* Die mit dem *Preßsaft von Maiskeimlingen* ausgeführten Verss. ergaben, daß der Preßsaft für Maissamen nicht als Plasmagift wirkt. Die konstatierte Toxizität kann nicht auf antagonistische Wrkgg. der Salze des Preßsaftes auf die Salze des Samens zurückgeführt werden. Die mit Preßsaft vergifteten Samen zeigen eine merkliche Abnahme ihrer Katalasen und Oxydasen gegenüber gesunden Samen. (Atti R. Acc. delle Scienze di Torino **49**. 425—46. 16/6. [25/1.] Turin. Lab. f. Medizin u. mediz. Chem. d. Univ.) GRIMME.

Victor Henri und **Venceslas Moycho**, *Einwirkung monochromatischer ultravioletter Strahlen auf die Gewebe. Messung der Strahlungsenergie, die dem Sonnenstich entspricht.* (Vgl. HENRI, C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1032; C. **1914**. I. 1967.) Das äußerste Ultraviolett (λ 2300—2500) wirkt nicht merkbar auf die Gewebe von Kaninchenohren. Das wirksamste Ultraviolett entspricht λ 2800; die Energie, die nötig ist, um hier eine Reizung der Gewebe hervorzurufen, beträgt $0{,}057 \cdot 10^7$ Erg (= 1/74 kleine Calorie). Bei λ 3300 wurde keine deutliche Wrkg. beobachtet. Die Energiemessungen im ultravioletten Spektrum ermöglichen die Erklärung der Enstehung des Gletscherbrandes und verwandter Erscheinungen, sowie die genaue Best. der Energiemenge, die in einer bestimmten Zeit Sonnenstich hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1509—11. [25/5.*].) BUGGE.

Ch. Tanret, *Über die Reinigung des Harns durch saures Quecksilbernitrat.* Vf. erhebt Einspruch dagegen, daß in der Abhandlung von BERNIER (S. 57) die von ihm zuerst vorgeschlagene Reinigung des Harns durch saures Quecksilbernitrat dort PATEIN u. DUFAU zugeschrieben wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 602. 16/6.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Schmidt, *Weitere Untersuchungen über Fermente im Darminhalt (Meconium) und Mageninhalt menschlicher Föten und Neugeborener.* In Ergänzung früherer Unters., insbesondere von IBRAHIM, sowie IBRAHIM und KAUMHEIMER (Ztschr. f. physiol. Ch. **66**. 19. 37; C. **1910**. II. 98) wurden die fermentativen Wrkgg.

des Mageninhalts, sowie des Inhalts des oberen und unteren Dünndarms und des Colons von Frühgeborenen oder kurz nach der Geburt gestorbenen, ausgetragenen Kindern untersucht. In allen Partien des Darms wurde amylolytische Wrkg., wenn auch nur geringen Grades, festgestellt. Die fettspaltende Wrkg. gegenüber Monobutyrin, Äthylbutyrin und Lecithin fand sich ebenfalls in allen Darmpartien, nahm aber in den unteren Darmpartien ab. Auch Glycerophosphotase (vgl. GROSSER und HUSLER, Biochem. Ztschr. **39**. 1; C. **1912**. I. 1629) war zugegen. Pepsin wurde, mit Hilfe der Edestinmethode, sowohl im Darm wie im Mageninhalt bestimmt. Es ist im Darm nur spärlich, im Magen sehr reichlich vorhanden. In beiden Fällen scheint es sich ausschließlich um Propepsin zu handeln. Auch Labwrkg. konnte, nach Aktivierung mit HCl, nachgewiesen werden. Hinsichtlich des Trypsins wird die ältere Beobachtung bestätigt, daß es im oberen Dünndarm fehlt, im unteren dagegen, am reichlichsten aber im Dickdarm, vorhanden ist. Mit Hilfe des Glycyl-l-Tryptophans ließ sich die Ggw. peptolytischen Ferments nachweisen, auch in solchen Darmpartien, die keine Trypsinwrkg. zeigten. Peroxydasen und Katalase scheinen vorhanden zu sein.

Im Magen wurde neben den Zymogenen des Pepsins und Labs fast stets *Diastase* gefunden; es dürfte wohl von verschlucktem Speichel herrühren. (Biochem. Ztschr. **63**. 287—303. 6/6. [16/4.] München. GISELA-Kinderhospital.) RIESSER.

F. Battelli und **L. Stern**, *Die Abhängigkeit der Oxydone von den Proteinkörpern.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **52**. 226; C. **1913**. II. 595.) Gegenüber den Einwänden VERNONS (Biochem. Ztschr. **60**. 202; C. **1914**. I. 1356), der die Anschauung aufrecht erhält, daß bei Wrkg. des Phenylendiaminoxydons Lipoide wesentlich beteiligt sind, suchen die Vff. durch neue Verss. ihre Anschauung zu bestätigen, daß es sich bei *der Wrkg. der Oxydone um in W. unl. Proteinkörper* handle. Sie zeigen, wie schon in der früheren Arbeit, die fast völlige Übereinstimmung, die zwischen dem Vermögen der Anaesthetica, Nucleoproteide zu fällen, u. ihrer Fähigkeit, eine irreversible Zerstörung des Phenylendiaminoxydons zu bewirken, besteht. Es liegt daher kein Grund vor zur Annahme, daß die Anaesthetica die Oxydone durch Einw. auf die Gewebslipoide zerstören; vielmehr dürfte es sich um Einw. auf die unl. Proteinkörper handeln. (Biochem. Ztschr. **63**. 369—78. 6/6. [23/4.] Genf. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Martin H. Fischer und **Anne Sykes**, *Über den Einfluß einiger Nichtelektrolyte auf die Quellung von Protein.* Es wurden einige Nichtelektrolyte untersucht, durch die die Quellung von Gelatine u. Protein in W. herabgesetzt wird. *Gelatinetafeln* von 18 × 18 × 2 mm wurden in W. und in verschieden konz. Lsgg. der Nichtelektrolyte quellen gelassen, worauf die Gewichtszunahme bestimmt wurde. Es wurde *Saccharose*, *Lävulose*, *Dextrose*, *Methylalkohol*, *Propylalkohol*, *Propylenglykol* u. *Aceton* verwendet. Die Ggw. aller dieser Nichtelektrolyte wirkt auf den Quellungsgrad reduzierend, und um so stärker, je höher die Konzentration der betreffenden zugesetzten Substanz ist. Vergleicht man die hier erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen, die sich für die Wrkg. verschiedener Elektrolyte ergeben, so beobachtet man die eigenartige Erscheinung, sobald äquimolare oder osmotisch äquivalente Lsgg. miteinander verglichen werden, daß die Nichtelektrolyte verhältnismäßig am wirksamsten bezüglich ihrer dehydratisierenden Wrkg. in den höheren Konzentrationen sind, während das Umgekehrte für die Elektrolyte gilt. Saccharose ist in gleicher Konzentration erheblich stärker als Lävulose u. Dextrose, die beide gleich stark sind. Die untersuchten Alkohole u. Aceton nähern sich in bezug auf ihre dehydratisierende Wrkg. den Monosacchariden. Nur in sehr hohen Konzentrationen können sie eine Dehydratation hervorbringen, welche Saccharose in ganz

bedeutend niedrigeren auszuüben imstande ist. In derselben Weise wie Gelatine wird auch *Fibrin* von den Nichtelektrolyten beeinflußt, mit der Ausnahme, daß der hier vorgebrachte absolute Dehydratationsgrad viel niedriger liegt. Der Quellungsgrad des Fibrins wurde festgestellt durch Messung der Höhe, bis zu welcher gewogene Mengen von feingepulvertem, aus Blut gewonnenem Fibrin in Lsgg. verschiedener Art, welche in Reagensgläsern von genau gleichem Durchmesser (22 mm) enthalten waren, aufquollen. Bei gleicher Konzentration wirken die drei Zuckerarten erheblich stärker als die Alkohole und Aceton, u. unter den Zuckerarten wirkt die Saccharose am stärksten. Zum Schluß wird auf die allgemeine Analogie hingewiesen, die zwischen den Dehydratisierungseffekten dieser Nichtelektrolyte auf die beiden einfachen Proteine und den gleichen Wrkgg. derselben Wrkgg. auf verschiedene tierische und pflanzliche Gewebe besteht. Hier äußert sich die dehydratisierende Wrkg. als „Schrumpfen" der Gewebe. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 215—23. Mai. [14/2.] Joseph Eichberg-Lab. f. Physiol. Univ. Cincinnati.) Meyer.

Martin H. Fischer und **Anne Sykes**, *Über die Kolloidchemie der Zuckerdiurese.* (Vgl. vorsteh. Ref und Kolloid-Zeitschrift **13**. 112; C. **1913**. II. 1501.) Unter dem Einfluß von Nichtelektrolyten wird der tierische Körper genau so dehydratisiert, wie die Laboratoriumsproteine dehydratisiert werden. Wenn den Körperkolloiden Wasser entzogen wird, wird es als Urin für die Sekretion verfügbar, so daß die Menge desselben zu einem Maßstab für den Dehydratationsgrad wird. Versuche an Kaninchen ergaben, daß die diuretische Wrkg. der drei untersuchten Zuckerarten ihrem dehydratisierenden Effekte auf die Eiweißkolloide parallel geht. Bei gleicher Konzentration sind *Dextrose* und *Lävulose* ungefähr von gleicher Wrkg. bezüglich Hervorbringung der Diurese, während die *Saccharose* bedeutend wirksamer ist. Diese diuretische Wrkg. ist nicht in erster Linie die Folge eines Einflusses auf die Niere, sondern vielmehr einer dehydratisierenden Einw. der Zucker auf sämtliche Körpergewebe, wobei W. aus kolloider Bindung freigemacht und für die Sekretion verfügbar wird. Denn die diuretische Aktivität der verschiedenen untersuchten Substanzen steht in enger Beziehung zu ihrem Dehydratationsvermögen gegenüber solchen einfacheren Eiweißkolloiden wie Gelatine u. Fibrin. Die Trockenheit der Gewebe des Diabetikers, sein Durstgefühl und seine außerordentliche Harnabsonderung finden ihre Erklärung durch diese Wrkg. der Dextrose auf sein Körpergewebe. (Kolloid-Zeitschrift **14**. 223—29. Mai. [14/2.] Joseph Eichberg-Lab. f. Physiologie. Univ. Cincinnati.) Meyer.

D. M. Lawrow, *Zur Frage der Beeinflussung der Wirkung von Medikamenten durch Lecithine.* IV. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. **54**. 16; C. **1913**. II. 980.) Bei frischen Fröschen (Rana temporaria) erkennt man eine merkliche Beeinflussung der $HgCl_2$-Vergiftung durch vorher oder gleichzeitig injiziertes Lecithin. Sie ist abhängig sowohl von der $HgCl_2$-Dosis wie von der Menge des Lecithins u. verläuft im allgemeinen so, daß kleinste Lecithindosen die Vergiftung hemmen, mittlere sie fördern, u. größere sie wiederum hemmen; auch der Zeitpunkt der Lecithinzufuhr spielt eine gewisse Rolle. Bei Fröschen, die überwintert hatten, fehlte die hemmende Wrkg. des Lecithins; es kam fast nur zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Verstärkung der Wrkg. (Biochem. Ztschr. **63**. 425—35. 6/6. [26/4.] Jurjew [Dorpat]. Pharmakol. Inst. d. Kaiserl. Univ.) Riesser.

J. Voigt, *Über die Verteilung und das Schicksal des kolloidalen Silbers im Säugetierkörper.* II. Mitteilung. *Was erfahren wir aus quantitativen Analysen über die Verteilung?* An Kaninchen wurden intravenös Lsgg. von kolloidalem Ag

injiziert, die nach dem in der I. Mitteilung (S. 65) geschilderten Verf. hergestellt u. stabilisiert waren. Die Organe wurden trocken verascht u. das Ag, als Nitrat gelöst, titrimetrisch bestimmt. Das Verf. erweist sich in Kontrollverss. als zuverlässig.

Es zeigt sich, daß bei einmaliger Injektion der prozentuale Gehalt der Organe, auf Trockensubstanz berechnet, von der Menge des injizierten Ag wenig abhängig ist. Hinsichtlich der absoluten Mengen des gespeicherten Ag nimmt die Leber bei weitem die erste Stelle ein; es folgen Milz, Knochenmark, Lunge, Nieren, mit kleinen Varianten der Reihenfolge in den einzelnen Verss. Sehr gering sind die Mengen im Magendarmkanal, und Gehirn ebenso wie das Blut sind ganz frei von Ag, obwohl die Tiere schon 4 Stdn. nach der Injektion getötet wurden.

Wesentlich andere Verhältnisse zeigte dagegen ein Tier, dem die kolloidale Ag-Lsg. in 3 Dosen an 3 Tagen injiziert wurde, und das am vierten Tage zur Sektion kam. Auch hier folgen sich die Organe hinsichtlich ihres Ag-Gehaltes in ähnlicher Reihe wie in den vorigen Verss.; die Mengen sind aber relativ hoch, besonders auch im Darm, und vor allem enthält hier auch das Blut Ag.

In keinem Fall konnte im Harn oder in den Faeces Ag nachgewiesen werden. In einer Berichtigung werden einige Druckfehler der I. Mitteilung richtiggestellt. (Biochem. Ztschr. **63**. 409—24. u. 497. 6/6. [24/4.] Göttingen. Pharmakol. Inst. der Univ.) RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Richard Moore Beesley, *Versuche über die Geschwindigkeit der Nitrifizierung.* Um den Zusammenhang zwischen *Geschwindigkeit der Nitrifizierung und chemischer Zus.* zu untersuchen, wurden *Harnstoff, Thioharnstoff, Harnsäure, Asparagin, Glycin, Acetamid, Anilinsulfat, Methylaminsulfat, Ammoniumoxalat u. -sulfat* unter gleichen Bedingungen der Einw. einer gemischten Kultur hydrolysierender und nitrifizierender Bakterien, die aus einer Abwässeranlage stammten, in einem App., der aseptische Lüftung und Probeentnahme zuläßt, ausgesetzt. Der Fortgang der Nitrifizierung wurde durch periodische Best. des NH_3, Nitrit- u. Nitratstickstoffs verfolgt. Abgesehen von Thioharnstoff u. Anilinsulfat, die unter den gewählten Bedingungen überhaupt nicht nitrifiziert werden, ergaben alle übrigen Stoffe praktisch dieselbe Nitrifizierungskurve. In allen diesen Fällen trat ein Verlust von etwa 5% N ein, der bei der Lüftung oder durch Zusammenwirken von NH_3 und HNO_2 entstanden sein kann. Bei den beiden NH_4-Salzen wurde ein zeitweiliges Verschwinden von N beobachtet, was darauf hinweist, daß bei der Nitrifizierung oxydative Zwischenstufen durchlaufen werden, die sich bei den angewandten Methoden der analytischen Best. entziehen. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1014—24. April. Manchester. Univ. FRANKLAND Lab.) FRANZ.

V. Grafe und **V. Vouk**, *Das Verhalten einiger Saccharomyceten (Hefen) zu Inulin.* Es wurde das Verhalten von verschiedenen Hefenarten gegenüber Inulin geprüft. Aus den in Tabellen niedergelegten Resultaten geht folgendes hervor. In einer reines Inulin enthaltenden Lsg. vermochten manche Saccharomycesarten Inulin zu vergären. Diese weisen schlechte Entw. auf, während die Inulin nicht vergärenden Hefen dieses Polysaccharid zu assimilieren vermögen. In Zichorienextrakt enthaltenden Verss., also bei Ggw. von Lävulose, war die Verarbeitung des Inulins durch die meisten Hefen eine sehr gute, besonders bei *Schwanniomyces occident.* etc. Die Gärung verläuft nicht nur unter B. von A. und CO_2; der Inhalt der Gärungskolben weist die verschiedensten Gerüche auf, und bei manchen Verss. war die gebildete CO_2-Menge sehr gering. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie **3**. 327—33. Nov. 1913.) SCHÖNFELD.

Pierre Thomas, *Über die Beziehungen der Eiweißstoffe der Hefe zur Sucrase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 2024; C. **1913**. II. 1158.) Vf. hat die beiden von ihm aus der Hefe isolierten Eiweißstoffe, das Proteid und Cerevisin, teils als Pulver von verschiedenem Feinheitsgrade, teils als wss. Maceration auf 20%ig. Saccharoselsg. einwirken lassen und dabei folgendes festgestellt. Das *Cerevisin* besitzt nach der Berührung mit W. Sucrasewrkg. Das Reduktionsvermögen nimmt mit dem Feinheitsgrade des Pulvers, das ist mit der Berührungsfläche desselben und mit der Temp. der Fl. zu. Dagegen besitzt das aus derselben Hefemaceration gefällte Proteid keinerlei Sucrasewrkg. und erhält eine solche auch nicht. Der letztere Umstand schließt die Möglichkeit, daß bei der Fällung der Hefeeiweißstoffe Enzym mit niedergerissen worden ist, aus. Man muß vielmehr annehmen, daß die Sucrase auf Kosten des Cerevisinmoleküls oder eines seiner Bestandteile unter dem Einfluß des W. neu gebildet wird. Diese Annahme findet eine Stütze in der Tatsache, daß diese Wrkg. des W. durch einen Zusatz von Verbb., welche, wie z. B. der Harnstoff, ein Lösungsvermögen für das Eiweißmolekül besitzen, verstärkt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1597—1600. [2/6.*].) DÜSTERBEHN.

Felix Ehrlich, *Über asymmetrische und symmetrische Einwirkung von Hefe auf Racemverbindungen natürlich vorkommender Aminosäuren.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **1**. 8; **8**. 438; C. **1906**. II. 501; **1908**. I. 1633.) Die asymm. Spaltung racemischer Aminosäuren durch gärende Hefe gibt auch bei den Racemverbb. der Glutaminsäure, des Histidins und des Isoleucins gute Resultate. Vf. erhielt in einer Ausbeute von 60—70% *l-Glutaminsäure*, *d-Histidin* und *l-Isoleucin* in vollständiger optischer Reinheit. Es verhalten sich also diese Racemverbb. genau wie die schon früher untersuchten Bausteine des Eiweißes, Alanin, Serin, Valin, Leucin, Phenylalanin, deren racemische Formen sämtlich durch gärende Hefe so angegriffen werden, daß die in der Natur vorkommende Modifikation zerstört wird, und der optische Antipode in großer Reinheit ganz oder fast ganz unangegriffen zurückbleibt.

Um so auffallender ist es, daß drei andere regelmäßige Eiweißbausteine von Hefe nicht asymmetrisch, sondern symmetrisch abgebaut werden. Die Racemverbb. der *Asparaginsäure*, des *Tyrosins* und des *Prolins* werden in der Tat so von Hefe verwertet, daß in jedem Moment der noch vorhandene Rest stets opt.-inakt. ist; man kann sogar bei Anwendung eines Überschusses von Hefe und Zucker diese Aminosäuren vollkommen zum Verschwinden bringen.

Eine Erklärung dieses Verhaltens ließe sich am ehesten durch die Annahme geben, daß die Hefe einen Unterschied zwischen den opt.-akt. Modifikationen der letztgenannten Aminosäuren deswegen nicht macht, weil sie auch in der Natur sowohl in der d-, wie in der l-Form vorkommen. Es gibt Beobachtungen, die dies, insbesondere für das Tyrosin, sehr wahrscheinlich machen. Die Tatsache, daß bei der Säurehydrolyse der Eiweißkörper und nachfolgendem Esterverf. nach E. FISCHER Asparaginsäure und Prolin häufig in rac. Form neben der opt.-akt. gefunden wurden, hat man bisher durch einen racemisierenden Einfluß des Darstellungsverf. erklärt. Das ist indessen nicht ohne weiteres anzunehmen. Jedenfalls konnte Vf. zeigen, daß opt.-akt. Tyrosin, Prolin und opt.-akt. Asparaginsäure beim 24-stdg. Kochen mit konz. Mineralsäure nicht die geringste Drehungsänderung zeigen. Es ist also durchaus nicht auszuschließen, daß diese 3 Aminosäuren auch im ursprünglichen Protein teilweise als Racemverbb. enthalten sind.

Auch ein rac. Polypeptid, das *d,l-Alanylglycin*, konnte durch Hefe asymmetrisch gespalten werden. Der unvergorene Anteil zeigte Linksdrehung, doch betrug sie nur die Hälfte des für reines l-Alanylglycin zu erwartenden Wertes; wahrscheinlich enthielt die Substanz noch Racemverb. beigemengt.

Experimentelles. *d-Histidin.* In allen Eigenschaften dem l-Histidin gleich

bis auf die optische Drehung. $[\alpha]_D^{20} = +37,88^0$ in wss. Lsg. (0,34 g Substanz in 15 ccm W. gel.). — *d-Histidinmonochlorid* enthält 1 Mol. Krystallwasser. $[\alpha]_D^{20} = -7,89^0$ in salzsaurer Lsg. (0,5 g Substanz in 9,5 ccm W. mit einem Gehalt von 3 Mol. HCl gel.). — *l-Isoleucin.* Glänzende, farblose Blättchen; in allen Eigenschaften mit dem d-Isoleucin identisch. F. 274—275° oder 278—279° unter Zers. $[\alpha]_D^{20} = -12,72^0$ in wss. Lsg. (0,5531 g Substanz in W. zu 14,1855 g gel.); eine zweite Fraktion ergab —12,95° (0,4410 g Substanz in W. zu 10,4646 g gel.). In salzsaurer Lsg. ergab die erste Fraktion $[\alpha]_D^{20} = -40,07^0$ (0,7339 g Substanz in 20%ig. HCl zu 16,0482 g gel.), die zweite Fraktion —39,64° (0,4573 g Substanz in 20%ig. HCl zu 10,5358 g gel.). *l-Isoleucin* schmeckt im Gegensatz zum bitteren d-Isoleucin süß. (Biochem. Ztschr. **63**. 379—401. 6/6. [24/4.] Breslau. Landwirtsch.-technol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

M. Klaeser, *Reduktion von Nitraten zu Nitriten und Ammoniak durch Bakterien.* Kurze Mitteilungen. Unter Nitratreduktion wird hier die B. von Nitrit und Ammoniak aus Nitrat, sowie von Ammoniak aus Nitrit verstanden. Zunächst wurde allgemein das Verhalten der Bakterien Nitraten gegenüber festgestellt. Als Nährlsg. wurde eine möglichst einfache ohne Peptonzusatz gewählt (1,0 KNO_3, 1,0 Dextrose und 100,0 M.-Nährlsg.). Von den 28 untersuchten Bakterien kommen zwanzig in dieser Nährlsg. zur Entw., die meisten in ziemlich starkem Maße. Unter den gegebenen Bedingungen speicherten die Bakterien nur Nitrit oder nur Ammoniak oder Nitrit und Ammoniak zugleich. Die acht in dieser Nährlösung nicht wachsenden, anscheinend Nitrate nicht als N-Quelle benützende Bakterien vermochten mit Ausnahme von Bac. robustus bei Ggw. von Pepton sicherer Nitrat zu reduzieren, so daß sicher 27 Nitrat zu reduzieren und Ammoniak oder Nitrit oder beides in der Nährfl. anzuhäufen vermögen. Nitrit wurde von nur 16 Bakterien angegriffen, meistens nur schwach. — Hinsichtlich der Giftwirkung der Nitrite wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Nitritanhäufung wegen der Giftwrkg. unterbleibt; bei Ggw. von Pepton können die Bakterien ganz außerordentlich große Nitritmengen vertragen.

Die bisher übliche Einteilung der Nitrat reduzierenden Bakterien in Nitrit- und Ammoniakbildner ist nicht richtig. Die Nitrit- oder Ammoniakbildung ist besonders von der Zus. der Nährlsgg. u. von der in diesen schließlich herrschenden Rk. abhängig. Bei alkal. Rk. wird vorzugsweise Nitrit, bei saurer Ammoniak gebildet. Durch geeignete Auswahl der Kohlenstoffverbb. läßt sich die gewünschte Rk. und damit Nitrit- oder Ammoniakbildung herbeiführen. Die Salze der organischen SS. vermögen dabei alkal., Dextrose hingegen saure Rk. zu bewirken. — Quantitative Verss. mit Bac. subtilis, tumescens und petasetis ließen einen Vergleich zwischen Bakterienwachstum und der Menge des zersetzten Nitrates ziehen. Die von einer Spezies verbrauchte Menge Nitrat (Reduktionsgröße) ist der Zahl der in einer bestimmten Periode des Vers. vorhandenen Bakterien ungefähr proportional. — Die Nitratreduktion gehört höchstwahrscheinlich zum plastischen Teil des Stoffwechsels, erfolgt also lediglich, um der Zelle den nötigen Stickstoff zuzuführen, nicht um den Sauerstoff auszunutzen, wie man bisher anzunehmen geneigt war. — Die Gasbildung (bei Bac. asterosporus) unterbleibt in Peptonlsgg. bei Ggw. geringer Mengen von Nitrat und Nitrit so lange, bis sämtliches Nitrat, bezw. Nitrit aufgezehrt ist. — Aus Ammoniak bilden die Bakterien nicht Nitrat und Nitrit, ebenso wenig aus Pepton, dagegen bilden fast alle Bakterien aus dem Pepton Ammoniak. — Am Schluß finden sich Bemerkungen über die Arbeitsweise beim Nitrat-, Nitrit- und Ammoniaknachweis, sowie bei der Bakterienzählung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **32**. 58—61. 26/2. [16/1.] Bot. Inst. d. Univ. Marburg.) BLOCH.

C. Montanari, *Einwirkung von Reizmitteln auf nitrifizierende Bakterien.* I. Mitteilung. Bei den Verss. dienten als Reizstoffe Mn-Salze, und zwar MnO_2, $MnCO_3$ u. $MnSO_4$. Es ergab sich, daß vor allem den als Oxydationsmitteln wirkenden Verbb., MnO_2 und $MnCO_3$, eine verstärkende Wrkg. auf die Nitrifizierung zukommt. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 441—48. [März.] Mantua. Chem. Lab. der Techn. Inst.) GRIMME.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Armand Gautier und Paul Clausmann, *Das Fluor in den Mineralwässern.* (Vgl. S. 160.) Die von den Vff. in Meerwasser u. einer großen Anzahl von Mineralwässern ausgeführten Fluorbestst., deren Ergebnisse hier im einzelnen nicht wiedergegeben werden können, lassen folgendes erkennen. Das Fluor findet sich in allen Mineralwässern in wechselnden Mengen — von 0,15—6,32 mg pro l — vor. Am fluorreichsten sind die aus Urgestein entspringenden Wässer, von denen wieder die $NaHCO_3$-haltigen. Die k. Mineralwässer aus geringer Tiefe, vor allem die gipshaltigen, können über 2 mg Fluor pro l enthalten. Bei den Mineralwässern gleicher Gattung scheint der Fluorgehalt unabhängig von der Temp. des W. zu sein u. mit dieser nicht zu steigen. Bei den k. und w. Mineralwässern derselben Lage schwankt der Fluorgehalt im allgemeinen mit dem Salzgehalt, ohne jedoch diesem proportional zu sein. Die Schwefelquellen zeigen den größten Fluorgehalt, bezogen auf Trockenrückstand. Mineralwässer aus der gleichen Gegend können einen sehr verschiedenen Fluorgehalt zeigen. Im Meerwasser schwankt der Fluorgehalt sehr wenig mit der Lage u. Tiefe des W.; im Mittel beträgt der Gehalt 0,33 mg pro l. Erdbeben können von direktem, sehr wesentlichem Einfluß auf den Fluorgehalt der Mineralwässer sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1631—40. [8/6.].) DÜSTERB.

André Kling, Gelin und Lassieur, *Untersuchungen über die Veränderung der mit Dichromat versetzten Milch.* Vff. studierten den Einfluß einer Erhöhung des Dichromatzusatzes zur Milch von 1 auf 3‰ und vergleichsweise die von DENIGÈS empfohlene Konservierung der Milch durch Phenol. Aus den Ergebnissen läßt sich folgern, daß das Dichromat, wenn es auch nicht das ideale Konservierungsmittel ist, unter den bequem zu handhabenden Mitteln praktisch doch die besten Resultate liefert. Zu empfehlen ist jedoch, den Dichromatzusatz von 1 auf 3‰ zu erhöhen; eine Oxydationswrkg. ist selbst bei relativ hoher Temp. nicht zu befürchten. Es ist aber nicht außer acht zu lassen, daß das Dichromat die während der Aufbewahrung der Milch vor sich gehende Veränderung nicht merklich vermindert, sondern nur das Gerinnen der Milch längere Zeit verhindert und dadurch eine vollständige Analyse der Milch innerhalb dieser Zeit ermöglicht. (Ann. des Falsifications **7**. 244—50. Mai.) DÜSTERBEHN.

H. Droop Richmond, *Die Zusammensetzung von Milch und Milcherzeugnissen.* (Vgl. Vf., The Analyst **38**. 252; C. **1913**. II. 373.) Die Zus. von 19807 von Farmen stammenden Milchproben war im Jahresmittel (1913) für:

	D.	Trockenrückstand %	Fett %	Fettfreier Trockenrückstand %
Morgenmilch	1,0319	12,34	3,52	8,82
Abendmilch	1,0315	12,62	3,83	8,79
im Mittel	1,0317	12,48	3,67	8,81

Ein geringes Fallen des fettfreien Trockenrückstandes fand auch 1913 in den

Monaten Juli, August und September statt. In den einzelnen Monatsmitteln schwankte der Gehalt an fettfreiem Trockenrückstande (%) von 8,68—8,89, Milchzucker 4,50—4,68, Proteinen 3,38—3,55, Asche 0,73—0,76. Der Gehalt an Proteinen wurde aus der Aldehydzahl, der an Milchzucker aus dem Unterschiede berechnet. Je 1 Probe Ziegenmilch (a.) und Frauenmilch (b.) ergaben (%):

	a.	b.		a.	b.
D.	1,0337	1,0279	Milchzucker	4,71	5,80
Trockenrückstand . .	12,66	8,28	Proteine	3,66	1,12
Fett	3,42	0,97	Asche	0,77	0,39.

Die Zus. der Frauenmilch war anormal. Die Aldehydzahl von 14 Sahneproben, mit 24,2—60,2% Fett, bezogen auf fettfreie Substanz, schwankte von 19,0 bis 23,1 und betrug im Mittel 20,8; sie entspricht der von Milch und eignet sich somit zum Nachweise einer *Wässerung von Sahne.* (The Analyst **39.** 243—48. Juni. [6/5.*].) RÜHLE.

J. Tillmans, A. Splittgerber und **H. Riffart,** *Nachtrag zu der Arbeit: „Über Bestimmung und Bedeutung des Ammoniakgehaltes der Milch.“* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27.** 59; C. **1914.** I. 1365.) Es wird auf eine Arbeit von RULLMANN (Biochem. Ztschr. **32.** 446; C. **1911.** II. 571) verwiesen, in der sich auch Angaben über den NH_3-Gehalt der Milch finden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27.** 801. 1/6.) RÜHLE.

O. Gratz und **St. Szanyi,** *Beteiligen sich bei den Hartkäsen die Enzyme der Rindenflora an der Käsestoff- und Fettspaltung des Käseinnern?* Die Best. des N (in W. l. N, Zers.-N, NH_3-N) und der Säurezahlen in den verschiedenen Schichten von Hartkäsen zeigt eine Verteilung der Fraktionen, die eine Beteiligung der Enzyme der bakteriellen Rindenflora an der Eiweiß- u. Fettspaltung im Käseinnern ausschließt. Auch theoretische Erwägungen sprechen entschieden gegen eine Diffusion der Enzyme von der Käserinde ins Innere. (Biochem. Ztschr. **63.** 436—78. 6/6. [27/4.] Magyaróvár. K. ungar. milchwirtsch. Vers.-Station.) RIESSER.

E. P. Häußler, *Beiträge zur Kenntnis des „Reifens“ des Kognaks.* Es sollte festgestellt werden, in welchem Maße Kognak oder Weindestillat seinen Gehalt an den ihm eigentümlichen Stoffen durch Einw. von Eichenholz verändert. Zu dem Zwecke wurden selbst hergestellte Weindestillate mit gewissen Mengen zerkleinerten Eichenholzes in Flaschen aus weißem oder braunem Glase luftdicht verschlossen u. im Dunkeln oder dem Lichte ausgesetzt aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und mehr oder weniger eingehend analysiert. Ähnliche Verss. wurden auch mit verd. A. an Stelle von Weindestillat ausgeführt. Die Unterss. ergaben, daß infolge der Einw. des Eichenholzes sich der Gehalt der Weindestillate und verd. A. an A., höheren Alkoholen, Estern, gesamter u. flüchtiger S., Extrakt, Asche und reduzierenden Bestandteilen ändert. Ferner wurden dem Eichenholze Stoffe entzogen, die mit einigen Reagenzien auf Vanillin positive Befunde ergaben. Der Gehalt an Alkohol ließ im allgemeinen mit der Zunahme der Dauer der einzelnen Verss. eine Abnahme erkennen, was auf eine Oxydation und vielleicht auf Verdunsten von A. beim Öffnen der Flasche und auf Absorption von A. durch das Eichenholz zurückgeführt werden kann. Der Gehalt an höheren Alkoholen ließ weder eine stetige Zunahme, noch eine stetige Abnahme erkennen, während der Gehalt an Estern und flüchtigen SS. bis auf wenige Ausnahmen beständig zunahm. Auch der Gehalt an Gesamtsäure und an Extrakt, sowie an reduzierenden Stoffen nahm stetig zu, der Gehalt an Asche schwankte von der

dritten Probenahme an nur sehr wenig. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 184—97. 30/5. [1/5.].) RÜHLE.

P. Molliex, *Über die Zusammensetzung und den Nährwert der frischen Keime von Soja hispida.* Gefunden wurden in den frischen Keimen: 93,37% W., 0,38% Mineralstoffe, 2,34% N-Substanzen, darunter 0,86% Eiweißstoffe und 1,48% Nichteiweiß, 0,03% Fett, 3,88% Kohlenhydrate, darunter 0,63% Cellulose, 1,50% Gesamtzucker, ausgedrückt als Glucose, 0,66% reduzierende Zucker. Der Nährwert entspricht 24,33 Calorien und 5,93 Nährwerteinheiten. In bezug auf ihren Nährwert gleichen die Sojakeime den Spargeln und Endivien. (Ann. Chim. analyt. appl. **19**. 217—19. 15/6. Paris. Trinkwasserlab.) DÜSTERBEHN.

B. H. Kepner, *Physikalische Faktoren, die den Prozentgehalt an nassem und trockenem Kleber in Weizenmehl beeinflussen.* Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu folgenden Schlüssen: Auf die Exaktheit der Resultate ist die Genauigkeit der Mischung von großem Einfluß, ein Überschuß von W. erhöht, Mangel an W. erniedrigt die Ausbeute an nassem Kleber, auf den Gehalt an trockenem Kleber sind sie ohne Einfluß. Warmes W. vermindert die Ausbeute an nassem Kleber, hartes W. setzt die Ausbeute an nassem u. trockenem Kleber herauf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 481—82. Juni. [28/1.] Port Colborne, Ont. Weizen- u. Mehlunters.-Lab. der Maple Leaf Milling Co. Ltd.) GRIMME.

J. F. Liverseege und **G. D. Elsdon**, *Bemerkungen über Griese („Sharps").* Beim *Vermahlen von Weizen* werden etwa 70% Mehl, 10% griesige Substanz („Sharps") u. 20% Kleie erhalten. Es sollte festgestellt werden, welche zulässige Höchstgrenze für den Gehalt des Grieses an Asche und Sulfat (als Gips, $CaSO_4 + 2H_2O$) angenommen werden kann. Bei 6, als rein anzusehenden Proben schwankte der Gehalt an Asche von 2,63—4,97% und an Gips von 0,02—0,22%; als zulässiger Höchstwert für den Gehalt an Gips sind nach Meinung der Vff. 0,5% anzunehmen. (The Analyst **39**. 251—52. Juni. [6/5.*].) RÜHLE.

Morris J. Radin, *Mitteilung über den Benzoesäuregehalt von Pflaumen und Preiselbeeren.* Die Unterss. des Vfs. ergaben für Pflaumen einen mittleren naturellen Gehalt von 0,05% Benzoesäure, bei Preiselbeeren von 0,06%. Die Extraktion erfolgte nach der Methode KRÜGERS, die Best. sowohl durch Sublimation wie durch Titration. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 518. Juni. [7/3.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD-Lab. f. physiol. Chem. d. YALE-Univ.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Giacomo Pighini, *Chemische und biochemische Untersuchungen über das Nervensystem unter normalen und pathologischen Bedingungen.* VI. Mitteilung. *Beitrag zur chemischen Zusammensetzung des Gehirns bei der progressiven Paralyse. II.* (Vgl. PIGHINI u. CARBONE, Biochem. Ztschr. **46**. 45; C. **1913**. I. 187.) Die Analyse einer Reihe von Gehirnen von Paralytikern, nach der Methode von FRÄNKEL durchgeführt, ergab charakteristische quantitative Veränderungen der einzelnen Fraktionen gegenüber normalen Gehirnen. Die frische Substanz ist reicher an W. In der Trockensubstanz findet man eine Zunahme der Eiweißmasse, die ungefähr den Wert der Lipoidmasse erreicht. In dieser selbst ist das Cholesterin prozentual vermehrt, während die gesättigten Phosphatide und Cerebroside, besonders aber die Fraktion der ungesättigten Phosphatide (Leukopoiin und Kephalin), stark ver-

mindert sind. Die zur chemisch nachweisbaren Verminderung der Lipoide in scheinbarem Widerspruch stehende Vermehrung der histologisch nachweisbaren degenerativen Lipoidbildung im Paralytikergehirn erklärt sich durch die Annahme, daß im erkrankten Gehirn nicht färbbare komplexe Lipoidverbb. in färbbare Lipoide gespalten werden. Dadurch kann histochemisch eine Lipoidvermehrung auch da vorgetäuscht werden, wo die chemische Analyse eine tatsächliche Abnahme dieser Verbb. feststellt. Das Cholesterin nimmt neben den anderen Lipoiden eine Sonderstellung insofern ein, als es prozentisch vermehrt ist, seine absolute Menge also bei dem krankhaften Prozeß mindestens nicht abgenommen hat. (Biochem. Ztschr. 63. 304—35. 6/6. [21/4.] Reggio Emilia. Wissenschaftl. Lab. des Psychiatr. Inst.) RIESSER.

Giacomo Pighini, *Chemische und biochemische Untersuchungen über das Nervensystem unter normalen und pathologischen Bedingungen.* VII. Mitteilung. **Carlo Fontanesi**, *Über die Autolyse des Nervensystems. I.* Bei der *aseptischen Autolyse des Gehirns* von Hunden treten in den Nervenzellen, insbesondere in den Pyramidenzellen der Rinde, in geringerem Maße auch in einigen Gliaelementen, Körnchen auf, die histochemisch mit Hilfe verschiedener Färbemethoden als Lipoidstoffe charakterisiert wurden. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Freisetzen von Lipoiden aus komplexen Lipoidverbb. analog der „Verfettung" anderer Gewebszellen. Auch eine Analogie mit den degenerativen Prozessen im Gehirn bei progressiver Paralyse (vgl. vorst. Ref.) dürfte bestehen. (Biochem. Ztschr. 63. 336—52. 6/6. [21/4.] Reggio Emilia. Wissenschaftl. Lab. des Psychiatr. Inst.) RIESSER.

Pharmazeutische Chemie.

R. Stollé, *Zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach dem Deutschen Arzneibuch.* Vf. empfiehlt, die Reinheit eines Präparates durch eine vergleichende Schmelzpunktsbest. unter Benutzung einer absolut reinen Probe des betreffenden Prod. festzustellen und auch den F. des Gemisches der beiden Substanzen zu bestimmen. Die reine Probe verschafft man sich entweder durch wiederholtes Umkrystallisieren bis zur Schmelzpunktskonstanz oder bezieht sie von einer Sammelstelle. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 280—82. [28/4.] Heidelberg.) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Über Mikrochemie und Biologie der Pflanzenstoffe.* Vortrag über den gegenwärtigen Stand der Mikrochemie und Biologie der Pflanzenstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Harze, äth. Öle, Alkaloide, Glucoside u. Schleime. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 253—80. [7/5.*].) DÜSTERBEHN.

O. Anselmino und **C. Rippin**, *Der Schwefelbadzusatz Thiorubrol.* Es wurden 2 Proben von Thiorubrol, von denen die eine rot, die andere mit Fluorescein grün gefärbt war, einer Unters. unterworfen, mit folgendem Ergebnis: Thiorubrol und seine Lsgg. riechen nicht nach Schwefelwasserstoff, Metalle werden nicht angegriffen; eine Heparrk. tritt nicht auf. Wird Thiorubrol auf die Epidermis gebracht, so ruft es keine Färbung des Bleipapiers hervor (also Abwesenheit von Schwefelwasserstoff). Die wss. Lsg. des Thiorubrols wurde mit HCl angesäuert; die ausgeschiedene Fettsäure betrug 64,6—63,5%. Der Schwefelgehalt der Fettsäure betrug berechnet auf die Fettsäure 2,5—2,6%, berechnet auf Thiorubrol 1,6—1,7%. Es liegt eine weiche überfettete Schwefelseife vor, die mit Ausnahme des geringen als Sulfatschwefel (0,1—0,16% S) enthaltenen Schwefels den Schwefel in einer an die Fettsäure gebundenen Form enthält. Die Menge Schwefel in einem mit Thiorubrol be-

reiteteten Bade ist 0,01 g im Liter, also fast das Doppelte des Aachener Thermalwassers. (Apoth.-Ztg. **29**. 440—41. 20/5. Pharmaz. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Luigi Carcano, *Nochmals über helles und dunkles Lecithin.* Fortsetzung der Polemik gegen E. MERCK (vergl. S. 158). (Boll. Chim. Farm. **53**. 69—70. 31/1. Mailand.) GRIMME.

Gino Bianchini, *Über die Unverträglichkeit zwischen Salol, Sulfonal und β-Naphthol.* Unter Unverträglichkeit wird die mangelnde Mischbarkeit in pharmazeutischem Sinne verstanden. Zur näheren Unters. derselben werden die Abkühlungskurven aufgenommen. System: Sulfonal + β-Naphthol. Die eutektische Temp. ist 67°, die eutektische Konzentration 38 Mol.-% Sulfonal. Mischbarkeit im festen Zustand findet nicht statt. Salol + β-Naphthol. β-Naphthol nimmt bis 20 Mol.-% Salol in fester Lsg. auf. Eutektische Temp. 34,5°, Konzentration 80 Mol.-% Salol. Salol + Sulfonal. Eutektische Temp. 34°, Konzentration 92 Mol.-% Salol. Im ternären System wird die Löslichkeit von Salol in β-Naphthol im festen Zustand nicht merklich durch Anwesenheit von Sulfonal beeinflußt. Doch setzt das letztere die Verflüssigungstemp. der Mischung der beiden ersteren Substanzen herab, wenn auch nicht unter 27°. In der pharmazeutischen Praxis ist es nicht rätlich, Sulfonal auch den an β-Naphthol reichen Gemischen von diesem und Salol hinzuzufügen, falls man diese Substanzen in Tabletten ordinieren will. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 608—15. 19/4. Neapel. Chemisch-pharmazeutisches Inst. d. Univ.) BYK.

R. Goerlich, *Zum Nachweise empyreumatischer Verunreinigungen im Liquor Ammon. caust.* Auf Grund umfassender Verss. stellt Vf. für *Salmiakgeist* folgende Reinheitskriterien auf: Der Liquor darf nach dem Abstumpfen mit S. bis zur fast neutralen Rk. keinerlei fremdartigen Geruch zeigen. Beim Neutralisieren mit HNO_3, ebenso beim Übersättigen darf keine Färbung auftreten. Wird der Liquor nach dem Neutralisieren mit $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$-Lsg. bis zur eben bleibenden Rötung versetzt, so soll die Färbung mindestens 1 Min. bestehen bleiben. (Pharmaz. Ztg. **59**. 460—61. 10/6.; 472—73. 13/6.) GRIMME.

Agrikulturchemie.

R. R. Tatlock und **R. T. Thomson**, *Über die durch den Schwefligsäure- und Schwefelsäuregehalt der Luft verursachten Vegetationsschäden.* Bei den Verss. der Vff. wurden keine Sulfite in Pflanzen gefunden, so daß nur Sulfate bestimmt zu werden brauchten, um herauszufinden, ob diese den normalen Gehalt übersteigen, wenn tatsächlich eine normale Menge davon fixiert wird. Jedoch ist diese Art der Behandlung der Frage gefährlich und unberechtigt. Es wurden je 5 g der Blätter von verschiedenen Bäumen, von Gras etc. mit 100 ccm W. u. 20 ccm HCl mehrere Stunden stehen gelassen, dann filtriert, mit $BaCl_2$ gefällt und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. Auf zwei Grundlagen muß die Ansicht basiert sein, ob eine Schädigung stattgefunden hat. 1. Der Prozentgehalt an gefundenem SO_3 muß beträchtlich über dem der in reiner Atmosphäre gewachsenen Pflanze liegen. 2. Das Blatt oder der sonstige Pflanzenteil muß bei der Befeuchtung der Oberfläche mit W. eine saure Rk. mit gutem Lackmuspapier zeigen. Phenolphthalein ist für diesen Zweck vollständig unbrauchbar, da auch normale Salze des Ammoniums und anderer Basen damit reagieren. — Aus ihren Beobachtungen ziehen die Vff. den Schluß, daß die Luft sogar von viel Kohlen konsumierenden Städten nur

unter außergewöhnlichen Umständen sauer ist und selbst dann innerhalb enger Grenzen (z. B. bei Verbrennung von hochschwefelhaltiger Kohle mit 5—6% S). Auch in diesen Fällen ist die Wrkg. nur lokal und wenn sich die S. durch die umgebende Luft zerstreut hatte, konnte keine Aciditäit mehr nachgewiesen werden. (The Analyst **39**. 203—10. Mai. 1/4.].) BLOCH.

Th. Pfeiffer und **E. Blanck**, *Beitrag zur Wirkung des Schwefels auf die Pflanzenproduktion, sowie zur Anpassung der Ergebnisse von Feldversuchen an das Gaußsche Fehlerwahrscheinlichkeitsgesetz.* Der Schwefel hat auf dem Versuchsfeld der Vff. weder eine Vermehrung der Pflanzenproduktion (Hafer), noch eine bessere Ausnutzung des Stickstoffkapitals im Boden verursacht. Es ist dabei vielmehr umgekehrt in beiden Richtungen eine Schädigung zu verzeichnen gewesen, die aber durchschnittlich eine sehr geringe Höhe erreicht u. von der einfachen wahrscheinlichen Schwankung gar nicht oder nur wenig überschritten wird, so daß ihr keinerlei Bedeutung zugeschrieben werden kann. Die von anderer Seite veröffentlichten, außerordentlich günstigen Erfolge einer Schwefeldüngung entbehren durchweg infolge des Fehlens von Parallelverss., bezw. des Mangels der Berechnung der wahrscheinlichen Schwankungen der erforderlichen näheren Unterlagen und sind daher vorläufig mit großer Vorsicht zu verwerten. Dabei wollen die Vff. nicht bestreiten, daß der Schwefel unter Umständen, namentlich bei der Bekämpfung von Pilzkrankheiten, gewisse Vorteile zu bieten vermag. — Die Vff. bringen auch neues Beweismaterial dafür vor, daß die Ergebnisse von Feldverss. sich dem GAUSZschen Fehlerwahrscheinlichkeitsgesetz in befriedigender Weise anpassen. (Landw. Vers.-Stat. **83**. 359—84. 26/2. 1914. [Okt. 1913.] Breslau.) BLOCH.

Th. Pfeiffer und **E. Blanck**, *Das Verhalten des Hafers und der Lupinen verschiedenen Phosphorsäurequellen gegenüber.* Das ll. $CaHPO_4$ wird vom Hafer weit besser als von den Lupinen verwertet; ähnlich verhalten sich nach SCHULZE Superphosphat u. Thomasmehl. — Die vom Hafer verhältnismäßig hoch ausnutzbaren Phosphorite bieten den Lupinen eine annähernd gleich gute Phosphorsäurequelle. — Der dritte benutzte Phosphorit und die im Obersande vorhandenen Phosphorsäureverbb. sind für die Lupinen leichter zugänglich als für den Hafer, und ebenso nach SCHULZE unentleimtes und entleimtes Knochenmehl. — Der Wasserverbrauch des Hafers ist ein höherer als derjenige der Lupinen, und der zugunsten der letzteren sprechende Unterschied in der erwähnten Ausnutzung gewisser Phosphate kann daher nicht aus einer etwaigen stärkeren Beteiligung des W. an dem Lösungsprozeß erklärt werden. — Eine gewisse Abneigung der Lupinen für leichter l. Phosphate, ihre Vorliebe für die schwerer zugänglichen Verbb. spricht für eine Mitwirkung organischer SS. im Wurzelsaft am Lösungsvorgange. — Die Lupinen haben die Phosphorsäurequellen bei Vermeidung einer Beigabe von NH_4NO_3 sogar etwas besser ausgenutzt, so daß die genannte Stickstoffverb. bei dieser Pflanzenart nicht lösend gewirkt hat. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß Ammoniumnitrat bei Cerealien in anderer Weise zur Geltung kommt, so muß der Unterschied im Aufschließungsvermögen von Phosphaten beim Hafer und bei den Lupinen als ein noch schärferer bezeichnet werden. (Landw. Vers.-Stat. **84**. 93—118. 14/4. Breslau.) BLOCH.

E. Haselhoff, *Versuche mit Stickstoffdüngern.* Die Verss. bezweckten die Feststellung des Düngewertes von Kalkstickstoff, Stickstoffkalk, Harnstoff und Harnstoffpräparaten, ferner von Kalksalpeter, Schlösingsalpeter, Natriumnitrat, BURKHEISERschem Salz und Galalith im Vergleich mit Chilesalpeter u. schwefelsaurem Ammonium, und zwar insbesondere auch hinsichtlich der Zeit der Anwendung und

der Art der Unterbringung. Sie hatten die folgenden Ergebnisse: Im Durchschnitt aller Verss. kann die Wrkg. des N in *Ammoniumsulfat* derjenigen des Salpeter-N gleichgesetzt werden. Auf Lehmboden ist die Wrkg. besser wie auf Sandboden. Die Anwendung im Herbst ist vorteilhafter wie die Frühjahrsanwendung. — *Kalk- oder Norgesalpeter* hat bei Halmfrüchten teils dieselben, teils etwas geringere Erträge gegeben wie Chilesalpeter. Auf Sandboden ist diese Wrkg. günstiger wie auf Lehmboden. Im allgemeinen wird man die Wrkg. der beiden Dünger gleichstellen können. Bei Möhren hat Kalksalpeter teils besser, teils nicht ganz so gut wie Chilesalpeter gewirkt; durch Zusatz von Kochsalz ist der Ertrag etwas gesteigert worden. — *Schlösingsalpeter*, der sich von dem Kalksalpeter durch den Gehalt an freiem Kalk unterscheidet, hat sich bei Sommerweizen und Sommergerste als dem Chilesalpeter gleichwirkend erwiesen. Die Anwendung dieses Düngers hat bei Weizen als Kopfdünger keinerlei nachteilige Wrkg. gezeigt. — *Kalisalpeter*, ein aus Kalksalpeter hergestellter Dünger, hat bei Sommergerste wie Chilesalpeter gewirkt. — *Ammoniumnitrat* wirkte zum Teil besser, im Durchschnitt aber ebensogut wie Chilesalpeter. — *Natriumnitrit* hat allgemein den mit Chilesalpeter erzielten Ertrag nicht gebracht; bei der Anwendung im Frühjahr ist der Ernteausfall stärker wie bei der Anwendung im Herbst. Es ist noch besonders auf die Beeinträchtigung der Keimung der Samen durch Natriumnitrit hinzuweisen; die bisher im Kalksalpeter beobachtete Menge an Nitrit ist aber so gering, daß der Düngewert des Kalksalpeters dadurch nicht herabgesetzt wird. — *Kalkstickstoff* hat auf Gerste bei der Anwendung im Herbst besonders nach tiefem Unterbringen im Boden sehr günstig und besser wie Chilesalpeter gewirkt. Im Frühjahr ist die Wrkg. des Kalkstickstoffs besonders bei flachem Unterbringen des Düngers zum Teil erheblich geringer wie diejenige des Chilesalpeters. Jedoch zeigte sich hier ebenso wie nach dem im Herbst angewendeten Kalkstickstoff eine nachteilige Wrkg. auf die Keimung. Bei Hafer sind die Ertragsunterschiede nach Kalkstickstoff- und Chilesalpeterdüngung nicht so erheblich; auf Sandboden sind sie größer; bei Berücksichtigung der Nachfrüchte tritt allerdings allgemein die geringere Wrkg. des Kalkstickstoffs hervor. — *Stickstoffkalk* wirkte im großen und ganzen wie Kalkstickstoff, zum Teil etwas geringer. — *Harnstoff* steht in der Wrkg. dem Chilesalpeter nicht nach; er ist sogar zum Teil letzterem überlegen gewesen. Auf Lehmboden ist die Wrkg. etwas günstiger wie auf Sandboden. — *Salpetersaurer Harnstoff* und *salpetersaures Guanidin* wirkten wie Harnstoff. Der mit Guanidin erzielte Erfolg ist nur sehr gering. — *Burkheisers Salz*, welches zu rund $^1/_3$ aus Ammoniumsulfit, zu $^2/_3$ aus Ammoniumsulfat besteht, bleibt bei den Verss. mit Buchweizen und Senf etwas hinter Ammoniumsulfat zurück, wirkte aber in einem anderen Vers. mit Gerste besser wie Chilesalpeter. — *Galalith* hat besonders auf Lehmboden eine gute Wrkg. gezeigt und steht hier dem Chilesalpeter kaum nach. Auf Sandboden geht der Ertrag nach Galalithdüngung zurück, besonders nach Anwendung dieses Düngers in der gröberen Form.

Der prozentische N-Gehalt der Ernteprodd. nimmt nach N-Düngung allgemein zu.

In der Ausnutzung des *Ammoniumsulfat-N* ergeben sich im Vergleich zu derjenigen des Salpeter-N ähnliche Beziehungen, wie bei der Wrkg. dieser beiden N-Formen auf den Ertrag festgestellt worden sind. Die Ausnutzung des Ammoniak-N ist bei der Anwendung des Düngers im Herbst und nach tiefem Unterbringen günstiger wie diejenige des N im Chilesalpeter oder dieser gleich. Bei der Anwendung im Frühjahr und flachem Unterbringen tritt sie dagegen zurück. Auf Lehmboden wird der N des Ammoniumsulfats besser, auf Sandboden nicht so gut ausgenutzt. In letzterer Hinsicht besteht bei Anwendung des Ammoniumsulfats als Kopfdünger zu Gerste das umgekehrte Verhältnis; auf beiden Böden ist

ein Ausfall gegenüber dem Chilesalpeter-N vorhanden, und zwar ist dieser auf Lehmboden recht erheblich. — Die Ausnutzung des N im *Kalksalpeter* bleibt im Durchschnitt etwas hinter derjenigen des N im Chilesalpeter zurück; sie ist im Sandboden günstiger wie im Lehmboden. — *Schlösingsalpeter* steht darin dem Chilesalpeter sehr nahe, *Kalisalpeter* etwas mehr zurück. Der N im *Ammoniumnitrat* wird ebenfalls etwas geringer wie der Chilesalpeter-N ausgenutzt. — *Natriumnitrit* erreicht in der Ausnutzung des N Chilesalpeter bei weitem nicht; besonders tritt sie bei der Anwendung des Düngers im Frühjahr zurück. — Die Ausnutzung des N im *Kalkstickstoff* ist bei der Anwendung dieses Düngers im Herbst u. nach tiefem Unterbringen günstiger wie bei Chilesalpeter. Dagegen bleibt Kalkstickstoff in dieser Hinsicht bei oberflächlichem Unterbringen im Herbst u. bei der Anwendung im Frühjahr, einerlei ob er flach oder tief untergebracht wird, hinter Chilesalpeter zurück. Auf Lehmboden ist die Ausnutzung des N im Kalkstickstoff besser wie auf Sandboden. — *Stickstoffkalk* verhält sich auch hier wie Kalkstickstoff. Besonders nach oberflächlichem Unterbringen des Düngers ist hierbei ein großer Ausfall gegenüber Chilesalpeter zu konstatieren. — Der N im *Harnstoff* wird besser ausgenutzt, wenn der Dünger mit dem Boden vermischt wird, als bei Verwendung desselben als Kopfdünger. Hinsichtlich des Grades der N-Ausnutzung ergeben sich nicht unerhebliche Abweichungen; zum Teil ist diese weit geringer wie diejenige des Salpeter-N; sie steht derjenigen des Ammoniak-N näher. Der N im *salpetersauren Harnstoff* u. im *salpetersauren Guanidin* wird ähnlich wie der Harnstoff-N ausgenutzt. Der N des Guanidins ist nur in sehr geringem Grade verwertet worden. — Die Ausnutzung des N im *Burkheiserschen Salz* ist sowohl gegenüber der des N im Ammoniumsulfat durch Buchweizen und Senf, wie auch durch Gerste gegenüber derjenigen des Salpeter-N geringer gewesen. — Der N im *Galalith* ist durch die Versuchspflanzen nicht so gut verwertet worden wie der Salpeter-N. Besonders günstig ist die Ausnutzung des N im Galalith durch die Nachfrüchte. (Landw. Vers.-Stat. **84.** 1—56. 14/4. Landw. Vers.-Stat. Harleshausen, Kreis Cassel.) BLOCH.

E. Blanck, *Die Milcheiweißstoffe als Stickstoffdünger.* Es ist versucht worden, die bei der Herst. von *Galalith* (vgl. SIEGFELD, Ztschr. f. angew. Ch. **17.** 1816; C. **1905.** I. 51) entstehenden Abfälle als Düngemittel zu verwerten. Vf. bespricht einige Gefäßverss., die HASELHOFF (Landw. Vers.-Stat. **84.** 5) anstellte, und die einen Einblick in das Wesen der N-Düngung des Galaliths gestatten. Das Ergebnis dieser Verss. ist, daß dem Galalith eine Wrkg. nicht unähnlich der des Chilisalpeters u. des $(NH_4)_2SO_4$ zukommt, und daß er eine günstige Wrkg. auf das Pflanzenwachstum ausübt. Wie weit eine praktische Verwertung des Galaliths für Düngezwecke in Frage kommen kann, wird durch diese Ergebnisse jedoch nicht berührt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **43.** 281—85. 1/6. Hameln. Milchw. Inst.) RÜHLE.

Zuntz, *Neuere Forschungen betreffend die Verfütterung zuckerhaltiger Nährmittel.* (Vortrag im Kursus für Fabrikleiter im Inst. für Zuckerindustrie zu Berlin am 26/2. 1914.) Vf. bespricht Fütterungsverss., die zum Zwecke des Studiums des Verhaltens zuckerhaltiger Nährmittel (Melasse u. Zuckerschnitzel) bei der Verdauung mit Pferden u. Schweinen und mit Wiederkäuern angestellt wurden. Die Verss., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, lassen unter Zusammenfassung eigener Ergebnisse und des in der Literatur niedergelegten Materiales folgende Regeln ableiten: 1. Die Melasse hat wie alle Kohlenhydrate bei Pferden und Schweinen einen etwas höheren Nährwert als bei Wiederkäuern, gibt aber auch bei diesen noch eine sehr günstige Ausnutzung. — 2. Um die Stärke der Gärung der zuckerhaltigen Melasse im Pansen hintanzuhalten, empfiehlt

es sich, diese möglichst in einer einzigen Tagesportion, zeitlich getrennt von dem Rauhfutter und den eiweißhaltigen Kraftfuttermitteln zu verabreichen. — 3. Die organischen SS. des Futters haben einen ihrer Verbrennungswärme entsprechenden Nährwert. Die Einschränkung der Pansengärung durch SS. u. eingesäuerte Futterstoffe, die bei ausgehebertem Panseninhalt sehr deutlich zu verfolgen ist, konnte bei Tierverss. bisher nicht nachgewiesen werden; wahrscheinlich wird ihr durch verstärkte Speichelabsonderung entgegengewirkt.

Die Zuckerschnitzel gewähren eine besonders zweckmäßige Art der Verwendung der Abfallprodd. der Rübenzuckerindustrie für die Fütterung. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1914**. 485—98. Juni.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Nicholson, *Über die Atomgewichte der Elemente der Nebelflecken.* Die Beobachtungen von BOURGET, FABRY u. BUISSON (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1017; C. **1914**. I. 2202) geben dem Vf. Veranlassung, auf eine von ihm früher (vgl. Monthly Notices of the Royal Astronom. Soc. London Nov. 1911) entwickelte Theorie hinzuweisen, deren Forderungen mit den Resultaten obengenannter Forscher übereinstimmen. Vf. hat gezeigt, daß die Linien der Spektren der Nebel sich durch dynamische Schwingungen der Atome einer Anzahl von „einfachen Elementen" erklären lassen. Diese Elemente lassen sich darstellen durch je einen „Elektrizitätsnodul", der von einem Ring von Elektronen umgeben ist. Ist $-e$ die Elektrizitätsmenge, die ein Elektron trägt, so kann der Nodul die Mengen $+e$, $+2e$, $+3e$ . . . tragen; er ist nach RUTHERFORD die alleinige Quelle des At.-Gew. Vf. hat als *Nebulium* das Element bezeichnet, das sich aus einem Nodul $+4e$ u. einem Ring von 4 Elektronen zusammensetzt. Als At.-Gew. des Nebuliums berechnet Vf. den Wert 1,31. Für die Elemente *Protowasserstoff* (Nodul $+e$), *Protofluor* u. *Archonium* (Nodul $+6e$) werden die At.-Geww. 0,0818, ca. 2 u. 2,945 berechnet. Im ganzen sind neun „einfache Elemente" möglich. Das von BOURGET, FABRY u. BUISSON studierte Element, dem die Linie λ 3729 und einige andere zukommen, ist wahrscheinlich identisch mit dem Archonium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1322 bis 1323. [11/5.*].) BUGGE.

W. H. Waggaman, *Die Phosphatlager der Vereinigten Staaten.* Eine Besprechung der nordamerikanischen Verhältnisse nebst Berechnungen der Ergiebigkeit der Phosphatlager. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 464—65. Juni. [20/3.] Washington. Bureau of Soils.) GRIMME.

Alfred M. Peter, *Mitteilung über ein Schwarzbandeisenerz aus den Stearns Company-Kohlenminen und über das Kalkmagnesiaverhältnis in Carbonaterzen Kentuckys.* Das dunkelbraune Eisenerz war horizontal mit Kohleneinschlüssen schwarz gebändert und brach parallel der Bänderung. D.^{18} des lufttrocknen Erzes 3,268. Die Analyse ergab:

Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	S	SiO_2	Organ. Subst.	CO_2
0,85	51,77	0,60	0,51	1,94	3,57	0,08	Spuren	1,17	2,77	36,69

Durch CS_2 läßt sich eine braune, bituminöse M. extrahieren. Das Erz stellt also ein reines Eisenerz dar, welches merkliche Mengen Mn, Ca und Mg enthält. Das Verhältnis $MnCO_3 : CaCO_3 : MgCO_3$ ist 1 : 2,94 : 7,81 oder rund 1 : 3 : 8, das Verhältnis $CaCO_3 : MgCO_3$ 1 : 2,66. Die Unters. von 71 Eisenerzen aus Kentucky ergab, daß in allen der Mg-Gehalt den Ca-Gehalt überwiegt, und zwar beträgt er

im Mittel 1 : 2,55 bis 2,66. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 479—80. Juni. [11/2.*] Lexington. Landw. Vers.-Stat. für Kentucky.) GRIMME.

Tetsu Katayama, *Die Untersuchung des Rohpetroleums von Bioritsu, Formosa.* Das Rohpetroleum von Bioritsu bildet ein bewegliches, klares, bräunliches Öl, $D.^{15}$ 0,831. Bei der fraktionierten Dest. ging der Hauptanteil (ca. 50%) zwischen 100 und 175° über. Der bei 300° noch nicht übergegangene Anteil (13,2%) ist bei Zimmertemp. fest. Die Kerosinfraktion (150—275°) ergab nach üblicher Reinigung beim Verbrennen eine stark rußende Flamme. N- und S-Verbb. waren nicht nachweisbar. Eine Entfernung des rußenden Anteiles durch Dest. war nicht möglich. Durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid ließ sich das Öl in zwei Fraktionen teilen, wobei der unl. Anteil (D. 0,804) mit leuchtender Flamme brennt, während der l. Anteil (D. 0,864) der Träger des Rußens ist. Die Best. der Jodzahl (0,76) ergab, daß das Rußen nicht durch ungesättigte Verbb. bedingt ist, dagegen enthielt die rußende Fraktion bedeutend mehr nitrierbare Bestandteile als die nichtrußende. Die nähere Unters. ergab das Vorhandensein von Anilin und dessen Homologen. Pikrinsäurezusatz bewirkte einen gelben, krystallinischen Nd. Raffination der Kerosinfraktion mit konz. H_2SO_4 (D. 1,84) ergab ein stark leuchtendes Öl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 469—71. Juni. [1/4.] Taiwan-Sōtoku-Fu Kenkyojo, Formosa. Institute of Science.) GRIMME.

Analytische Chemie.

J. P. Wibaut, *Eine Modifikation der Jägerschen Methode zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan.* Durch Vermischen des CuO mit *Cerdioxyd* läßt sich die fraktionierte *Verbrennung von H und CH_4* sehr beschleunigen. (Chemisch Weekblad 11. 498—500. 6/6. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

N. P. Marasujew, *Über die Bestimmung des Durchsichtigkeitsgrades von Trink- und Gebrauchswässern.* Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung einen schnell u. leicht selbst herstellbaren App., der auch bei verminderter Lichtzufuhr gleiche Ergebnisse liefert, durch das subjektive Sehvermögen des Beobachters nicht zu erheblichen Fehlern führt und einen Vergleichstest verwendet. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 27. 798—800. 1/6. [16/2.] St. Petersburg. Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

P. Bohrisch, *Über $^1/_{10}$-normale Natriumthiosulfatlösung.* Entgegen der ziemlich verbreiteten Ansicht, daß die $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlsg. nur kurze Zeit haltbar ist, hält sich diese Normallsg. längere Zeit tadellos, wenn sie in richtiger Weise hergestellt u. zweckmäßig aufbewahrt wird. Das zur Darst. verwendete W. muß möglichst frisch destilliert sein, andernfalls gut ausgekocht werden. Die Aufbewahrung geschieht am besten in vollständig gefüllten Flaschen, wobei es gleichgültig ist, ob diese in kühlen Räumen oder bei Zimmertemp. aufbewahrt werden. Ebenso ist Lichtschutz bei völlig gefüllten Flaschen unnötig. In vollen Flaschen hält sich die Thiosulfatlsg. mindestens 1 Jahr unverändert. Auch in nicht vollständig gefüllten, öfters zwecks Entnahme von Lsg. gelüfteten braunen Flaschen hält sich die Thiosulfatlsg. über ein halbes Jahr, ohne daß sich der Titer ändert, während sie sich in weißen, nicht völlig gefüllten Flaschen sehr bald unter Abscheidung von Schwefel zers. (Pharmaz. Ztg. 59. 360—62. 6/5. Dresden.) BLOCH.

M. Kochmann, *Über eine Vereinfachung des Mikro-Kjeldahl nach J. Bang und den N-Gehalt des Kammerwassers des Kaninchen- und Hundeauges.* Vf. modifiziert

das BANGsche Verf. zur Mikrobest. des N (Biochem. Ztschr. **51.** 193; C. **1913.** II. 178) in einigen Punkten. Um ein Überspritzen der KOH bei der Dest. zu vermeiden, verwendet er als Dest.-Aufsatz ein 40 cm langes, nur 3 mm weites Hartglasrohr und stellt dabei den Kjeldahlkolben schräg; der von BANG empfohlene Glaswollebausch wird dadurch unnötig. Die Titration der vorgelegten $^1/_{100}$-n. HCl wird statt nach BANG auf jodometrischem Wege, bequemer mit $^1/_{100}$-n. NaOH ausgeführt, unter Benutzung von 0,05 ccm Cochenilletinktur, deren Säuretiter vorher zu bestimmen und in Rechnung zu setzen ist. In 2 Probeanalysen mit 0,142, bezw. 0,710 mg N wurden Werte erzielt, die 3,6—3,8% unter den berechneten blieben.

Die Best. des *N im Kammerwasser des Kaninchenauges* ergibt mit Hilfe dieser Methode einen durchschnittlichen N-Gehalt von 50,6 mg N in 100 ccm der Fl. In den Augen eines Hundes wurden 43,93—44,09 mg N pro 100 ccm Kammerwasser gefunden. (Biochem. Ztschr. **63.** 479—82. 6/6. [27/4] Greifswald. Pharmak. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Paul Rudnick, W. B. Derby und **W. L. Latshaw**, *Ein Vergleich von neutraler Ammoniumcitratlösung mit Natriumcitratlösung und $^1/_{10}$-normaler Citronensäurelösung.* Vergleichende *Beststs. von P_2O_5* mit neutraler NH_4-Citratlsg. und Na-Citratlsg. ergaben, daß erstere viel besser übereinstimmende Resultate liefert als letztere, so daß sich die Verwendung von Na-Citrat zur Best. von P_2O_5 nicht empfiehlt. Dagegen erhält man bei Anwendung von $^1/_{10}$-n. Citronensäurelsg. sehr gute Resultate, wobei noch die Vorteile ins Gewicht fallen, daß die $^1/_{10}$-n. Säure viel leichter hergestellt und eingestellt werden kann als die NH_4-Citratlsg., außerdem kann der Auszug mit h. W. umgangen werden, wodurch die Best. bedeutend verkürzt wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 486—87. Juni. [6/4.*] Chicago. Union Stock Yards. Chem. Lab. von ARMOUR & Co.) GRIMME.

J. R. Cain, *Die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Eisen nach der Bariumcarbonatmethode.* An der Hand einer Figur wird ein *praktischer Filtrationsapp.* beschrieben, außerdem macht Vf. auf einige Kunstgriffe in der Methodik aufmerksam. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 465—68. Juni. [6/4.*] Washington. Bureau of Standards.) GRIMME.

F. Mach und **P. Lederle**, *Kupfervitriole des Handels, nebst Beiträgen zur Bestimmung des Kupfers in ihnen.* Zusammensetzung von Kupfervitriolen, die als Pflanzenschutzmittel verwendet werden. Es wurden 5 Sorten von zur Herst. von Kupferkalkbrühe verwendeten Vitriolen untersucht, von denen einige besonders rasche Löslichkeit zeigen sollten. Die Unters. ergab jedoch keine Unterschiede, welche eine verschiedene Beurteilung in bezug auf praktische Brauchbarkeit rechtfertigen. Auch in der chemischen Zus. zeigten sie nur unbedeutende Unterschiede ($CuSO_4 + 5H_2O$ 99,31—99,98%, $FeSO_4 + 5H_2O$ 0,13—0,64%, nicht gebundene H_2SO_4 0,31—0,77%, nicht gebundenes W. 0,12—0,25%). Die Vitriole entsprechen vollauf den Anforderungen, welche an ein technisch reines Erzeugnis gestellt werden. Bei allen Proben beträgt die Summe der bestimmten Bestandteile etwas mehr als 100%. Möglicherweise hat das benutzte elektrolytische Verf. zu Werten geführt, welche um einen geringen Betrag zu hoch sind. — Eine äußerlich sich nicht von einem n. Kupfervitriol unterscheidende Probe, welche aus sehr großen Krystallen bestand, stellte sich als isomorphe Mischung von Kupfersulfat mit 1,2% Mangansulfat, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, heraus. Für gemahlene Kupfervitriole, die nicht selten recht minderwertig sind, ist die beliebteste Beimischung Eisenvitriol (12 und 15%). In einem gemahlenen, ziemlich feuchten Kupfervitriol von lebhaft grüner Farbe ließen sich neben Eisen und Chlor Magnesiumsalze nachweisen

(95,29% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 1,73% $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 1,21% $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,39% $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ und 0,49% H_2SO_4).

Bestimmung des Kupfergehaltes in Kupfervitriolen nach R. WINDISCH (Ztschr. f. anal. Ch. **52**. 1; C. **1913**. I. 329) und nach RHEAD-MOSER (Proceedings Chem. Soc. **22**. 244; Journ. Chem. Soc. London **89**. 1491; C. **1906**. II. 1662 und Chem.-Ztg. **36**. 1126; C. **1912**. II. 1578). Diese beiden Verff. wurden geprüft. Das Verf. von WINDISCH mit Na-Hypophosphit lieferte niedrigere Werte als sie bei der elektrolytischen Best. gefunden wurden. Es dürfte, falls es nicht noch verbessert wird, wohl nur dann geeignet sein, wenn ein rasches Arbeiten notwendig ist. — Das Verf. von RHEAD-MOSER (Titration mit Titantrichlorid) ist bei Kupfervitriolen rasch und einfach auszuführen und liefert sehr brauchbare Werte, wenn unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln gearbeitet wird. Die von den Vff. gegebene Vorschrift ist die folgende: Man löst 10 g Kupfervitriol in rund 200 ccm h. W., macht schwach ammoniakalisch, oxydiert durch Zusatz von rund 5 ccm 2%ig. H_2O_2 (für Vitriole mit 2% Eisenvitriol völlig ausreichend) etwa vorhandenes Oxydulsalz, hält die Lsg. 2 Min. im Sieden und filtriert das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat ab. Den ausgewaschenen Nd. löst man in etwas h. HCl, fällt nochmals mit Ammoniak und vereinigt Filtrat und Waschwasser von diesem Nd. mit denen des ersten. Die eisenfreie Lsg. (Kupfervitriole, die nur Spuren von Eisen enthalten, bedürfen dieser Reinigung nicht), die nun mit HCl schwach angesäuert wird, wird auf 1000 ccm aufgefüllt. Hiervon kocht man 25 ccm (= 0,25 g Substanz) mit 10—20 ccm HCl (D. 1,125) auf, erhält 1 Min. im Kochen u. verschließt sofort mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch den zwei bis zur Mitte des Kolbens reichende Glasröhren gehen, von denen die eine mit einem CO_2-Entwickler verbunden ist. Man leitet einen kräftigen CO_2-Strom durch das Kölbchen und kühlt unter vorsichtigem Umschwenken unter der Wasserleitung rasch ab. Man entfernt hierauf den Gummistopfen, setzt 5 ccm einer 10%ig. Rhodankaliumlsg. und 0,10 ccm (2 Tropfen) einer $^1/_{10}$-n. Eisenchloridlsg. zu, leitet durch ein U-förmig gebogenes Glasröhrchen, das in den Kolbenhals eingeführt wird, CO_2 ein u. titriert mit der Titantrichloridlsg. bis zum Farbenumschlag von Rotbraun in Milchweiß. Ein Nachspülen der Kolbenwandung mit ausgekochter HCl ist bei einiger Vorsicht überflüssig. — *Zur Titerstellung der Titantrichloridlsg.* verd. man das käufliche 15%ig. $TiCl_3$ mit ausgekochtem W. auf eine ungefähr $^1/_{10}$-n. Lsg. (eventuell nach kurzem Kochen mit dem gleichen Volumen konz. HCl zur Vertreibung von H_2S-Spuren nach BECKURTS) und stellt die Lsg. auf eine Kupfersulfatlsg. ein, deren Gehalt durch eine elektrolytische Kupferbest. kontrolliert wird. — Die verd. Titantrichloridlsg. ist sehr unbeständig; selbst wenn sie in einer braunen Flasche unter H-Atmosphäre aufbewahrt wird, nimmt ihr Titer in 24 Stdn. bedeutend ab. Die Vff. benutzten eine Zu- und Abflußbürette mit hochstehender Vorratsflasche, welche mit einem CO_2- oder H-entwickelnden KIPPschen App. in Verb. standen. Die Rohrverbb. werden ganz aus Glas hergestellt. Mit Hilfe dieser Apparatur gelingt es, den Titer längere Zeit praktisch konstant zu halten. Doch muß er von Zeit zu Zeit kontrolliert werden. Die Temp. muß bei der Titration unter 30° liegen, da sonst Oxydationsvorgänge eintreten. Bei der Titration muß die Luft durch ein indifferentes Gas (CO_2) abgehalten werden. (Landw. Vers.-Stat. **84**. 129—43. 14/4. Gr. Landw. Vers.-Anstalt Augustenberg i. Baden.) BLOCH.

George K. Burgess und **P. D. Sale**, *Eine thermoelektrische Methode zur Bestimmung der Reinheit von Platingeräten.* Die Methode der Vff. beruht auf der Beobachtung, daß die Verunreinigungen des Pt bei längerem Erhitzen auf Tempp. über 1000° sich allmählich verflüchtigen. Hierdurch erleidet dann das *Verhältnis von elektrischem Widerstand zu Temp.* eine Veränderung, woraus sich wiederum

der Grad der Verunreinigung berechnen läßt. Eine praktische Versuchsanordnung wird an der Hand eines Bildes beschrieben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 452—54. Juni. [6/4.*] Washington. Bureau of Standards.) GRIMME.

J. P. Mitchell, *Die Bestimmung des Staubfalles in der Nähe von Zementwerken.* Die wichtigsten Methoden werden nach der Literatur beschrieben. Nach Verss. des Vfs. erfüllen sie alle nicht ihren Zweck, entweder sind die erhaltenen Resultate ungenau, oder die Methode ist zu umständlich. Zur *Best. des Gesamtstaubfalles* benutzt Vf. mit Vaseline bestrichene Glasplatten, die an geeigneten Orten niedergelegt werden. Nach einer bestimmten Zeit wird der Vaselineüberzug mit Gasolin gel., der zurückbleibende Staub auf einem Filter gesammelt u. gewogen. Der so bestimmte Gesamtstaub setzt sich zusammen aus dem normalen u. dem *Zementstaub.* Zur Best. des letzteren ist es nötig, an Kontrollstationen, die durch die Windrichtung vor Zementstaub sicher sind, den Staubfall zu bestimmen und den Ca-Gehalt des Staubes festzustellen. Andererseits bestimmt man den Ca-Gehalt des Gesamtstaubes. Da Zement in der Hauptsache aus Ca-Verbb. besteht, läßt sich aus der Differenz beider Beststs. mit einiger Genauigkeit der Zementgehalt des Staubes berechnen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 454—59. Juni. [18/3.] California. Dept. of Chemistry der STANFORD-Univ.) GRIMME.

Edward B. Holland, *Die Bestimmung der Acetylzahl in Ölen, Fetten etc.* Vf. führt die Best. wie folgt aus: 5 g Fett und 10 g Essigsäureanhydrid werden in einem 300 ccm Erlenmeyer 1—1½ Stdn. unter Rückfluß im lebhaft sd. Wasserbade erhitzt, darauf Zugeben von so viel weißem Ceresin, daß beim Abkühlen eine feste M. entsteht. Der Ceresinzusatz richtet sich nach der Natur des Fettes, er beträgt bei Butter ca. 0,4—0,5 g, bei Ölen etwas mehr, bei festen Fetten etwas weniger. Zugeben von 150 ccm sd. W. unter kräftigem Umrühren, in k. W. abkühlen, Fl. abgießen, abermals mit h. W. ausziehen, bis das Filtrat nur noch eben sauer ist, Fettkuchen mit 50 ccm alkoh. KOH + 50 ccm A. unter Rückfluß 1 Stde. kochen. Abkühlen auf 60° u. titrieren mit ½-n. HCl (Indicator 1 ccm Alkaliblaulsg.). Alkoh. Fl. kurze Zeit kochen u. event. nochmals titrieren. Blinder Vers. mit der gleichen Menge Ceresin. Verbrauchtes KOH in mg, berechnet auf 1 g Fett = *Acetylverseifungszahl*, Differenz zwischen VZ. u. Acetylverseifungszahl = *Acetylzahl.* Aus der Acetylzahl lassen sich die *Mengen der Hydroxylgruppen* u. der *Hydroxylverbb.* berechnen. Ist c = Acetylzahl, m = Mol.-Gew., d = Hydroxylgruppen, so ist die Menge der Hydroxylverbb. $H = \frac{c\,m}{56\,108\,d}$, das Mol.-Gew. der Hydroxylverbb. berechnet sich nach der Formel $m = \frac{42{,}016\,d\,w}{i}$, wobei w = Gewicht des angewandten Fettes, i = Gewicht des acetylierten Fettes u. d = Menge der Hydroxylgruppen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 482—86. Juni. [13/1.] Amherst. Landw. Vers.-Station f. Massachusetts.) GRIMME.

Charles Moureu und **Georges Mignonac**, *Über die Diagnose der primären, sekundären und tertiären Basen.* (Vgl. S. 134.) Nach L. MEUNIER reagiert C_2H_5MgBr mit Anilin und Methylanilin unter Ersatz eines an N gebundenen H-Atomes gegen MgJ u. gleichzeitiger Entw. von Äthan, während Dimethylanilin unter den gleichen Bedingungen keine Gasentw. hervorruft. Diese Rk. ist, wie Vff. an einer großen Zahl von N-Verbb. aus verschiedenen Körperklassen festgestellt haben, allgemein anwendbar und ermöglicht die Unterscheidung des primären und sekundären N vom tertiären. In einen 100 ccm-Kolben bringt man die 1 g Mg entsprechende Menge von C_2H_5MgBr, gel. in 30 ccm Ä., verschließt den Kolben mit einem zwei-

fach durchbohrten Stopfen, welcher einen kleinen Tropftrichter und ein mit einem Kühler in Verb. stehendes Gasableitungsrohr trägt, und hängt ihn in ein ca. 43° h. Wasserbad. An das obere Ende des Kühlers schließt sich ein Ableitungsrohr an, welches zu einer mit W. gefüllten graduierten Meßröhre führt. Sobald sich keine Gasblasen (durch den Ätherdampf verdrängte Luft) mehr entwickeln, bedeckt man die Gasableitungsröhre mit der mit W. gefüllten Meßröhre, gibt in den Tropftrichter $^1/_{200}$—$^1/_{40}$ g-Mol. der (in dem dreifachen Vol. Ä. gel.) N-Substanz u. läßt diese Lsg. nach u. nach in den Kolben eintreten. Bei primären und sekundären Basen beginnt sofort eine lebhafte Entw. von Äthan, und zwar je 1 Mol. für jedes N-Atom. Bei den tertiären Basen ist die Gasentwicklung gleich Null oder beträgt pro $^1/_{50}$ g-Mol. nur einige ccm. Einige tertiäre Basen, wie Pyridin und Spartein, werden von der Organomagnesiumverb. unter Wärmeentw. zu festen Additionsverbb. gebunden. Diese Wärmeentw. verursacht ein heftiges Sieden des Ä., wodurch bis zu 30 ccm Luft (aber kein Äthan) aus dem Kolben verdrängt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1624—31. [8/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Quagliariello und E. d'Agostino, *Über den Zustand der Kohlensäure im Blute. I. Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Kohlensäure.* Die Methode der Vff. deckt sich bis auf einige kleine Änderungen vollständig mit der VESTERBERGs (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. 551; C. **1910**. I. 1385). Der im Original abgebildete App. gestattet ein Arbeiten bei $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ Atm. Druck, wodurch ein quantitatives Austreiben der CO_2 gewährleistet wird. Betreffs Einzelheiten s. Original. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 844—50. 17/5. Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Edwin Dowzard, *Die Bestimmung von Campher in Tabletten und Pillen.* Vf. destilliert in einem im Original an der Hand eines Bildes näher beschriebenen App. das Untersuchungsobjekt mit Wasserdampf u. schüttelt das Destillat mit Bzl. aus. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 489—90. Juni. [9/3.] Detroit, Michigan. Analyt. Abt. von PARKE, DAVIS u. Co.) GRIMME.

Vl. Stanek, *Eine Modifikation der Clergetschen Methode zur Bestimmung des Zuckers in Melassen.* (Vgl. Vf., Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38**. 289; C. **1914**. I. 1704.) Die bei diesem Verf. gemachte Voraussetzung, daß bei der Inversion der Saccharose das Drehungsvermögen der Nichtzuckerstoffe unverändert bleibe, trifft nicht zu; dann entstehen beim Klären starke Ndd., die die Konzentration der Lsg. beeinflussen, und die benutzte Inversionskonstante 132,66 gilt eigentlich bloß für reine, 13 g Zucker in 100 ccm enthaltende Lsgg. Vf. vermeidet diese Mängel durch Entfärben der Lsgg. mit Bromwasser und durch Ansäuern der Lsgg. vor und nach der Inversion mit gleichen Mengen Citronensäure. Diese wird als Kaliumcitrat in CO_2-freier Lsg. (erhalten durch Neutralisation von 400 g Citronensäure mit KOH u. Auffüllen zu 1 l, $D._{20}$ der Lsg. 1,34; 10 ccm der Lsg. binden den in 5 ccm konz., zur Inversion benötigter HCl [D. 1,188] enthaltenen Chlorwasserstoff) zugefügt. Es wird wie folgt verfahren: Das doppelte Normalgewicht Melasse wird zu 200 ccm gel. 50 ccm der Lsg. werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit 20 ccm saurer Citratlsg. (500 ccm der neutralen Citratlsg. werden mit 250 ccm konz. HCl [D. 1,188] vermischt u. zu 1 l aufgefüllt; 20 ccm enthalten 5 ccm konz. HCl, bezw. die äquivalente Menge Citronensäure) versetzt und zur Marke mit gesättigtem Bromwasser aufgefüllt. (Die entstandene Lsg. ist sehr hell; die gebildeten Ndd. ohne Belang.) Nach dem Durchmischen wird filtriert und polarisiert (im 200 ccm-Rohr). Andere 50 ccm der Melasselsg. werden mit 10 ccm HCl (1 : 1) ver-

setzt und weiter nach HERZFELD verfahren; nach der Inversion wird auf 20° abgekühlt, mit 10 ccm neutraler Citratlsg. versetzt u. mit Bromwasser zur Marke aufgefüllt. Nach 20 Min. wird filtriert u. polarisiert. Die Inversionskonstante bestimmte Vf. zu 132,66; er schlägt vor, sie auf 132,60 bei 20° abzurunden. Vergleichsverss. ergaben, daß die mit dem Citratverfahren des Vfs. erhaltenen Ergebnisse mit denen des ANDRLÍK-STANĚKschen Verf. übereinstimmen u. etwa um 1% höher sind, als die nach dem bisher üblichen CLERGET-HERZFELDschen Verf. erhaltenen Ergebnisse. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38**. 429—40. Juni. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

J. König und **W. Burberg**, *Trennung und Bestimmung der Zuckerarten zum Nachweise von Ersatzstoffen in Honig-, Leb- und Pfefferkuchen.* In Erzeugnissen dieser Art setzt man allgemein Honig als Süßstoff voraus. Unterss. darüber, ob diese Voraussetzung zutrifft, liegen bis jetzt nicht vor, weshalb Vff. an den verschiedensten solchen Erzeugnissen diese Frage geprüft haben. Nach einer Betrachtung der Herstellungsverff. dieser Erzeugnisse an Hand von Rezepten einiger Konditoreibücher und von Erkundigungen der Vff. werden die Verss., zu einem brauchbaren Untersuchungsverf. zu gelangen, besprochen. Die Trennung von Zucker und Dextrin mittels Dialyse (den verwendeten App. vgl. Original) erwies sich als zu langwierig; sie gelang schließlich durch Ausfällen der Dextrine in bekannter Weise mit A. Über die Ausführung der Trennung im einzelnen, sowie über die Best. von Zucker u. Dextrin für sich vgl. Original. Zur Best. des Fettes in Honigkuchen wurde der Perforationsapp. von v. D. HEIDE (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 315; C. **1909**. I. 1525) benutzt, nach dem Löslichmachen der Stärke durch Erhitzen der Substanz mit HCl (D. 1,125).

Es wurden untersucht 22 verschiedene Proben Honigkuchen und darin, abgesehen von den sonstigen Bestandteilen, von Kohlenhydraten nachgewiesen Glucose, Maltose, Invertzucker als solcher berechnet, Saccharose, Dextrin, Stärke, Pentosane (Rohfaser). Die Beantwortung der Frage nach der Verwendung oder Mitverwendung von Honig wird durch die Ggw. von Saccharose und Stärkesirup erschwert, ferner aber auch durch die Art der Herst., bei der Saccharose in Invertzucker übergehen u. Maltose u. Dextrine gebildet werden können. Indes zeigen die gewonnenen analytischen Ergebnisse (vgl. Original) doch, daß sich aus der genauen Best. der Zuckerarten einige Anhaltspunkte für den Nachweis von Ersatzstoffen des Honigs, ihrer Art aber wohl kaum ihrer Menge nach, gewinnen lassen. Die Frage nach der Zulässigkeit des Ersatzes ven Honig in Honig-, Leb- u. Pfefferkuchen durch andere Süßstoffe ist nach Kenntnis der Vff. noch nicht erörtert worden. Die Verwendung von Honig hierbei ist als die normale Bereitungsart anzusehen, und es empfiehlt sich die Festsetzung von Begriffsbestimmungen für solche Erzeugnisse (vgl. nachf. Reff.). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 761—74. 1/6. [7/1.] Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

J. König und **W. Burberg**, *Verwendung und Nachweis von Butterersatzstoffen in Backwaren.* Nach Besprechung der hier in Frage kommenden Waren (Kakes, Waffeln, Blätterteigwaren, Spekulazien [Linzerteig]), sowie der hierüber vorliegenden Literatur (vgl. HOFSTÄDTER, sowie GERUM, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 436 u. **24**. 513; C. **1909**. I. 2021 u. **1912**. II. 1886) gehen Vff. zu ihren eigenen Unterss. an 32 solchen Proben über. Zur Gewinnung des Fettes wurden in einem 1 l fassenden Kolben in etwa ½ l W. so viel des Gebäckes eingetragen, daß die Ausbeute an Fett etwa 25 g betrug, dann 20 ccm HCl (D. 1,124) zugefügt und 2 Stdn. im Wasserbade mit aufgesetztem Kühlrohre erhitzt. Nach dem Erkalten und Neutralisieren wurde der Brei im Schütteltrichter wiederholt mit PAe.

ausgeschüttelt. Das schließlich erhaltene Fett wurde im CO_2-Strome getrocknet. Von jedem Fette wurden bestimmt: die REICHERT-MEISZLsche und die POLENSKEsche Zahl, VZ., Jodzahl nach WIJS, Refraktionszahl bei 40° u. die BAUDOUINsche Rk. Durch den Vergleich der aus selbsthergestellten Gebäcken gewonnenen Fette mit den ursprünglichen, zur Herst. verwendeten Fetten (Butter, Cocosfett [Palmin], Margarine) wurde festgestellt, daß sich die genannten Kennzahlen im Laufe des Backvorganges ändern; doch sind diese Abweichungen nicht derart, daß man aus dem Gesamtbilde der Analyse das verwendete Fett oder die Fettmischung nicht erkennen konnte. Über die Ergebnisse der Unterss. im einzelnen und die daraus zu ziehenden Schlüsse vgl. Original. Weiterhin wird noch die Frage, wie weit die Verwendung eines Ersatzfettes für Butter zur Herst. von Backwaren zulässig ist, erörtert, und der Erlaß amtlicher Vorschriften hierüber als geboten bezeichnet. (Vgl. vorst. u. nachf. Ref.) (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 775—84. 1/6. [7/1.] Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

J. König und **W. Burberg**, *Nachweis von Albuminen, Gelatine und Agar-Agar in Sahne und Speiseeis.* Hierüber liegen bisher noch keine Unterss. vor; vorliegende Arbeit soll diese Lücke ausfüllen. Nach Besprechung der verschiedenen Arten Speiseeis und der verschiedenen Versteifungs- (Mehl- und Stärkekleister) und Gelatiniermittel (Gelatine, Agar-Agar, Tragant, Dextrin) wird die Ausführung der Unters. von 20 Proben Speiseeis, hinsichtlich deren Zus. im allgemeinen und des Nachweises der in der Überschrift genannten Stoffe, insbesondere Gelatine u. Agar-Agar, eingehend besprochen. Der Nachweis von Gelatine u. Agar-Agar wurde zunächst an bekannten Mischungen von Milch und Sahne mit Weißei (dem Weißen des Hühnereies) u. Gelatine erprobt, wobei der früher beschriebene Dialysator (vgl. vorvorst. Ref.) zur Erzielung klarer Lsgg. zunächst Verwendung fand. Der Nachweis von Albumin (Weißei), Eigelb und Gelatine läuft auf eine Differenzierung unter sich und neben den Eiweißstoffen der Milch hinaus, die unter Verwendung der Verff. von HÖFT (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **3**. 521; C. **1908**. I. 280), MICKO (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **21**. 646; C. **1911**. II. 475), BERRAR (Biochem. Ztschr. **47**. 189; C. **1913**. I. 464), der Best. der Goldzahl (vgl. THIEL, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 171; C. **1912**. II. 944) und anderen möglich ist. Die Best. der Goldzahl kann auch zum Nachweise von Agar-Agar, Tragant, Dextrin und anderen N-freien Versteifungs- und Gelatiniermitteln benutzt werden, doch läßt sie genaue Schlüsse nicht zu u. ist somit in ihrer Anwendung zum Nachweise dieser Stoffe in Sahne, Speiseeis und anderen ziemlich unsicher. Die Ausführung der Unterss. im einzelnen läßt sich in einem Referate nicht wiedergeben; hierüber, sowie über die Ergebnisse der Unterss. ist das Original nachzulesen. Im allgemeinen zeigen die Unterss., daß sich auf dem von den Vff. eingeschlagenen Wege ein Einblick in die Herst. und Zus. der Speiseeise erlangen läßt. Die weiteren Erörterungen betreffen Beurteilungsfragen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs - u. Genußmittel **27**. 784—98. 1/6. [7/1.] Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

A. Straub, *Die Färbung von Agar und Gelatine mit Thioninlösung.* Agar färbt sich damit violett, Gelatine dunkelblau; hierdurch ist die Unterscheidung beider z. B. in Würsten (PETERS, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 397; C. **1914**. I. 1691) möglich. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 801. 1/6. [2/4.] Nürnberg.) RÜHLE.

A. G. Stillwell, *Mitteilung über den Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Bestimmung des Titers von Fetten.* Bei der Best. des E. von Fettsäuren (Titertest)

soll bis zur beginnenden Trübung der Schmelze gerührt werden. Vf. konnte nachweisen, daß mit steigender Rührgeschwindigkeit der E. steigt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 517. Juni. [30/3.] New York. 76. 1/2. Pine St.) GRIMME.

Franz Erban, *Beiträge zur Bestimmung der Ricinussäure in Ölpräparaten.* Die Best. des Ricinussäuregehaltes durch Ermittlung der Säurezahl ergibt kein genaues Resultat infolge der Neigung der Ricinussäure zu Kondensationen unter B. von Di- u. Polyricinussäuren etc. Während die SZ. der Ricinussäure 188 beträgt, ergibt sich z. B. für Diricinolsäure die SZ. 96,8. Um nun aus dem Esteranhydrid wieder normale Ricinussäure zu erhalten, nahm der Vf. die Verseifung mit alkoh. KOH vor. Dies ergibt aber, bezogen auf das gewogene Quantum, eine zu hohe VZ., dagegen muß die Division, wenn man das korrigierte Gewicht der Fettsäuren in Rechnung zieht, die richtige SZ. = 188 ergeben. Durch Best. des Alkaliverbrauches beim Neutralisieren und beim Verseifen läßt sich auf Grund der im Original abgeleiteten Formeln (deren Wiedergabe in einem kurzen Referat nicht möglich ist) die Berechnung eines Gemisches von Ricinussäure u. Diricinussäure, von Ricinussäure, Diricinussäure u. Neutralfett, von Diricinussäure, Lactid u. Diglycerid usw. ermitteln. (Seifenfabrikant 34. 493—95. 13/5. 525—27. 20/5. 556 bis 557. 27/5. 585—87. 3/6. Wien.) SCHÖNFELD.

L. Tissier und H. François, *Die Löslichkeit des Ditartrats im Wein. Mittel zur Bestimmung der Wässerung.* Zur Best. der Löslichkeit bringt man 0,5 g möglichst fein pulverisierten Weinstein zusammen mit 200 ccm des betreffenden Weines in einen Kolben, schüttelt 1 Stde. bei 25°, filtriert, spült Kolben und Filter 4-mal mit je 10 ccm 95%ig. A. nach, bringt das Filter in den Kolben zurück, gibt 200 ccm sd. W. hinzu und titriert. Bei den untersuchten Rotweinen war die Löslichkeit für Ditartrat sehr gering oder gleich Null, keinenfalls überstieg sie 9 mg pro 100 ccm. In einigen Fällen war die Löslichkeit infolge vorhandener Übersättigung eine negative. Von 3 Rotweinen, die 10 Tage lang auf 2° abgekühlt worden waren, zeigten zwei keine Änderung in ihrem Weinsteingehalt, während der dritte seine Löslichkeit für dieses Salz um 10 mg gesteigert hatte. Eine Wässerung von 10% rief dagegen eine Zunahme der Löslichkeit um 23—63 mg pro 100 ccm hervor. Die untersuchten Weißweine zeigten bei 25° eine Löslichkeit von 48—63 mg; eine 10-tägige Abkühlung auf 2° rief eine Steigerung der Löslichkeit um 8—19 mg, eine Wässerung von 10% eine solche um 44—51 mg hervor. (Ann. des Falsifications 7. 251—54. Mai.) DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Hefen und Weinsteine. Das mit Ditartrat verunreinigte Calciumtartrat der Traubentrester.* Um das im rohen Calciumtartrat eventuell enthaltene Kaliumditartrat zu bestimmen, verfährt man wie folgt. Man ermittelt zunächst in dem rohen, gleichmäßig gemischten Calciumtartrat die Gesamtweinsäure in % nach GOLDENBERG. Hierauf kocht man 10 g des gleichen Tartrats 5 Min. lang mit 50 ccm 90%ig. A. aus, filtriert u. wiederholt das Auskochen 3—5-mal mit je 25 ccm A., bis der durchfiltrierende A. nicht mehr sauer reagiert. Durch dieses Auskochen mit A. werden die anhängende HCl, sowie die sauer reagierenden Salze, wie Phosphate, Al- und Fe-Salze, entfernt. Nunmehr kocht man das so gereinigte Tartrat je 5 Min. lang einmal mit 50 ccm, zwei weitere Male mit je 25 ccm W. aus. Durch das Auskochen mit W. wird dem Tartrat jetzt lediglich das Kaliumditartrat entzogen. Die auf diese Weise in 10 g Tartrat ermittelte Menge Kaliumditartrat multipliziert man mit 7,979 und zieht diese Summe von der anfangs gefundenen Gesamtweinsäure ab, um die im rohen Tartrat in Form von Calciumtartrat enthaltene Weinsäure in % zu erhalten. (Ann. des Falsifications 7. 254—56. Mai.) DÜSTERBEHN.

J. Urban, *Erfahrungen bei der Rübensamenuntersuchung.* Eingehende zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Fragen. Um die Einw. starken Frostes auf die Keimfähigkeit von Rübensamen festzustellen, ließ Vf. 50 g eines gut ausgereiften Samens unmittelbar auf Keimfähigkeit prüfen und überschichtete andere 50 g zunächst mit fl. Luft, so daß sie gerade davon bedeckt waren. Die Samen blieben mit der fl. Luft in Berührung, bis diese völlig verdampft war, was über $^1/_2$ Stde. dauerte; dabei muß die Abkühlung der Samen —180° erreicht haben. Dann wurde die Keimfähigkeit festgestellt. Es zeigte sich dabei, daß sie durch die starke Kältewrkg. nicht im mindesten gelitten hatte. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38.** 453—65. Juni. [21/3.*] Prag.) RÜHLE.

F. Aurelio Mazza, *Bestimmung des Öles in Farbpasten.* (Vgl. NICOLARDOT, Ann. des Falsifications **6.** 39; C. **1913.** I. 1142.) Der Vf. verfährt in folgender Weise: Man wägt 2—3 g Farbe in eine Glasflasche, fügt dazu ein Gemisch aus 2 Tln. A. und 3 Tln. Ä., erhitzt unter Schütteln $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, nimmt nach vollständiger Lsg. des Öls die Flasche vom Wasserbad herunter, läßt 5 Minuten absitzen, vereinigt den mittels Gummifahnen von den Glaswänden abgekratzten Rückstand auf zwei Filtern von gleichem Gewicht, welche mit A.-Ä. angefeuchtet waren, wäscht, bis die Fl. auf Papier keinen Fleck mehr gibt, trocknet und wägt. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und der Probe entspricht dem gelösten Öl. — Will man eine raschere Lsg. erzielen, so erhitzt man zuerst mit 25—30 ccm Ä. auf dem Wasserbad und fügt dann erst A. zu. (Ann. des Falsifications **7.** 210—11. April. Lab. Ch. Direct. de Salubrité Buenos-Aires.) BLOCH.

G. Guérin, *Über die Verwendung von Mangancarbonat zur Charakterisierung von Spuren von Strychnin.* Die bekannte Dichromatrk. des Strychnins ist nach den Beobachtungen des Vfs. nicht so empfindlich, wie allgemein behauptet wird Bessere Resultate liefern die Rkk. von MANDELIN, WENZELL und SONNENSCHEIN. Eine nicht weniger empfindliche Rk. ist die folgende. Der Alkaloidrückstand wird in 2—3 Tropfen H_2SO_4 gel., die Lsg. mit 2—3 mg Mangancarbonat versetzt u. die M. mit einem Glasstab umgerührt. Es tritt eine blaue Färbung auf, die allmählich in Violett u. schließlich in Rot übergeht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9.** 595 bis 597. 16/6.) DÜSTERBEHN.

E. Wende, *Zur Bestimmung des Santalolgehaltes im Sandelholzöl.* Die kürzlich angegebene Arbeitsweise (Apoth.-Ztg. **28.** 949; C. **1914.** I. 76) läßt sich auch bei der Best. des Santalolgehaltes im Sandelholzöl mit Vorteil anwenden. (Apoth.-Ztg. **29.** 541—42. 17/6. Königsberg.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

O. Wentzki, *Zur Theorie des Bleikammerprozesses.* Die Annahme von HEMPEL (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **27.** 218; C. **1914.** I. 2071), die Geschwindigkeit der Schwefelsäurebildung muß dieselbe sein, gleichgültig, ob die nitrosen Gase den Stickstoff als Stickstoffperoxyd oder im Verhältnis, wie es N_2O_3 entspricht, enthalten, ist nicht näher begründet, trotzdem die aus den Versuchsergebnissen gezogenen Schlüsse auf dieser Annahme basieren. Der Vf. kann sich der Auffassung nicht anschließen, daß, sofern Zwischenkörper in der Bleikammer nicht entstehen, Stickstofftetroxyd ebenso schnell wie N_2O_3 mit SO_2 reagieren müsse. Er entwickelt dann unter Kritik der Anschauungen von HEMPEL seine Ansicht über die Schwefelsäurebildung ohne Zwischenkörper. (Ztschr. f. angew. Ch. **27.** 312. 26/5. [28/4.].) BLOCH.

Walther Hempel, *Zur Theorie des Bleikammerprozesses.* Entgegnung auf den Aufsatz von O. WENTZKI. (Vgl. vorstehendes Referat.) (Ztschr. f. angew. Ch. **27.** 407—8. 30/6. [8/6.].) BLOCH.

O. Dieffenbach, *Die Überführung von Ammoniak in Salpetersäure, bezw. Ammoniumnitrat vom wirtschaftlichen Standpunkt.* Technisch-wirtschaftliche Studie über dieses neuerdings in der Industrie sich verbreitende Verf. (Chem. Ind. **37.** 265—69. 15/5. Darmstadt.) BLOCH.

C. A. Mooers, *Die Einwirkung fermentativer Ensilage und tierischer Verdauung auf die Löslichkeit der Phosphorsäure in mineralischen Phosphaten.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß bei einem Zusatz von 2% Phosphat vor der Ensilage das fertige Prod. von den Tieren nicht mehr angenommen wird. Die Beststt. der in 0,1% Citronensäure l. P_2O_5 ergab nur eine geringe Erhöhung der letzten im Dünger nach Verfütterung von phosphathaltiger Ensilage gegenüber phosphatfreier Ensilage, woraus sich schließen läßt, daß im tierischen Organismus die l. P_2O_5 wieder zum größten Teile in Unl. übergeht. Der Ensilageprozeß bietet also keinen praktischen Erfolg zur Aufschließung von Phosphaten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 487—88. Juni. [20/3.] Knoxville. Landw. Vers.-Station d. Univ. für Tennessee.) GRIMME.

M. Levin und **J. Wesselmann**, *Über Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung des Gichtgases und den Betriebsverhältnissen von Hochöfen.* Beobachtungen über die Zusammensetzung des Gichtgases, Roheisens u. Möllers, ferner über Druck u. Temp. des Windes u. Gichtgases, angestellt an 5 Hochöfen, führten zu folgenden Ergebnissen: Der Reduktionskoeffizient CO_2/CO ist als Maß für den Brennstoffverbrauch der untersuchten Öfen weit weniger geeignet als das Verhältnis $\frac{CO}{CO + CO_2}$. Bei vier auf Thomaseisen gehenden Öfen war der Brennstoffverbrauch angenähert proportional der zur direkten Reduktion verbrauchten Kohlenstoffmenge. In diesen vier Öfen findet nur direkte u. gemischte, dagegen keine reine indirekte Reduktion statt. Ein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Windtemp. u. Gichtgaszusammensetzung ließ sich nicht erkennen. Bei geringer Windpressung, bezw. bei Öfenstillständen steigt die Kohlensäure- u. Wasserstoffkonzentration, während die Kohlenoxydkonzentration, bezogen auf die Summe der Konzentrationen von CO und CO_2, sinkt. Bei 77% der untersuchten Fälle findet bei einer Zunahme der Gichtgastemp. eine Zunahme des Kohlenoxydgehaltes u. eine Abnahme des Kohlendioxydgehaltes statt. Für das Verhältnis von Gichtgas- zu Windvolumen ergab sich im Mittel aus 12 Versuchsreihen der Wert 1,37. Eine von MATHESIUS gegebene Darstellung des Zusammenhanges zwischen Wärmeverlust und Betriebsgeschwindigkeit ist unrichtig. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11.** 261—71. 8/6. Eisenhüttenmänn. Inst. der Kgl. Techn. Hochschule. Aachen.) MEYER.

A. Stadeler, *Über die Veränderungen des Flußeisens durch Ausglühen.* Durch Glühverss. wird nachgewiesen, daß zur Behebung von Spannungen in Blechen u. sonstigen Arbeitsstücken ein $1^1/_2$-stdg. Glühen bei Tempp. von ungefähr 860° ±10 genügt, um größte Kerbzähigkeit bei Fernhaltung jeglicher Entkohlung zu erreichen. Schon nach 3-stdg. Glühen ist die Entkohlung in der Randzone deutlich nachzuweisen. Die Kornentw. setzt während des Ausglühens bei Tempp. von 860° ±10 bereits nach 3-stdg. Glühdauer ein und ist eine Funktion der Glühzeit. Die Kerbzähigkeit fällt bei gleichbleibender Materialzusammensetzung mit zunehmender Korngröße. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11.** 271—76. 8/6. [Januar.] Hattingen-Ruhr.) MEYER.

Margaret B. Moir, *Die magnetischen Eigenschaften einer Reihe von Chromstählen bei gewöhnlicher und bei niedriger Temperatur.* Es wurden bei gewöhnlicher und bei tiefer Temp. die *magnetischen Eigenschaften* von *Chromstählen* mit 1, 4,05, 8, 12, 16 u. 20% Chrom untersucht. Die Proben kamen in Form von zylindrischen Stäben u. unter folgenden Bedingungen zur Unters.: 1. als Handelsprod., 2. nach Erhitzen auf 900°, 3. von 900° auf niedrige Temp. (fl. Luft) abgeschreckt. Die Ergebnisse der Arbeit werden wie folgt zusammengefaßt: Die Wrkg. der Temperaturerniedrigung besteht darin, daß die Suszeptibilität des Stahls für schwache Felder verringert und für starke Felder erhöht wird. Die I-H-Kurven des erhitzten Stahles (2) bei 15° und bei —190° kreuzen sich; der Schnittpunkt liegt bei zunehmenden Werten der magnetisierenden Kraft, wenn der Chromgehalt bis 12% steigt, während weitere Zunahme des Cr-Gehaltes den Wert des Feldes, bei dem die Kurven sich schneiden, herabsetzt. Die durch Eintauchen des erhitzten Stahls in fl. Luft verursachte Wrkg. ist bleibend u. wird auch dadurch nicht rückgängig gemacht, daß man die Temp. wieder auf 15° steigen läßt. Für abgeschreckte Stahlproben (3) liegt der Schnittpunkt der 15°- u. —190°-Kurven bei sehr hohen Werten der magnetisierenden Kraft (wahrscheinlich $>$160 C. G. S.-E.). Sowohl bei dem erhitzten als auch bei dem abgeschreckten Stahl sind Restmagnetismus u. Koerzitivkraft größer bei —190° als bei 15°. (Philos. Magazine [6] **27**. 830—42. Mai.)
BUGGE.

R. F. Gardiner, *Mitteilung über die Verwertung von Schlamm und Schaum aus Zuckerraffinerien.* Nach Verss. des Vf. lassen sich Zuckerschlamm u. -schaum als Düngemittel wegen ihres ziemlich hohen Gehaltes an N und P_2O_5 verwerten, vorausgesetzt daß billige Trocknungsverff. gefunden werden, um den beträchtlichen Gehalt an W. (50—70%) zu entfernen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 480. Juni. [3/3.] Washington. Bureau of Soils. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

W. Windisch und **H. Krumhaar**, *Beiträge zur Brauwasserfrage. V. Über die Vorgänge bei der Entcarbonisierung des Wassers beim Erwärmen und Kochen nebst praktischen Nutzanwendungen.* Es wurde festgestellt, daß nach einer Kochdauer von 1 Minute nur die Hälfte des im W. vorhandenen $CaCO_3$ ausgeschieden wird. Nach 5 Min. langem Kochen wird die ganze $CaCO_3$-Menge ausgeschieden, manchmal noch mehr. Dies erklärt sich folgendermaßen: Die Gleichung:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

ist reversibel; die gebildete und in W. gel. CO_2 wirkt im entgegengesetzten Sinne auf die Rk., und erst nachdem H_2CO_3 vertrieben ist, fällt das ganze $CaCO_3$ aus. Um das Entweichen der CO_2 zu beschleunigen, schlagen die Vf. vor, bei der *Entcarbonisierung* des *Wassers* Luft durchzublasen. Daß die Entcarbonisierungswrkg. größer ist, als der $CaCO_3$-Menge entspricht, erklärt sich 1. durch das Mitreißen von $MgCO_3$ auf rein physikalischem Wege, 2. durch die Umsetzung zwischen $CaSO_4$ u. $MgCO_3$ des W. $CaCO_3$-reiche Wässer entcarbonisieren sich weiter, als Wässer mit mehr $MgCO_3$, andererseits reißen $CaCO_3$-reiche Wässer mehr $MgCO_3$ mechanisch mit. Der Entcarbonisierungsgrad ist ferner von der Gipsmenge u. von dem Verhältnis $CaCO_3$ zu $MgCO_3$ abhängig. (Wchschr. f. Brauerei **31**. 209—12. 30/5.)
SCHÖNFELD.

H. Leberle und **H. Lüers**, *Über Ammoniakstickstoff in Gersten.* Eine größere Anzahl von Gersten verschiedener Provenienz wurde auf ihren Ammoniakstickstoff nach der Methode von MOUFANG (Ztschr. f. ges. Brauwesen **36**. 133; C. **1913**. I. 2005) unters. u. die Methode der Nachprüfung unterzogen. Die Ergebnisse waren folgende: Durch *Dest.* mit *MgO* unter gewöhnlichem Druck werden *Ammoniumsalze* völlig zersetzt. Aminosäuren werden nicht, Säureamide werden schwach angegriffen.

Gersten liefern bei der Dest. geringe Mengen Ammoniak-N, der in keinem Zusammenhang zum Proteingehalt der Gersten steht. Der Stickstoff ist in den Gersten ausschließlich in Form von hochmolekularen Eiweißverbb. vorhanden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **37**. 321—24. 20/6.) SCHÖNFELD.

James William Mc Bain und **Herbert Ernest Martin**, *Studien über die Konstitution von Seifenlösungen. Die Alkalinität und der Grad der Hydrolyse von Seifenlösungen.* (Vgl. BUNBURY, MARTIN, Journ. Chem. Soc. London **105**. 417; C. **1914**. I. 1486.) Der Grad der *Hydrolyse in Seifenlsgg.* wurde durch Messung der EMK. mittels einer H-Elektrode bestimmt. Um Werte für bekannte [OH'] zu erhalten, wurde zunächst die Zelle:

Pt, H_2 (90°, 234 mm) | NaOH (90°) | 0,1-n. KCl (90°) | 0,1-n. KCl (16°) | HgCl, Hg (16°)

untersucht; aus den erhaltenen Resultaten wurde das *Dissoziationsprodukt des W.* bei 90° zu $69{,}7 \cdot 10^{-14}$ berechnet. Nach Ersatz des NaOH durch Lsgg. von *Natrium-* und *Kaliumpalmitat* konnten dann aus den EMKK. Werte für [OH'] abgeleitet werden, die folgende Werte der Hydrolyse in p % für die Konzentration n in Gewichtsnormalitäten ergaben:

Natriumpalmitat	n	0,996	0,749	0,4994	0,1000	0,0500	0,010000
	p	0,20	0,30	0,37	1,28	2,22	6,6
Kaliumpalmitat	n	1,007	0,754	0,502	0,1001	0,0500	0,010000
	p	0,08	0,31	0,63	1,25	2,02	6,8

Hiernach ist die Konzentration des freien Alkalis nur gering, so daß auch die Leitfähigkeit der Seifenlsgg. nur zu einem sehr kleinen Teile den OH' zuzuschreiben ist; da aber die Siedepunktserhöhung gewisser Seifenlsgg. allein durch das Na' veranlaßt wird, kann die Leitfähigkeit auch nicht allein den Palmitationen zugeschrieben werden. Man wird vielmehr hochgeladene Aggregate annehmen müssen, deren Beweglichkeit nicht wesentlich von der wahrer Ionen verschieden ist. Die wegen des freien Alkalis korrigierten äquivalenten Leitfähigkeiten (90°) der Palmitate:

Konzentration .	1,0	0,75	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
Na-Salz . . .	83,6	85,8	87,4	84,3	79,4	75,5	76,4	—	101,7
K-Salz . . .	123,7	126,0	123,2	—	107,2	99,5	98,7	99,7	131,0

zeigen ein noch deutlicheres Minimum als die nichtkorrigierten Werte, das mehr zu den verdünnteren Lsgg. hin liegt. Das Wachsen der Leitfähigkeit in den stark verd. Lsgg. kann vielleicht durch eine fortschreitende B. einfacher Palmitationen erklärt werden; jedenfalls besteht kein deutlicher Zusammenhang zwischen der Alkalinität (GOLDSCHMIDT, Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 392; C. **1912**. II. 293) u. der anormalen Form der Leitfähigkeitskurve. In der Reihe der niederen Homologen sinkt die Hydrolyse sehr schnell; sie beträgt in $^1/_2$-n. Lsgg. von K-Salzen beim Myristat 0,54, Laurat 0,35, Decat 0,08, Octat 0,07, Acetat 0,03%.

Lsgg. von Natriumpalmitat bleiben selbst bei Zusatz von 1 Mol. Palmitinsäure deutlich alkal., was wohl durch B. fester Lsgg. zu erklären ist. Andererseits wird durch Zusatz von 3—4% NaOH die Hydrolyse vollständig aufgehoben; da die Alkalinität der Lsg. dem überschüssigen Alkali entspricht, kann von der Existenz basischer Seifen nicht mehr die Rede sein, höchstens eine kleine Menge Alkali wird adsorbiert. Ebenso ist es nicht möglich, meßbare Mengen freier Palmitinsäure in Seifenlsgg. anzunehmen. NaCl vermindert zunächst, in größeren Mengen erhöht es aber die Alkalinität von Seifenlsgg. in Übereinstimmung mit der Regel, daß alles, was die Koagulation begünstigt, die Alkalinität dieser Lsgg. erhöht. Bei 16°

sind Seifenlsgg. stärker alkal. als bei 90°, doch gelten diese Werte für die fl. Phase (REYCHLER, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **12**. 277; C. **1913**. II. 491). Aus der geringen Alkalinität folgt endlich, daß die reinigende Wrkg. der Seifen nicht rein chemischer, sondern physikalischer Natur ist. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 957—77. April. Bristol. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Utz, *Über Bleisulfat (schwefelsaures Blei)*. Bericht über die Löslichkeit und Giftigkeit des Bleisulfats und damit zusammenhängend über seine *Verwendbarkeit als Anstrichfarbe*. Nach Ansicht des Vfs. bestehen gegen die Verwendung als Ersatz für Bleiweiß nicht die gleichen schwerwiegenden Bedenken, wie sie für die Anwendung von Bleiweiß geäußert werden. Ein Vergleich getrockneter Anstriche von Bleiweiß und Bleisulfat im Verhalten zu Schwefelwasserstoff ergibt, daß der Anstrich mit Bleiweiß viel früher anfängt, gelb und braun zu werden. (Farbenzeitung **19**. 1743—44. 9/5. München.) BLOCH.

P. Mühle, *Zur Nomenklatur der Leinölfirnisse*. Im Verlauf einer Diskussion über die Bezeichnungen „gekochtes Leinöl", „gekochter Firnis" und ähnliche macht der Vf. folgende Vorschläge. Man bezeichne als: 1. Firnis (Normalfirnis), eine bloße Auflösung von Trockenstoffen in trocknendem Öl (Temp. unter 150°). 2. Gekochten Firnis, ein Erhitzungsprod. des trocknenden Öles mit Trockenstoffen auf mindestens 200°. 3. Geblasenen Firnis, einen Firnis ad 1., bei dessen Herst. gleichzeitig Luft eingeblasen ist. 4. Geblasenen, gekochten Firnis, einen Firnis ad 2., bei dessen Herst. gleichzeitig Luft eingeblasen ist. 5. Sikkativiertes, trocknendes Öl, ein trocknendes Öl, das mit einem 5% nicht überschreitenden Prozentsatz von fertigem Sikkativ versetzt ist. (Farbenzeitung **19**. 1741—42. 9/5.) BLOCH.

F. W. Kressmann, *Osageorangenholz, seine Verwertung als Farbstoff*. Vergleichende Wertbestst. zwischen dem Holz der Osageorange und Gelbholz ergaben, daß ihre Farbstoffe sowohl qualitativ wie quantitativ so gut wie identisch sind, so daß Osageorangenholz in allen Fällen als Gelbholzersatz dienen kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 462—64. Juni. [6/4.*] Madison. Forest Prod. Lab. des Dept. of Agriculture.) GRIMME.

Alfred E. Forstall, *Neuerungen in der Gasfabrikation*. Bericht über Neuerungen an Apparaten zur Destillation und Reinigung. (Journ. of Ind. and. Engin. Chem. **6**. 499—505. Juni. [27/3.*] New York. 84 William Street.) GRIMME.

H. Hansen, *Flammenlose Oberflächenverbrennung*. (Vortrag im Kursus für Fabrikleiter im Institut für Zuckerindustrie zu Berlin am 25/2.) Vf. bespricht die Oberflächenverbrennung nach SCHNABEL-BONE, die sich dahin kennzeichnen läßt, daß Brennstoff und Luft in nahezu theoretischem Mischungsverhältnisse an den h. Oberflächen hochfeuerfester Körper ohne Entw. einer Flamme auf kleinem Raume vollkommen verbrannt werden. Das Verf. gestattet, große Wärmemengen aufzuspeichern und hohe Tempp. zu erzielen, die von den feuerfesten Oberflächen als Strahlungswärme in starkem Maße an die Umgebung abgegeben werden. Die Verwendung des Verf. im Klein- und im Großbetriebe und seine Wirtschaftlichkeit wird eingehend erörtert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1914**. 461—84. Juni.) RÜHLE.

F. J. Moore, *Neuere synthetische Arbeiten in der Tanningruppe*. Eine Zusammenstellung der neueren Literatur über die Herst. synthetischer Gerbstoffe und

die Verwendung letzterer in der Gerberei. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 450—52. Juni. [27/3.*].) GRIMME.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 275879 vom 27/5. 1911. [27/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 270703; C. **1914**. I. 926.)

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Lehnitz, Nordbahn, *Verfahren zum Bleichen von tierischen Fasern o. dgl. unter getrennter Behandlung des Bleichgutes mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak*, darin bestehend, daß man statt pflanzlichen Fasern andere Stoffe, wie tierische Fasern oder andere tierische oder natürlich vorkommende Prodd., bezw. Fabrikate, der Bleichung unterwirft.

Kl. 8m. Nr. 275845 vom 10/5. 1913. [27/6. 1914].

Eugen Grandmougin und **Emerich Havas**, Mülhausen i. Els., *Verfahren zur Herstellung von unvergrünlichem Anilindruckschwarz.* Der Kondensationsvorgang bei der Schwarzbildung hängt wesentlich von der S., die zur Kondensation gebraucht wird, ab; starke SS. bewirken vornehmlich Parakondensation, geben also vergrünliches Schwarz (Indaminschwarz), schwächere Säuren dagegen Orthokondensation. Das orthokondensierte Schwarz (Azinschwarz) ist unvergrünlich. Als solche SS. haben sich vornehmlich organische SS. brauchbar erwiesen: Milchsäure, Ameisensäure usw.; doch zeigen alle SS. von ähnlichem Charakter u. gleicher Stärke, auch anorganischer Natur, dasselbe Verhalten. Mit den schwächeren SS. erfolgt die Schwarzentw. weniger rasch; es muß daher zur technischen Durchführung zweckmäßig ein Gemisch von starker Mineralsäure mit schwächerer (organischer) S. genommen werden, so daß der Oxydationsprozeß so rasch wie gewöhnlich verläuft, die durch die schwächere S. bedingte Orthokondensation aber vorherrscht.

Kl. 8m. Nr. 275886 vom 19/11. 1913. [27/6. 1914].

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. Main, *Verfahren zum Schutz der Seide in halbseidenen Geweben beim Färben mit Schwefelschwarz.* Es kann beim Färben halbseidener Gewebe mit Schwefelschwarz, auch wasserlöslichem, der Schutz der Seide gegen Anfärben erreicht werden durch Zusatz alkalilöslicher, natürlicher oder künstlicher Harze zum Färbebad.

Kl. 12i. Nr. 276024 vom 14/10. 1913. [1/7. 1914].

Samuel Peacock, Philadelphia, *Verfahren zur Erzeugung von Phosphorpentachlorid aus einem Phosphat und Alkalichlorid.* Es werden *Tricalciumphosphat* und Alkalichlorid in einem zweckmäßig luftdicht geschlossenen Behälter bis zur B. von *Phosphorpentachlorid* erhitzt, wobei gleichzeitig die gasigen Reaktionsprodd. abgesaugt werden. Bei dieser Arbeitsweise verläuft die Rk. bei 1100° mit großer Geschwindigkeit; es findet folgende Umsetzung statt: $Ca_3P_2O_8 + 10KCl = 3CaO + 5K_2O + 2PCl_5$.

Kl. 12i. Nr. 276058 vom 7/7. 1912. [1/7. 1914].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten.* Es hat sich gezeigt, daß man eine hohe Hydrosulfitkonzentration erzielen kann, wenn man nur die Bisulfitkonzentrationen richtig wählt, wobei sich die Einhaltung niedriger Temp. empfiehlt. Das wesentliche Merkmal des Verf. besteht darin, daß man nicht von neutralen konz. Bisul-

fitlsgg. ausgeht, sondern daß man schwache Lsgg. von Bisulfiten verwendet, denen man beliebig viel neutrale Salze, z. B. Chloride oder Sulfate, zusetzen kann. In dem Maße nun, in dem das Bisulfit durch die Elektrolyse verschwindet, setzt man neues Bisulfit als festes oder gelöstes Salz nach, derart, daß die Bisulfitkonzentration stets gering bleibt. Der Zusatz von neutralen Sulfiten zu den schwachen Bisulfitlsgg. wird nicht beansprucht.

Kl. 12i. Nr. 276059 vom 7/7. 1912. [2/7. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten.* Es läßt sich die elektrolytische Darst. von *Hydrosulfiten* mit Vorteil ausführen, wenn man den Katolyten, der neben Bisulfit neutrale Salze enthalten kann, während der Elektrolyse in dem Maße, in dem Alkali gebildet wird, freie S., insbesondere freie schweflige S., zuführt und jedenfalls bei Verwendung starker Bisulfitlsg., zweckmäßig aber auch bei Verwendung schwächerer Bisulfitlsgg., bei niederer Temp. arbeitet. Man erzielt also auf diese Weise eine kontinuierliche Erzeugung weiteren Bisulfits, das nach seiner B. der Elektrolyse unterliegt, u. man kann infolgedessen von irgendeinem billigen Neutalsalz, z. B. Kochsalz, ausgehen und es auf diesem Wege in Bisulfit und Hydrosulfit verwandeln.

Kl. 12i. Nr. 276069 vom 24/5. 1913. [3/7. 1914].

Charles Torley, Brüssel, und **Oskar Matter**, Troisdorf, *Verfahren zur Herstellung von Stickoxydul.* Es wird *Ammoniumnitrat* ununterbrochen entweder durch eine Zuführungsvorrichtung in fester Form in das Reaktionsgefäß gebracht oder in einem Lösungsmittel gelöst in das Zersetzungsgefäß getropft. In diesem Reaktionsgefäß befindet sich eine Füllmasse, bestehend aus geschmolzenen Salzen oder Salzmischungen, beispielsweise aus Gemischen von Natriumnitrat und Kaliumnitrat sowie von Ammoniumsulfat.

Kl. 12k. Nr. 276133 vom 30/11. 1912. [6/7. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 249447; C. **1912**. II. 464.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen mit Hilfe von Katalysatoren.* Es wurde gefunden, daß in solchen Fällen, in denen gleichzeitig Aktivatoren und der Giftwirkung fähige Elemente in der Kontaktmasse enthalten sind, die Ausbeute unter Umständen mehr oder weniger schnell zurückgeht, indem ein Teil des Giftes, eventuell infolge eingetretener Reduktion durch den Wasserstoff, in das Kontaktmetall hineingeht. Wie sich aber gezeigt hat, kann man dieses Zurückgehen vermeiden oder doch stark verlangsamen und andauernd befriedigende Resultate erhalten, wenn man hierbei die Katalyse bei tunlichst niederer Temp. ausführt. Es hängt von der Natur, Menge und Bindungsweise der Giftstoffe, sowie auch von der Menge u. Art der günstig wirkenden Bestandteile, sowie dem Kontaktmetall ab, welche Tempp. jeweils am zweckmäßigsten innegehalten werden.

Kl. 12i. Nr. 276070 vom 1/10. 1913. [3/7. 1914].

Richard Fleischer, Hersfeld, H.-N., *Vorrichtung zur Behandlung, insbesondere zum Lösen von Salzen, z. B. Kalirohsalzen, in ununterbrochenem Arbeitsgange.* Behufs Erübrigung der bislang erforderlichen Kratzer, Becher u. dgl. sind die Rührspiralen mit einem gewölbten Querschnitt versehen, bezw. aus gewölbten oder ausgehöhlten Flacheisen hergestellt, wobei die Höhlung, bezw. Wölbung der Rührspiralen das Anheben des Lösegutes und das Wiedereinbringen des letzteren in die Löseflüssigkeit, und zwar in der Transportrichtung, übernimmt.

Kl. 12m. Nr. 276071 vom 12/12. 1912. [3/7. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 243736; C. **1912**. I. 760.)

Erich Ebler, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung, Isolierung und Anreicherung von Radium und anderen radioaktiven Stoffen durch Adsorption aus neben den radioaktiven Stoffen Barium enthaltenden Lösungen mittels Mangansuperoxyds.* Das Verf. besteht darin, daß nach erfolgter Adsorption der radioaktiven Substanz an gefälltem Mangansuperoxyhydrat und nach erfolgter Trennung des Adsorbens von den adsorbierten Metallen die Lsg. der letzteren wiederum der Adsorption seitens Mangansuperoxydhydrats unterworfen und dieser Gang der Adsorption an Mangansuperoxydhydrat, der nachfolgenden Trennung des Adsorbens vom Adsorbierten und der Wiederadsorption des adsorbiert Gewesenen so oft wiederholt wird, bis die gewünschte Anreicherung an radioaktivem Salz erreicht ist. Das zur Adsorption des Radiums dienende Mangansuperoxydhydrat kann zweckmäßig in der anzureichernden Radium-Bariumlsg. selbst durch Fällung erzeugt werden. Für diesen Zweck hat sich die Behandlung von Permanganaten mit reduzierenden Stoffen, wie Methylalkohol, Oxalsäure usw. und insbesondere mit Manganchlorür als mit Vorteil anwendbar erwiesen. Man setzt dabei zweckmäßig die Permanganate der Radiumsalzlsg. zu und fügt dann der Lsg. die reduzierenden Stoffe, insbesondere Manganchlorür, zu. Es vermag je nach den Fällungsbedingungen 1 Mol. Mangansuperoxydhydrat $^1/_{20}$—$^1/_5$ Mol. Bariumsalz zu adsorbieren, und es wurden bei verschiedenen Radium-Bariumchloriden, deren Radiumgehalt zwischen 10^{-7}% und 10^{-2}% lag, bei Verwendung einer solchen Mangansuperoxydhydratmenge, die nach der angegebenen Adsorptionskapazität 20—40% des Bariums zu adsorbieren vermochte, 80—100% des vorhandenen Radiums adsorbiert.

Kl. 12o. Nr. 275846 vom 25/4. 1913. [27/6. 1914].

Naamlooze Vennootschap Fabriek van Chemische Producten, Schiedam, Holland, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäurecarbonsäureanhydriden, sowie deren Alkali- und Erdalkalisalzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Schwefelsäureanhydrid* auf einbasische organische *Carbonsäuren* oder Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure auf Gemische von einbasischen organischen Carbonsäuren mit ihren Anhydriden bei Tempp. von unter 0° einwirken läßt u. zur Überführung der hierbei gebildeten Schwefelsäurecarbonsäureanhydride in ihre Alkali- oder Erdalkalisalze das Reaktionsprod. mit dem Alkali- oder Erdalkalisalz einer geeigneten organischen S. versetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Acetylschwefelsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot SO_3H$, deren Natrium-, Kalium- und Calciumsalz, von *Butyrylschwefelsäure* und *Valerylschwefelsäure*, sowie ihrer Natriumsalze und von *Benzoylschwefelsäure*. Acetylschwefelsäure geht oberhalb 0° schnell in *Sulfoessigsäure über*. Benzoylschwefelsäure ist ein sehr dickflüssiges Öl, beim Zerzetzen mit W. bildet sich nur Benzoesäure u. Schwefelsäure u. keine Sulfobenzoesäure. — Die Schwefelsäurecarbonsäureanhydride, bezw. deren Alkali- und Erdalkalisalze finden eine zweckmäßige Verwendung zur Darstellung von Säureanhydriden organischer SS., bezw. von Gemischen solcher mit organischen SS., welche zum Acylieren, z. B. von Cellulose, gebraucht werden.

Kl. 12o. Nr. 275847 vom 5/8. 1913. [27/6. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 259502; frühere Zus.-Patt. 273073 und 275442;
C. **1914**. II. 278.)

August Albert, München, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen.* Es hat sich ergeben, daß der *Selenwasserstoff* sich nicht nur an acylierte Cyanhydrine, sondern auch an acylierte *Aminonitrile* anlagern

läßt. — *α-Acetylaminohomopiperonylsäurenitril*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3\cdot CH<^{NH\cdot CO\cdot CH_3}_{CN}$, liefert mit Selenwasserstoff ein *Selenoamid*, gelbe, häufig gekreuzte Nadeln (aus Chlf. oder Aceton durch Lg.), die im Capillarrohr bei 119° zu einer rotbraunen M. zusammenschmilzt. — Das Selenamid aus *α-Acetylaminoisobuttersäurenitril*, $(CH_3)_2C<^{NH\cdot CO\cdot CH_3}_{(CN)}$, krystallisiert aus A. oder Aceton und schm. bei 143—146° zu einer braunen Fl.

Kl. 12o. Nr. 275932 vom 22/5. 1912. [30/6. 1914].

Endre Schossberger und **Gotthold Friedrich**, Breslau, *Verfahren zur Darstellung organischer Quecksilberverbindungen.* Es wurde gefunden, daß die freien *Terpenketocarbonsäuren*, sowie deren Ester mit Quecksilbersalzen beständige Verbb. liefern. *Camphocarbonsäure* gibt mit Quecksilberacetat die *Acetatquecksilbercamphocarbonsäure*, $C_{13}H_{18}O_5Hg$. — Aus *Camphocarbonsäuremethylester* u. Quecksilberoxyd entsteht bei 160—180° *Oxyquecksilbercamphocarbonsäureester.* Die Prodd. sind in allen Lösungsmitteln wl.; sie zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. In Alkalien lösen sie sich unter Salzbildung. Die Prodd. sollen zu Desinfektionszwecken Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 275962 vom 15/7. 1911. [30/6. 1914].

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung organischer Celluloseester.* Durch die zu esterifizierende *Cellulose* wird das fl. Esterifizierungsgemisch hindurchbewegt, so daß die bereits abgeschwächten Acidylierungsgemische systematisch jedesmal wieder auf stets frischeres, zu acidylierendes Gut einwirken.

Kl. 12o. Nr. 276185 vom 29/3. 1913. [4/7. 1914].

Iwan Ostromysslenski, Moskau, *Verfahren zur Reinigung von Isopren.* Es wurde festgestellt, daß die Oxydation und Polymerisation von *Amylenen*, z. B. von *Trimethyläthylen*, mit Hilfe irgend eines Oxydationsmittels von neutralem oder basischem Charakter und von Alkali- oder Alkalierdmetall oder einer Mischung eines Oxydationsmittels und solcher Metalle bedeutend schneller verläuft als der Vorgang der Oxydation oder Polymerisation des Isoprens mit Hilfe der gleichen Reagenzien unter gleichen Bedingungen. Man kann die Abscheidung der Amylene vom *Isopren* quantitativ erreichen. Die Amylene verwandeln sich entweder vollständig in Oxydationsprodd. (z. B. in Baldriansäure) oder polymerisieren sich zu schweren Ölen (Di-, Tri-, Tetraamylenen), während Isopren unverändert bleibt oder leicht aus der Mischung in reinem Zustande durch einfache Dest. ausgeschieden werden kann. Als Oxydationsmittel können mangansaures Kalium, Barium- oder Benzoylsuperoxyd, Perborate, Persulfate, Percarbonate u. dgl. verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 276656 vom 7/5. 1912. [13/7. 1914].

Adolf Kaufmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung von 4-Ketonen der Chinolinreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf *Chinolin-4-carbonsäurenitril* oder dessen Kernsubstitutionsprodd. Grignardlsgg. einwirken läßt und die entstandenen Additionsprodd. in der üblichen Weise zerlegt. Chlorhydrat des *4-Methylchinolylketons*, aus 4-Cyanchinolin in Bzl. und CH_3MgJ beim Erwärmen auf dem Wasserbade, Zersetzen des erhaltenen Prod. mit Eiswasser und Chlorammonium, Extrahieren mit Bzl. und Fällen mit trockener HCl, weißes, krystallinisches Pulver, farblose Prismen aus A., zers. sich bei 200—215°. Das hieraus abgeschiedene *4-Methylchinolylketon* ist ein dickfl. Öl, $Kp._{0,2}$ ca. 106° (unkorr.), F. unterhalb —20°, mit

Wasserdampf schwer flüchtig. Pikrat, gelbe Nadeln, die sich bei 165—170° zers. Acetat, lange, dicke Nadeln, F. 70°. Jodmethylat, dunkelrote Krystalle, F. 172°. Phenylhydrazon, gelbes Pulver. Phenylhydrazonpikrat, zinnoberrote Blättchen oder Körner aus Xylol, F. 224°. — *4-Phenylchinolylketon*, aus 4-Cyanchinolin u. Phenylmagnesiumbromid, opalartige, weiße M., F. 58—59°, Kp.$_{0,5}$ 155°, sll. in organischen Fll., l. in Lg., W. Chlorhydrat, farblose Täfelchen aus A. oder W., F. 204°. Pikrat, braungelbe Blättchen, F. 214°. Phenylhydrazon, gelbes Krystallpulver, F. 239 bis 240°. — *4-Methyl-6-methoxychinolylketon*, aus 6-Methoxy-4-cyanchinolin in h. Anisol und CH_3MgJ, goldgelbe Nadeln aus Lg., F. 92°. — Das *6-Methoxy-4-cyanchinolin* (*Chininsäurenitril*) entsteht, indem man quaternäre Salze des 6-Methoxychinolins mit Cyankalium behandelt und die entstandenen Cyanchinoline mit alkoh. Jodlsg. zu den Jodalkylaten des Chininsäurenitrils oxydiert; beim Erhitzen spalten diese Salze Halogenalkyl ab. Es bildet gelbe Nadeln, F. 157°, ll. in A., Chlf., Bzl., l. in Lg., Ä. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, swl. in W.

Kl. 12q. Nr. 276668 vom 4/4. 1913. [13/7. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 270326; C. **1914**. I. 830.)

Johann A. Wülfing, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von acetylsalicylsaurem Natrium, sowie der Natriumsalze von Kernhomologen der Acetylsalicylsäure*, darin bestehend, daß man auf die SS. in trockenem, feingepulvertem Zustande die äquivalente Menge wasserfreies Natriumcarbonat in Ggw. von Alkylestern aliphatischer SS. einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. des Na-Salzes der *Acetylsalicylsäure* u. der *Acetyl-p-kresotinsäure*.

Kl. 21b. Nr. 275881 vom 3/12. 1910. [27/6. 1914].

Gebrüder Stanislaw und Georgij Gaszynski, Apoznanski & Co., Moskau, *Verfahren zur Herstellung hochporöser Elektroden für elektrische Sammler*. Die pastierten Platten werden während des Trocknens bei erhöhter Temp. zwischen säurebeständigen Abdeckplatten angeordnet.

Kl. 21d. Nr. 276080 vom 23/12. 1913. [3/7. 1914].

Isaria-Zählerwerke, Akt.-Ges., und **Richard Escales**, München, *Verfahren zum Schutz der Leiterisolation in elektrischen Maschinen gegen chemische Einflüsse, insbesondere gegen Einwirkungen von Salpetersäure und salpetriger Säure*. Die Leiterisolation wird mit einer basischen Substanz getränkt oder von einer solchen eingehüllt.

Kl. 21f. Nr. 276037 vom 27/7. 1913. [1/7. 1914].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zum Egalisieren von Leuchtkörpern aus Wolfram oder ähnlichen Metallen*. Die Leuchtkörper werden bei geeigneter Temp. elektrisch in Wasserstoff, der oxydierende Gase enthält, erhitzt, worauf das an den dickeren Stellen gebildete Oxyd auf chemischem oder mechanischem Wege beseitigt wird. Oder die Leuchtkörper werden in einer sie angreifenden Fl., z. B. Salpetersäure, elektrisch so weit erhitzt, bis die Fl. den durch den Angriff dünner gewordenen u. infolgedessen heißeren Glühkörper nicht mehr benetzt.

Kl. 21g. Nr. 275978 vom 17/2. 1914. [30/6. 1914].

Johann Lingenhöl und **Ludwig Wolf**, Augsburg, *Verfahren zur Gewinnung phosphorescierender und emanierender Flächen und Lohen von beliebiger Form und Ausdehnung*. Es werden poröse, entsprechend erhitzte Platten, Kegel, Zylinder usw. mit einer vorher erhitzten Fettsäure in geschmolzenem oder verdampftem Zustande in Berührung gebracht.

Kl. 21h. Nr. 275979 vom 4/4. 1912. [29/6. 1914].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren zum Schmelzen von Metallen mit sehr hohem Schmelzpunkt, z. B. Wolfram, unter Benutzung des elektrischen Lichtbogens.* Es wird dem Schmelzgut zur Verhinderung von Blasenbildung Thoroxyd zugesetzt.

Kl. 22a. Nr. 275896 vom 1/7. 1913. [1/7. 1914].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man bei der Kombination von Diazo- oder Tetrazoverbb. mit *Triaminocarbazolmonosulfosäure* wertvolle Azofarbstoffe erhält. Der technische Wert dieser neuen Azofarbstoffe beruht vor allem darin, daß sie sich auf der Faser sowohl diazotieren und entwickeln, als auch mit Nitrodiazobenzol kuppeln lassen. Man erhält hierbei meist gelbbraune bis tiefschwarze Färbungen, die sich vor denen der bekannten Farbstoffe mit m-Diaminen oder m-Diaminsulfosäuren in Endstellung durch ihre Nuance und gute Wasch- und Lichtechtheit auszeichnen. Die Triaminocarbazolsulfosäure wird gewonnen, indem man das *Carbazol* zunächst hoch sulfiert, zweckmäßig bis zur B. einer Trisulfosäure, alsdann die S. durch Behandeln mit starken Nitrierungsmitteln in eine *Trinitrocarbazolmonosulfosäure* überführt und diese reduziert.

Kl. 22a. Nr. 276140 vom 3/5. 1913. [6/7. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven grünen Polyazofarbstoffen.* Man gelangt zu grünen Baumwollfarbstoffen, die durch Behandeln mit Formaldehyd auf der Faser waschecht werden, wenn man diazotierte Acidyldiamine oder Nitramine oder ihre Derivate oder Sulfosäuren mit einer eine Weiterdiazotierung gestattenden Mittelkomponente, wie Kresidin, α-Naphthylamin, 1-Amino-5-naphthol usw., oder ihre Sulfosäuren kuppelt, diazotiert und mit einem m-Aminobenzoderivat der 2,5,7-Aminonaphtholsäure kuppelt, nochmals diazotiert und nun mit Resorcin oder m-Aminophenol kuppelt und dann verseift, bezw. reduziert. Als m-Aminobenzolderivate der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure seien folgende erwähnt: *m-Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure, m-Aminobenzenyl-1,2-naphthylendiamin-5-oxy-7-sulfosäure, m-Aminobenzo-1,2-naphthothiazol-5-oxy-7-sulfosäure.*

Kl. 22a. Nr. 276141 vom 5/8. 1913. [6/7. 1914.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 276140; s. vorst. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven grünen Polyazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man entweder die Diazoverbb. der nach dem Verf. des Hauptpat. erhältlichen Prodd. mit Resorcin oder m-Aminophenol kuppelt oder diazotierte Acidyldiamine oder Nitramine oder ihre Derivate, bezw. Sulfosäuren mit einer eine Weiterdiazotierung gestattenden Mittelkomponente kuppelt, das Zwischenprod. weiter diazotiert, mit einem m-Aminobenzolderivat der 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure vereinigt, die Farbstoffe reduziert, bezw. verseift, tetrazotiert u. mit 2 Mol. Resorcin oder m-Aminophenol oder 1 Mol. Resorcin u. m-Aminophenol kuppelt. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des Prod. aus *Oxalyl-p-phenylendiamin-1,7-Naphthylaminsulfosäure* und *m-Aminobenzenyl-1,2-naphthylendiamin-5-oxy-7-sulfosäure.*

Kl. 22a. Nr. 276142 vom 5/8. 1913. [6/7. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 276140; früheres Zus.-Pat. 276141; s. vorst. Reff.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Ver-*

fahren zur Darstellung von substantiven grünen Polyazofarbstoffen. Es werden an Stelle von Acidyldiaminen, bezw. p-Nitroaminen α-, oder β-Naphthylamin oder ihre Sulfosäuren verwendet.

Kl. 22g. Nr. 276122 vom 8/12. 1912. [3/7. 1914].

Bruno Zschokke, Zürich, *Verfahren zur Herstellung von leicht abwasch- oder abreibbaren Rostschutzfetten*, dadurch gekennzeichnet, daß man einer wss. Lsg. von *Chromsäure* oder deren Salzen, welche das Eisen passiv macht, mit einem Fett oder Öl zu einer Emulsion vermischt.

Kl. 23c. Nr. 276043 vom 15/1. 1913. [1/7. 1914].

Stolle & Kopke und **Rudolf Russ**, Rumberg, Böhmen, *Verfahren zur Darstellung sulfonierter Öle oder Fette*, dadurch gekennzeichnet, daß das mit W. oder Salzlsg. vermischte sulfonierte Öl durch Zentrifugalkraft von der Waschflüssigkeit und der überschüssigen S. geschieden wird. Man gewinnt so *Türkischrotöl* von hoher Beständigkeit gegen die Einw. von SS., gegen Kalk- u. Magnesiumsalze, u. der Fähigkeit, mit W., auch mit hartem W., sowohl in neutralem, wie auch in stark saurem Zustande klare Lsgg. zu ergeben.

Kl. 29b. Nr. 276013 vom 14/11. 1912. [1/7. 1914].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Erzielen haltbarer weißer Färbung an aus primärer Acetylcelluloselösung ausgefällten Gebilden.* Man kann dieses Ziel dadurch erreichen, daß man der primären *Acetylcellulose*lsg. geeignete aromatische SS., Säureester, Ä. oder deren Gemenge zusetzt, diese Mischung kurze Zeit erwärmt, bis sie völlig klar ist, und die daraus durch Fällung mit W., wss. Salzlsgg. oder anderen Fällungsmitteln hergestellten Gebilde, z. B. Fäden, Folien, Flaschenkappen usw., auswäscht. Beim Auswaschen nimmt die Acetylcellulose eine gleichmäßige und dauernde, auch nach dem Auftrocknen haltbare Weißfärbung an. Werden den Lsgg. Farbstoffe zugesetzt oder die ausgefällten weißen Gebilde in gequollenem Zustande mit Farbbädern behandelt, so erzielt man undurchsichtige, farbige Gebilde. Durch Zusatz geeigneter Mittel zum Geschmeidigmachen läßt sich die Elastizität der Acetylcellulosegebilde beliebig beeinflussen. Aus dieser Mischung stellt man die gewünschten Gebilde usw. dar, die in bekannter Weise entsäuert werden und dabei die Weißfärbung annehmen. Statt Benzonaphthol, Benzoesäureäthylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäurepropylester, Phthalsäure, Anisol oder Benzylchlorid usw. der fertigen primären Acetylierungslsg. zuzusetzen, kann man sie auch dem Acetylierungsgemisch einverleiben und sie den Acetylierungsprozeß mit durchmachen lassen.

Kl. 30h. Nr. 276145 vom 19/4. 1913. [3/7. 1914].

Fritz Sauer, Breslau, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Eisenwässer*, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisensulfat, annähernd die gleiche Menge Alkalicarbonat und diese übersteigende Mengen schwefelsauren Alkalis in entlüftetem, kohlensäurehaltigem W. löst.

Kl. 39b. Nr. 275857 vom 3/6. 1913. [29/6. 1914].

Hans Blücher, Leipzig, und **Ernst Krause**, Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Herstellung plastischer Massen durch Einwirkung von Aldehyden auf eiweißhaltige Stoffe.* Es werden als eiweißhaltige Stoffe die Rückstände der Hefeextraktfabrikation eventuell in Mischung mit Füllmitteln und anderen Eiweißstoffen verwendet.

Kl. 40a. Nr. 275904 vom 29/7. 1913. [2/7. 1914].

Wilhelm Borchers, Aachen, und **Wilhelm Menzel**, Zinkhütte Billwärder bei Hamburg, *Verfahren der Scheidung von Kupfer, Blei und Zink aus sulfidischen und oxydischen Erzen, Aufbereitungs-, Zwischen- und Abfallprodukten durch vereinigte Röst-, Schmelz- Verflüchtigungs- und Laugereiarbeiten.* Es können durch ein Röstreaktionsschmelzen unter Zuhilfenahme von Reduktionsmitteln, also vereinigt mit einem reduzierenden Schmelzen, zunächst das Kupfer von Blei und Zink unter Verflüchtigung der letzteren, dann die teils in metallischer Form, teils als Oxyde und in geringen Mengen auch als Sulfide u. Sulfate in den leicht kondensierbaren Flugstaub übergegangenen Metalle Blei u. Zink durch Laugerei leicht voneinander geschieden werden, wenn man das Reaktionsschmelzen unter Beobachtung gewisser Bedingungen in elektrischen Öfen ausführt.

Kl. 42i. Nr. 275906 vom 14/5. 1913. [29/6. 1914].

Fritz Haber und **Richard Leiser**, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur akustischen Wetteranzeige in Gruben* mit Hilfe zweier Pfeifen, von denen mindestens die eine eine Membranpfeife ist, dadurch gekennzeichnet, daß beide Pfeifen durch ein und denselben, aus einem Druckregler hervorgehenden Gasstrom auf einen Oberton angeblasen werden, wobei erforderlichenfalls hinter der Verzweigung eine Drosselung des einen oder beider Gaswege vorgenommen wird.

Kl. 48a. Nr. 276257 vom 21/4. 1912. [4/7. 1914].

Marie Canac, Bourg-la-Reine (Seine, Frankreich), *Verfahren zur Vorbehandlung von auf galvanischem Wege unmittelbar zu vernickelnden Aluminiumgegenständen*, die zunächst mit alkal. reagierenden Laugen und darauf mit SS. behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß dem vorzugsweise Salzsäure enthaltenden sauren Bade Eisenfeilspäne, bezw. Eisenchlorür in geringen Mengen zugesetzt sind.

Kl. 57d. Nr. 275914 vom 5/1. 1913. [30/6. 1914].

August Nefgen, Siegburg, *Verfahren zur Vorbereitung von Kupfer für Pigmentgelatinedurchätzungen.* Das Kupfer wird mit einer dünnen Metallschicht überzogen.

Bibliographie.

Abraham, H., et **Sacerdote, P.**, Recueil de Constantes Physiques. Paris 1913. 4. XVI et 754 pg. av. 5 planches et figures. cart. Mark 42.

Arendt, R., Grundzüge der Chemie und Mineralogie. 11., vermehrte Auflage. Leipzig 1914. gr. 8. XIV und 517 SS. mit 1 farbigen Tafel und 268 Figuren. Leinenband. Mark 4,80.

Arup, P. S., Industrial Organic Analysis. London 1913. 8. 362 pg. with figures. cloth. Mark 7,90.

Blas, C., Traité élémentaire de Chimie Analytique. (3 volumes.) Vol. I: Analyse par la voie sèche ou au chalumeau. Paris 1913. 8. av. 41 figures. Mark 7. Vol. II et III. 4. et 5. édition. 1907—1911. 286 et 516 pg. av. figures. Mark 26,50.

Bloxam, C. L., Chemistry, inorganic and organic, with Experiments. 10. edition, rewritten by **A. G. Bloxam** a. **S. J. Lewis**. London 1913. roy 8. 890 pg. with figures. cloth. Mark 21,60.

Coupin, H., Lectures scientifiques sur la Chimie. Partie I: Généralités; biographies. Paris 1913. 8 380 pg. av. figures. Mark 2,50.

Desch, C. H., Metallographie. Deutsch von **F. Caspari**. (Bredigs Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, Band 12.) Leipzig 1914. gr. 8. VIII u. 265 SS. mit 5 Tafeln und 115 Figuren. Mark 14.

Feuchtmann, E., Beitrag zur Beurteilung bituminöser Stoffe unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung im Straßenbau. Berlin 1913. 8. 95 SS. mit 3 Tafeln. Mark 2,50.

Freundlich, H., Capillarchemie und Physiologie. 2., erweitete Auflage. Dresden 1914. 8. mit 5 Figuren. Mark 1,50.

Groth, L. A., Welding and Cutting Metals by aid of Gases or Electricity. New edition. London 1913. 8. 298 pg. with figures. cloth. Mark 6,20.

Handbuch der Mikroskopischen Technik. (10 Teile.) Teil 6: **Reitz, A.**, Apparate und Arbeitsmethoden der Bakteriologie. Band I. Stuttgart 1914. gr. 8. 95 SS. mit 77 Figuren. Mark 2,52.

Teil 2 und 9 (soweit bisher erschienen). 1913. 70 u. 72 SS. mit 98 Fig. Mark 4.

Köhler, H., Die Industrie der Cyanverbindungen, ihre Entwicklung und ihr gegenwärtiger Stand. Braunschweig 1914. gr. 8. XIV u. 200 SS. mit 30 Figuren. Mark 8.

Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten usw. 14., neu berechnete Auflage. Leipzig 1914. 8. 107 SS. Leinenband. Mark 2,80.

Langevin, P., et **Broglie, M. de**, La théorie du Rayonnement et les Quanta. Paris 1913. gr. in-8. VI et 461 pg. av. 21 figures. Mark 12,50.

Lepsius, B., Deutschlands Chemische Industrie 1888—1913. Berlin 1914. 8. III. und 107 SS. mit 1 Tafel. Mark 1,50.

Lock, R. H., Rubber and Rubber Planting. Cambridge 1913. 8. 260 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.

Low, A. H., Technical Methods of Ore Analysis. 6. edition, enlarged. London 1913. 8. with figures. cloth. Mark 12,60.

Lunge, G., und **Berl, E.**, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. 5., umgearbeitete Auflage. Berlin 1914. 8. XVI u. 305 SS. mit 15 Figuren. Leinenband. Mark 8.

Osmond, F., Microscopic Analysis of Metals. 2. edition, revised by **L. P. Sidney**. London 1913. 8 332 pg. with figures. cloth. Mark 8,60.

Regler, A., Hartgummi und Hartgummiersatz. Berlin 1914. gr. 8. 88 SS. mit 29 Figuren. Mark 2.

Roscoe, H. E., and **Schorlemmer, C.**, Treatise on Chemistry. 5. edition. Volume II: Metals. London 1913. roy 8. 1486 pg. with figures. cloth. Mark 31.

The complete work, 2 vols., 1911—13. 968 and 1486 pg. with fig. cloth. Mark 54.

Snyder, H., The Chemistry of Plant and Animal Life. 3. edition. London 1913. 8. cloth. Mark 6,70.

Thorpe E., and **others**, Dictionary of Applied Chemistry. New edition, enlarged. Volume V: Sodium—Z. London 1913. 4. 458 pg. with figures. cloth. Mark 46,50.

The complete work, 5 vols. with fig. cloth. Mark 232,50.

Werner, H., Das Färben der Rauchwaren. Leipzig 1914. Lex. 8. VIII u. 140 SS. mit Abbildungen. Mark 10.

Zeitschrift für Weinbau und Weinbehandlung. Organ des Deutschen Weinbau-Verbandes. Redigiert von **H. Klingner**. Berlin. gr. 8. mit Figuren. — Jahrgang 1: 1914 (12 Hefte). Mark 10.

Schluß der Redaktion: den 13. Juli 1914.