

Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 15.

14. Oktober.

Apparate.

A. Besson, *Der Perforationsapparat nach Kreis*. (Vortrag auf der 27. Jahresversamml. des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Bern am 4.—6/6. 1914.) Die Leistungsfähigkeit dieses App. ist nahezu auf das Doppelte derjenigen des App., den REICHMANN (Chem.-Ztg. 38. 259; C. 1914. I. 1238) beschreibt, zu steigern. Die Angaben REICHMANNs sind unzutreffend. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 301—3.) RÜHLE.

Max Wolf, *Über eine neue Wasserstrahlluftpumpe und das Fixieren und Einbetten mikroskopischer Objekte im Vakuum*. Es wird eine Wasserstrahlluftpumpe beschrieben, bei der im Gegensatz zu den heute allgemein üblichen ein Wasserstrudel als wirkendes Prinzip zur Anwendung gelangt. Die Konstruktion dieser Pumpe, die von der Fa. ERICH KOELLNER in Jena zu beziehen ist, ist aus der Fig. 11 verständlich; sie übertrifft alle anderen durch kräftige und schnelle Saugwirkung. Mit Hilfe dieser Pumpe ist man imstande, sich die Methoden des Einbettens und Fixierens im Vakuum mit verhältnismäßig einfachen Apparaten nutzbar zu machen und die praktische Bedeutung dieser Methodik in der Mikrotechnik zu erhöhen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 31. 19—22. 9/7. [30/1.] Zoolog. Lab. K. Forstakademie Eberswalde.) SCHÖNFELD.



Fig. 11.

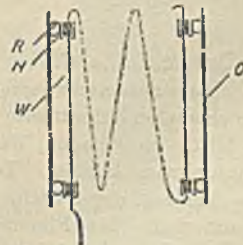


Fig. 12.



Fig. 13.

Erich Birnbräuer, *Vakuumofen mit indirekter Beheizung durch drahtförmiges Wolfram*. Der wesentliche Teil des Vakuumofens mit indirekter Beheizung durch XVIII. 2. 63

Wolframdraht besteht aus einem Quarzzylinder (s. Fig. 12) *Q*, in dem unten und oben ein massiver Ring *R* aus Quarz befestigt ist. Der Ring trägt 20 mit gepreßtem Wolfram gefüllte Quarznäpfchen *N*, durch welche mittels einer feinen Bohrung der Heizdraht *W* geführt wird. Über den Aufbau des ganzen Ofens müssen Einzelheiten im Original nachgelesen werden. Der App. wird von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin, hergestellt. (Chem.-Ztg. 38. 951. 25/7.)
JUNG.

Heinrich Hiller, *Ein neues Glühdreieck*. Das in Fig. 13 abgebildete Dreieck besteht aus einer Drahtkonstruktion von vernickeltem Hartheisen oder Kupfer mit verstellbaren Magnesiastäbchen. Es ist in den Dimensionen eines gewöhnlichen Porzellan- oder Tonröhrendreiecks gehalten und paßt in den aus zwei Schamottezylindern bestehenden Zugofen. Statt der Magnesiastäbchen können solche aus Quarz verwandt werden. Die Metallteile besitzen keine Lötstellen, sondern sind zum Zwecke größerer Stabilität autogen verschweißt. Das Dreieck ist zu beziehen von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW. 40, bezw. W. J. ROHRBECK'S Nachfolger, Wien V, Wehrgasse 18. (Österr. Chem.-Ztg. 17. 177. 1/7.; Chem.-Ztg. 38. 966—67. 30/7. Wien.)
PFLÜCKE.

Fritz Hinden, *Sicherheitsvorrichtung beim Arbeiten mit giftigen oder riechenden Gasen*. Es wird eine *Gaswaschflasche mit Sicherheitsvorrichtung* beschrieben. Die Waschflasche hat die übliche Größe und wird mit $\frac{1}{6}$ des Inhalts mit Waschfl. beschickt. Wird die Gasabfuhr vermindert oder gesperrt, dann wird die Waschfl. in die Sicherheitskugel hinaufgedrückt, u. der Gasüberschuß entweicht durch diese in eine angeschlossene, jederzeit offene Leitung, die ins Freie oder in den Fabrikamin führt. Kann eine eingetretene Verstopfung wieder rückgängig gemacht werden, dann wird die in die Sicherheitskugel eingedrückte Fl. automatisch erneut hinuntergehebert.

Einem ähnlichen Zweck dient eine *Manometerflasche mit Sicherheitsventil*, die in Gasleitungen eingeschaltet wird, wo ein Waschen des Gases überflüssig ist. (Chem.-Ztg. 38. 1009. 11/8. Chem. Lab. d. mineralogisch-geologischen Inst. Univ. Basel.)
JUNG.

Neues Dreieck zum Glühen von kleinen Schmelzriegeln im Laboratorium. Es besteht aus einem zusammengenieteten Bande aus verzinktem Eisen oder Nickel, das mit der schmalen Schnittseite auf der Unterlage aufliegt. Jede der drei Seiten ist in der Mitte so gebogen, daß sie ein an einem Ende spitz zulaufendes Tonsteinchen aufnehmen können. Diese 3 Steinchen dienen als Auflage für den Tiegel. Der Abstand der 3 Steinchen voneinander ist verstellbar. Das Metallband liegt ganz außerhalb der Flamme. Zu beziehen von J. H. BÜCHLER, Breslau I, Altbüßerstraße. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 283—84. 15/8.)
RÜHLE.

Hedwig Bender, *Untersuchungen am Lummer-Pringsheimschen Spektralflickerphotometer*. Das LUMMER-PRINGSHEIMSche Spektralflickerphotometer vergleicht die Helligkeit zweier Spektralfarben einer und derselben Lichtquelle miteinander (vgl. THÜRMELE, Ann. der Physik [4] 33. 1139). Kennt man nun die Empfindlichkeit des Auges für die beiden Farben, so kann man das Verhältnis der Intensitäten und daraus nach den Strahlungsgesetzen die schwarze Temperatur des Strahlers berechnen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit der Best. der Empfindlichkeitskurve für verschiedene Farben. Die foveale Empfindlichkeit eines und desselben Beobachters ergab sich zu verschiedenen Zeiten als konstant. Bei verschiedenen Beobachtern liegt die maximale Empfindlichkeit stets im Gelbgrün, in der Nähe von $550 \mu\mu$, doch treten individuelle kleine Unterschiede auf. Bei

total Farbenblinden liegt das Maximum der Empfindlichkeit bei 515μ . Mit der bekannten Sehschärfenmethode erhält man die gleiche spektrale Verteilung der Helligkeit wie mit der Flickermethode, doch ist die letztere die genauere. Verss. mit normalen dunkeladaptierten Augen bestätigten das Ergebnis, daß die Stäbchen des normalen Auges mit den Netzhautelementen des total farbenblinden Auges übereinstimmen. (Ann. der Physik [4] 45. 105—32. 14/8. [15/5.] Breslau. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

G. Wulff, *Apparatur zur Krystallröntgenogrammetrie*. Die von LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING beschriebene Apparatur zur Erhaltung der Krystallröntgenogramme (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1912. 303. 363; Ztschr. f. Krystallogr. 52. 58; C. 1913. I. 1387) bedarf einiger wesentlicher Verbesserungen, die zur genaueren Ausmessung des Bildes dienen können. Vf. beschreibt eine Apparatur, mittels deren 1. die Richtung des primären Strahles in bezug auf den Krystall und auf die photographische Platte, 2. die Entfernung des Zerstreungspunktes der sekundären Strahlen von der photographischen Platte bestimmt werden kann, und 3. möglichst kompakte Zusammenstellung der einzelnen Teile und Instrumente erreicht wird. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 59—64. 23/6. Moskau.) ETZOLD.

G. Rodillon, *Über ein Präzisionsureometer*. Mit Hilfe dieses neuen Apparates (Fig. 14) kann man gleich genau den Harnstoffgehalt des Harns und des Blutes bestimmen. Der App. besteht aus einer Trichterröhre *R*, der Hypobromitkugel *H* von etwa 15 ccm Fassungsvermögen, dem Reaktionsraum *L*, der in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilten Gasometeröhre *G*, dem oberen Dreiwegehahn, dem mittleren Hahn u. dem unteren Hahn. — Man hält den App. etwas geneigt, stellt den Dreiwegehahn auf 1 und öffnet die beiden anderen Hähne. Man gibt die zu analysierende Fl. in die Trichterröhre *R*, von wo aus die Fl. in den Reaktionsraum *L* gelangt, spült zwei- bis dreimal mit *W.* oder Lauge nach, schließt den mittleren Hahn und bringt den Dreiwegehahn in die Stellung 2, wodurch *L* völlig abgeschlossen wird. Hierauf bringt man mit Hilfe einer Tropfflasche die erforderliche Menge Hypobromitlg. in die Trichterröhre *R*, von wo aus sie in die Kugel *H* gelangt, darauf achtend, daß kein Tropfen des Reagens im Dreiwegehahn zurückbleibt, worauf man diesen in die Stellung 3 bringt. Nunmehr stellt man den App. in einen mit *W.* gefüllten Zylinder, derart, daß das *W.* bis zur Mitte des Dreiwegehahns reicht. Nach einigen Minuten hebt man den App. etwas in die Höhe und läßt durch Drehen des Dreiwegehahnes nach beiden Richtungen das *W.* in die Gasometeröhre *G* bis zum Nullpunkt steigen, wobei es mit dem äußeren *W.* gleich hoch stehen muß, und stellt sodann den Dreiwegehahn wieder auf 3 ein. Nun öffnet man den mittleren Hahn, ohne den App. ganz aus dem *W.* herauszunehmen, wodurch das Reagens in den Raum *L* gelangt, und schließt dann in derselben Weise auch den unteren Hahn. Jetzt nimmt man den App. aus dem Wasserzylinder heraus und schüttelt.

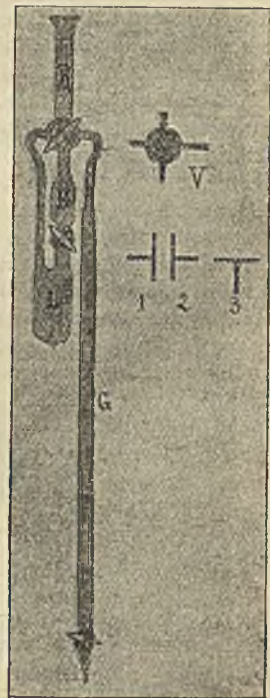


Fig. 14.

ihn zwanzigmal in senkrechter Lage, taucht ihn wieder in den Wasserzylinder ein, öffnet den unteren Hahn unter W. und liest nach einigen Minuten in üblicher Weise ab. Schließlich wiederholt man die Best. unter den gleichen Bedingungen mit einem bestimmten Volumen einer Harnstofflg. von bekanntem Gehalt.

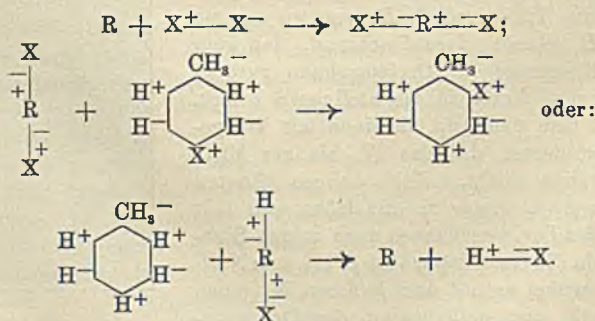
Bezeichnet man mit V das von der fraglichen Fl. entw. N.-Volumen (in ccm), mit x die in 1000 ccm dieser Fl. enthaltene Harnstoffmenge, mit V' und U die der Harnstofflg. von bekanntem Gehalt entsprechenden N- und Harnstoffwerte, so ergibt sich x zu $U \times V / V'$. (Bull. d. Sciences Pharmacol 21. 395—99. Juli.)

DUSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

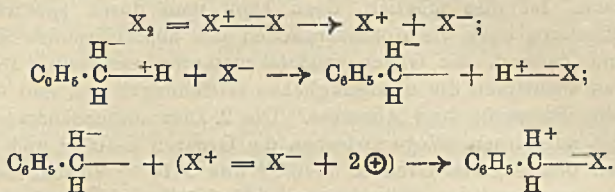
A. Berthoud, *Die Physikalische Chemie im Jahre 1913*. Zusammenfassender Bericht. (Journ. de Chim. physique 12. 289—352. 10/6. Neuchatel. Lab. f. Physik. Chem.) SACKUR.

Harry Shipley Fry, *Erklärungen einiger stereochemischer Probleme mittels der Elektronenauffassung der positiven und negativen Valenzen*. II. Halogensubstitution im Benzolkern und in der Seitenkette. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. I. Mitteilung Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 262; C. 1914. I. 1724) behandelt Vf. hauptsächlich die theoretische Deutung der Einw. von Halogenen auf Toluol vom Standpunkt der von ihm gegebenen Erklärung der Valenz. Die BRUNERSche Auffassung, wonach Kernsubstitution auf Halogenatome, Seitenkettensubstitution auf Halogenmoleküle zurückzuführen ist, betrachtet er als nicht statthaft, weil sie nicht die Tatsache berücksichtigt, daß Kernsubstitution im Gegensatz zur Seitenkettensubstitution nicht eine Oxydation u. Reduktion einschließt. BANCROFTS Annahme, daß Kernsubstitution auf negative Halogenatome zurückführbar ist, steht nicht im Einklang mit der Tatsache, daß in o- und p-Stellung substituierte Halogenatome im Toluol positiv sind; der Annahme, daß in der Seitenkette substituiertes Halogen positiv ist, widerspricht der negative Charakter des Halogenatoms im Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid. Auch gegen die HOLLEMANSche Auffassung von Kern- u. Seitenkettenhalogensubstitution (nach der bei der letzteren molekulares Brom, bei der ersteren ein Perbromid, HBr_n , einwirkt) werden Einwände erhoben. Für den Mechanismus der Kernsubstitution gibt Vf. folgendes Schema, wobei R irgendeinen Halogenüberträger (z. B. Wasser, Pyridin, Phosphortrichlorid etc.) bedeutet:



Es wird also im Laufe der Substitution eine Halogensäure vom Typus $\text{H}^+ \text{---} \text{X}$ eliminiert (nicht $\text{H}^- \text{---} \text{X}$). Wenn bei der Kernsubstitution weder Oxydation, noch Reduktion stattfindet, ist die Eliminierung von $\text{H}^+ \text{---} \text{X}$ ein entscheidender Beweis

für den positiven Charakter des substituierten Halogenatoms. Andererseits spricht experimentelles Beweismaterial dafür, daß bei der Seitenkettensubstitution die substituierten Halogenatome negativ sind. Das zurückbleibende positive Halogenatom („nascierendes Halogen“) wirkt als Oxydationsmittel, das die negative Valenz des Kohlenstoffs in eine positive verwandelt:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1035—47. Mai. [16/3.] Cincinnati. Univ. Ohio.) BUGGE.

Gustav F. Hüttig, *Physikalisch-chemische Untersuchungen der Oxy- und Dioxyanthrachinone mit besonderer Berücksichtigung ihres Beizfärbvermögens*. Die sogenannten Beizenfarbstoffe färben die Faser nur, wenn diese vorher mit einem geeigneten Stoff, z. B. einem Metallhydroxyd imprägniert ist. Es ist noch unentschieden, ob diese Färbung in der B. einer gewöhnlichen Verb., eines Salzes, besteht oder auf einem Adsorptionsvorgang beruht. Um diese Frage zu entscheiden, hat der Vf. versucht, einen Zusammenhang zwischen dem Beizfärbvermögen einiger Farbstoffsäuren u. ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften, vornehmlich ihrer Löslichkeit und ihrer Dissoziationskonstante festzustellen. Die Ergebnisse werden in folgender Tabelle mitgeteilt:

Farbstoff	Löslichkeit bei 25° Mol/Liter	Dissoziationskonstante
Alizarin	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$k_1 = 6,6 \cdot 10^{-9} \quad k_2 = 1,1 \cdot 10^{-12}$
Chinizarin	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
α -Oxyanthrachinon	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$
β -Oxyanthrachinon	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$
Anthrarufin	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-11}$
Chrysazin	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-9}$
Anthraflavin	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$

Die Farbstoffe sind nach abnehmendem Beizvermögen geordnet. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen den drei tabellierten Eigenschaften ist nicht nachzuweisen. Aus diesem Grunde kann man schließen, daß der Färbvorgang nicht in einer einfachen Salzbildung besteht, sondern daß Adsorptionsvorgänge wohl auch eine Rolle spielen.

Zur Best. der Dissoziationskonstante war die gewöhnliche Leitfähigkeitsmethode nicht ausreichend, weil die Ionenspaltung in der rein wss. Lsg. zu klein ist. Die Größen der Tabelle wurden nach bekannten Prinzipien durch Best. der Löslichkeit in W., in schwachen und starken Basen ermittelt. Zur quantitativen Best. der Ionenkonzentration wurde die colorimetrisch-spektralanalytische Methode benutzt. Einzelheiten der Versuchsanordnung müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 129—68. 7/4. [8/1.] Prag. Deutsche Hochschule und Leipzig. Chem. Lab. der Univ.) SACKUR.

Gustav F. Hüttig, *Die Anwendung der Spektralanalyse auf chemische Gleichgewichtsprobleme*. In der Lsg. eines Farbstoffsalzes stehen ungespaltene gefärbte

Molekeln mit verschiedenen gefärbten Ionen im Gleichgewicht. Die spektrale Lichtabsorption wird also von der Konzentration aller Komponenten abhängen. Durch Variation der optisch-inaktiven Komponenten dieses Gleichgewichtes wird es meist möglich sein, das Gleichgewicht nach der einen oder anderen Seite so zu verschieben, daß man praktisch das Spektrum einer einzigen gefärbten Molekülart bestimmen kann. Ist dies möglich, dann kann man durch spektralanalytische Unters. der Mischung auch die Konzentrationen der absorbierenden Komponenten bestimmen und dadurch die Gleichgewichtskonstanten ermitteln. Der Vf. stellt nach bekannten Prinzipien die diesbezüglichen Gleichungen auf und verifiziert sie an Salzlsgg. des *Purpurins* und *Alizarins*. Die 2. Dissoziationskonstante des Purpurins ließ sich auf diesem Wege zwischen die Grenzen $2 \cdot 10^{-11}$ und $2 \cdot 10^{-15}$, die dritte zwischen den engeren Grenzen $1 \cdot 10^{-15}$ und $5 \cdot 10^{-15}$ einschließen, und die 2. Dissoziationskonstante des Alizarins zu $1,15 \cdot 10^{-12}$, in Übereinstimmung mit einer früheren Best. des Vf. (vgl. vorsteh. Referat). (Ztschr. f. physik. Ch. '88. 172—90. 10/7. [25/3.] Chem. Lab. d. Univ. Leipzig.) SACKUR.

James Kendall, *Die Ausdehnung des Verdünnungsgesetzes auf konzentrierte Lösungen*. (Vgl. Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 38; C. 1914. I. 841.) Das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz: $\gamma^2/(1-\gamma) \cdot v = K$ oder $c_i^2/c_u = K$ ($\gamma =$ Ionisationsgrad, $v =$ Verdünnung, $K =$ Dissoziationskonstante, $c_u =$ Konzentration des nicht ionisierten Teiles, $c_i =$ Ionenkonzentration) gilt nur für kleine Ionenkonzentrationen und kleine Gesamtkonzentrationen des Elektrolyten, versagt aber für die genaue Wiedergabe des Dissoziationsgleichgewichtes schwacher Elektrolyte. Vf. leitet eine modifizierte Form dieses Gesetzes ab, die auch bei hohen Konzentrationen Gültigkeit besitzt. Zugrunde gelegt wird dem neuen Gesetz die Annahme, daß die Dissoziation des nicht dissoziierten Moleküls RX in der Lsg. eines binären Elektrolyten in seine Komponenten R^+ und X^- nicht spontan vor sich geht, sondern durch den Anprall mit Molekülen des Lösungsmittels erfolgt. Infolgedessen muß die Konzentration des Lösungsmittels in der Lsg. in der Gleichgewichtsgleichung auftreten; das aus der Dissoziationsgleichung: $RX \rightleftharpoons R^+ + X^-$ abgeleitete Verdünnungsgesetz $c_i^2/c_u = K$ nimmt daher die Form $c_i^2/c_u \cdot c_s = K$ an, worin c_s die Konzentration des Lösungsmittels in der Lsg. bedeutet. In der Form $c_i^2/c_u = K c_s$ geschrieben, läßt diese Gleichung erkennen, daß, in qualitativer Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen, c_i^2/c_u bei hohen Konzentrationen der gelösten Substanz nicht konstant ist, sondern abnimmt. Die quantitative Gültigkeit der Gleichung für hohe Konzentrationen läßt mit Hilfe von D.-Daten erweisen, die im Original für Essigsäure zusammengestellt sind. Die Ergebnisse der Arbeit berühren sich mit den Resultaten WALDENS (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1649; C. 1914. I. 213). Das Dissoziationsvermögen der Moleküle des Lösungsmittels ist auf ihren ungesättigten Charakter zurückzuführen, d. h. auf die Anwesenheit freier Valenzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1069—88. Juni. [23/1.] Columbia und New York City. Nichols Lab. of Inorgan. Chemistry.) BUGGE.

W. R. Bousfield, *Die osmotischen Daten im Zusammenhang mit fortschreitender Hydratation*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 105. 600; C. 1914. I. 1624.) Bei der experimentellen Unters. des Zusammenhanges der Dampfdruckerniedrigung mit dem osmotischen Druck hat sich herausgestellt, daß bei konz. Lsgg. von Elektrolyten bessere Resultate erhalten wurden, wenn D , ρ , gleich 1 gesetzt wurde. Diese Erfahrung läßt sich nun als eine theoretische Folge der Beziehungen von CALLENDAR erweisen, wenn man sich auf den Boden der Dampfdrucktheorie des osmotischen Druckes (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 90. 41; C. 1914. I. 1624) stellt, nach welcher sich der osmotische Druck nicht mit dem hydrostatischen Druck ändern

kann. Dann findet man nämlich, daß die Größe U von CALLENDAR innerhalb der erreichbaren Genauigkeit das spez. Volumen des W. ist. Berücksichtigt man dieses, so folgt aus der Änderung von U mit dem Flüssigkeitsdruck: $P/R'T = \Delta/F' = \delta p/p = i/(h-n)$, wobei P der osmotische Druck in Atm., Δ die Gefrierpunktniedrigung, $\delta p/p$ das Verhältnis der Dampfdruckerniedrigung zum Dampfdruck des W. bei derselben Temp., h die Zahl der Molekeln W. auf 1 Mol. der gelösten Substanz und i der Ionisationsfaktor ist; die besten Werte der Konstanten sind $R' = 4,557$ und $F' = 103,6$. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 90. 544—48. 1/8. [25/6.*].)

FRANZ.

George Mc P. Smith, *Der ideale Diffusionskoeffizient und ein Fundamentalgesetz über die Diffusion von gelösten Substanzen in Flüssigkeiten*. Der Diffusionskoeffizient D ist gegeben durch die Formel $dS = -Dq \frac{dc}{dx} dt$, worin dS diejenige Menge gel. Substanz ist, die im Punkt x in der Zeit dt durch den Querschnitt q eines Diffusionszylinders unter dem Einfluß des Konzentrationsgefälles $\frac{dc}{dx}$ geht. Er kann definiert werden als diejenige Menge gelöster Substanz (in g), die in der Zeit 1 (z. B. in 1 Tag) in dem Querschnitt 1 qcm durch das Konzentrationsgefälle 1 g mit der Geschwindigkeit 1 cm pro Tag geht. Dividiert man eine Reihe von D -Werten, die für verschiedene Substanzen bei einer u. derselben Temp. bestimmt worden sind, durch das entsprechende Mol.-Gew., so erhält man — vorausgesetzt, daß die gel. Substanzen nicht ionisiert sind oder anderen Komplikationen unterliegen — Werte, denen eine wirkliche physikalische Bedeutung zukommt. Der „ideale Diffusionskoeffizient“ $I = D/M$ gibt die Zahl der Mole einer Verb. an, welche in dem Querschnitt 1 in der Zeit 1 durch das molare Konzentrationsintervall 1 mit der Geschwindigkeit 1 gehen würde, vorausgesetzt, daß jedes Mol. der Verb. unter Beibehaltung seiner Gestalt, Konfiguration u. Geschwindigkeit sein Moment auf den reziproken Wert reduzierte. Trägt man die Logarithmen der idealen Diffusionskoeffizienten einer Reihe von ÖHOLM untersuchter Substanzen (Acetamid, Harnstoff, Dicyandiamid etc., vgl. Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 23; C. 1913. I. 1650) als Ordinaten, die Logarithmen der entsprechenden Mol.-Geww. als Abszissen ab, so erhält man eine gerade Linie, deren Gleichung $\log I + n \log M = \log K$ ist, worin K eine Konstante, und n der Winkel der Geraden mit der Abszissenachse ist. Hieraus leitet sich ein neues fundamentales Diffusionsgesetz ab: $IM^n = K$. Diese Beziehung gestattet, entweder für Substanzen von bekanntem Mol.-Gew. I zu berechnen oder für Substanzen, deren Diffusionskoeffizient D bekannt ist, das Mol.-Gew. zu ermitteln. Als Anwendung wird die Berechnung des Mol.-Gew. von *Dextrin* gegeben, die zu dem Wert 4815 führt [was einer Formel $(C_6H_{10}O_5)_{30}$ entsprechen würde]. — Über die Rolle des idealen Diffusionskoeffizienten bei der Diffusion von *Gasen* durch W., sowie bei der Diffusion von *Metallen* in *Quecksilber* ist Näheres im Original nachzulesen; desgleichen über die Erörterung der Analogie der Gleichung $IM^n = K$ mit der Gleichung $p v^r = \text{konst.}$ (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 847 bis 864. Mai. [13/3.] Urbana, Ill. Univ.)

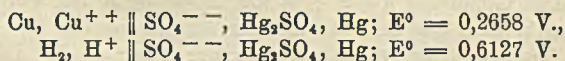
BUGGE.

E. B. R. Prideaux, *Diffusions- und Membranpotentiale*. Das Membranpotential kann als Diffusionspotential erklärt werden, indem man eine Hemmung der Ionenbewegung durch die Membran annimmt; dann muß man aber eine konstante Überführungszahl des Anions in der Membran finden können, die von der in der Lsg. verschieden ist. Für Natriumbenzoat wurde nun aus den Ionenbeweglichkeiten und aus einer Reihe von Diffusionspotentialen die Überführungszahl des Anions

zu 0,388 gefunden, die an einer Pergamentmembran auf 0,286 sinkt. Die Kupferferrocyanidmembran war für diese Unterss. nicht geeignet, da Störungen durch Nebenrkk. eintraten. (Chem. News 109. 291—93. 19/6. Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab.) FRANZ.

Franz Rother, *Der Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Kontaktabständen und die Elektronenatmosphären der Metalle.* (Ann. der Physik [4] 44. 1238—72. 4/8. — C. 1914. I. 602.) SACKUR.

Gilbert N. Lewis und William N. Lacey, *Das Potential der Kupferelektrode und die Aktivität zweiwertiger Ionen.* Für die Berechnung des Dissoziationsgrades oder der Aktivität der Ionen in Salzen von polyvalentem Typus ist die Best. der freien Lösungsenergie nötig. Vff. ermittelten zu diesem Zweck die EMKK. der Zellen Cu, CuSO₄, 0,05 M, Hg₂SO₄, Hg und Cu, CuSO₄, 0,005 M, Hg₂SO₄, Hg, die zu 0,3928 und 0,4226 V. gefunden wurden (bei 25°). Die Differenz beider Werte, 0,0298 V., ist die EMK., die der freien Lösungsenergie des Kupfersulfats von 0,05 M bis 0,005 M entspricht. Berechnet man diese Differenz aus den Leitfähigkeitswerten von CuSO₄, so erhält man den Wert 0,0472 V. (Differenz: 0,0174 V.). Eine andere Methode zur Berechnung der freien Lösungsenergie gründet sich auf Schmelzpunktsbestst. u. führt zu den Werten 1590 cal. (zwischen 0,05 M u. 0,005 M) und 1949 cal. (zwischen 0,005 und 0,0005 M). Der erstere Wert gibt, multipliziert mit dem mechanischen Wärmeäquivalent u. dividiert durch das doppelte FARADAYsche Äquivalent, den Wert 0,0344 V., der mit der oben gefundenen Differenz 0,0298 V. identisch sein müßte. Der zweite Wert, 1949 cal., der 0,0422 V. entspricht, gestattet, die EMK. bei 0,0005 M aus der bei 0,005 M zu berechnen: Cu, CuSO₄, 0,0005 M, Hg₂SO₄, Hg; E = 0,4648 V. E°, die Differenz zwischen den beiden normalen Elektrodenpotentialen Cu, Cu⁺⁺ u. Hg, Hg₂SO₄, SO₄[—], ergibt sich hieraus zu 0,2658 V. Die Unters. von Zellen vom Typus H₂, H₂SO₄, Hg₂SO₄, Hg ergab folgende Resultate: H₂, H₂SO₄, 0,05 M, Hg₂SO₄, Hg; E = 0,7545 V. und H₂, H₂SO₄, 0,005 M, Hg₂SO₄, Hg; E = 0,8160 V. Für E°, die Differenz zwischen den normalen Elektrodenpotentialen H₂, H⁺ und Hg, Hg₂SO₄, SO₄[—], wurde der Wert 0,6157 V. berechnet. Aus den normalen EMKK., d. h. aus den EMKK. bei (hypothetisch) molaren Konzentrationen:



ergibt sich durch Subtraktion: Cu, Cu⁺⁺ || H⁺, H₂; E° = —0,3469 V. Setzt man das normale Wasserstoffpotential gleich 0, so ist also das normale Elektrodenpotential von Kupfer gegen Cupriion bei 25° E° = —3469 V.; dieser Wert ist wahrscheinlich genau bis auf 1 Millivolt. Über einen Vers., mittels einer anderen, weniger genauen Methode das normale Kupferelektrodenpotential zu ermitteln, siehe Näheres im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 804—10. Mai. [16/3.] Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

The Svedberg, *Über die Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten.* Es ist bekannt, daß aus gewissen Substanzen, die spontan mikroskopische fl. Krystalle bilden können, mit Hilfe eines Magnetfeldes einachsige anisotrope fl. Medien von beliebiger Ausdehnung hergestellt werden können. Diese Stoffe eignen sich zu einer Unters. der Anisotropie beliebiger physikalischer Eigenschaften, z. B. der elektrischen Leitfähigkeit. Zur Unters. gelangten *Paraazoxyanisol*, *Paraazoxyphenetol* und *Anisaldazin*, die durch Zusatz der Elektrolyte *Chlorwasserstoff* und *α-Dinitronaphtholcalcium* leitend gemacht wurden. Zur Best. der Leitfähigkeit in

den beiden aufeinander senkrechten Richtungen wurde die Fl. zwischen zwei blanke Pt-Elektroden gebracht, und der Widerstand wurde mit rasch kommutiertem Gleichstrom an einem Drehspulgalvanometer bestimmt. Die Temp. wurde bis herauf zum Klärpunkt variiert. Zur Herst. der Anisotropie dienten magnetische und elektrische Felder, sowie capillare Kräfte. Als Maß der Anisotropie dient das Verhältnis der Leitfähigkeit in den beiden senkrechten Richtungen. Dies Verhältnis wächst mit wachsendem Magnetfeld bis zu einem konstanten Werte. Die Abhängigkeit der Anisotropie von den äußeren Variablen ist bei allen untersuchten Stoffen qualitativ die gleiche. Wahrscheinlich beruht diese Anisotropie des Leitvermögens nicht auf einer Veränderung des Dissoziationsgrades durch den Elektrolyten, sondern auf einer Anisotropie des Ionenwiderstandes oder der inneren Reibung des Lösungsmittels. Geht man von der BOSEschen Schwarmtheorie aus, so kann man annehmen, daß die Schwarmbildung die Bewegung der Ionen in der Achsenrichtung erleichtert und senkrecht zu ihr erschwert. Da die Wärmebewegung desorientierend wirkt, so wird die Anisotropie durch Temperaturerhöhung vermindert. Die Anisotropie ist bei Elektrolyten mit unsymmetrischen Ionen größer als bei solchen mit gleichartigen Ionen. (Ann. der Physik [4] 44. 1121—50. 4/8. [12/4.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

C. Tubandt und Erich Lorenz, *Molekularzustand und elektrisches Leitvermögen kristallisierter Salze*. Um eine zuverlässige Grundlage für Schlüsse auf die mole-

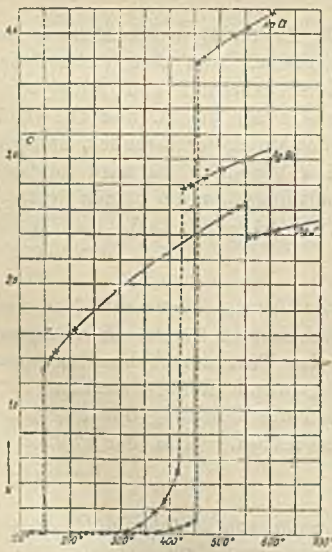


Fig. 15.

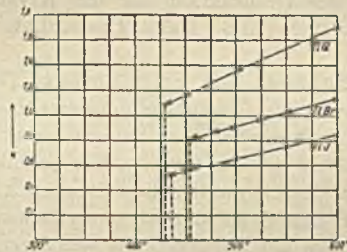


Fig. 16.

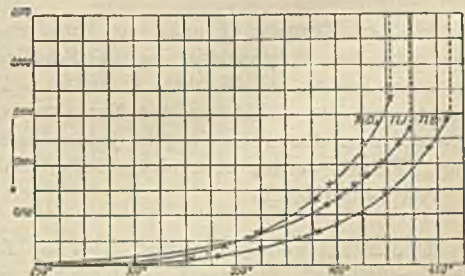


Fig. 17.

kularen Umlagerungen bei den verschiedenen Zustandsänderungen zu erhalten, wird hier versucht, an einer Reihe von verhältnismäßig niedrig schmelzenden Salzen, den Haloiden von Silber, Thallium, Kupfer, Quecksilber u. Cadmium exakte Messungen der Leitfähigkeit ober- und unterhalb des F. durchzuführen. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind für Silberjodid, -bromid und -chlorid in Fig. 15, für

Thalliumjodid, -bromid und -chlorid in Figg. 16 u. 17 dargestellt. Die Messungsergebnisse bei den Ag-Verbb. stimmen mit denen KOHLRAUSCHS im allgemeinen überein. Abweichend von KOHLRAUSCH fanden Vf. aber, daß am F. ein deutliche Diskontinuitätsprung vorhanden ist. Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß Jodsilber beim Erstarren eine Erhöhung seines Leitvermögens aufweist. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des regulären Jodsilbers ist viel kleiner als der anderer fester Salze; er ist nur wenig größer als der des geschmolzenen Salzes. Ein Umwandlungspunkt wurde für Jodsilber genau bei 144,6° gefunden, während Chlor- und Bromsilber solche Umwandlungspunkte nicht aufwiesen. Bei den Thallohaloiden wurden ebenfalls nirgends Umwandlungspunkte beobachtet, die FF. lagen für Thallochlorid bei 427°, Thallobromid bei 457° und Thallojodid bei 436°, die EE. entsprechend bei 426, 454, 434°.

Die Nichtexistenz fl.-krystalliner Formen bei den Silber- und Thallohaloiden wurde nachgewiesen. Ferner ergab sich, daß die anodische „Auflösung“ des Ag in den festen Salzen ohne Störung verläuft, u. daß das FARADAYsche Gesetz auch bei festen krystallisierten Körpern Gültigkeit hat. Der rein elektrolytische Charakter der Elektrizitätsleitung in den festen Ag-Salzen steht außer Zweifel. Die Tatsache, daß festes krystallisiertes Jodsilber ein höheres elektrisches Leitvermögen besitzt, als der Schmelzfuß, wird mit Hilfe von TAMMANS Theorie des Polymorphismus erklärt. Das feste reguläre AgJ ist stärker dissoziiert als das geschm. Salz. Die erhebliche Widerstandszunahme, die AgCl, AgBr und die Thallohaloide am E. aufweisen, deuten auf ein Komplexwerden der Moleküle und damit Verminderung der Dissoziation bei der Krystallisation hin. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 513—42. 19/5. [10/3.] Halle. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

C. Tubandt und Fritz Lorenz, *Das elektrische Leitvermögen als Methode zur Bestimmung des Zustandsdiagramms binärer Salzgemische*. Aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurven der Salzgemische Silberjodid-Silberbromid und Silberjodid-Silberchlorid werden unmittelbar Schlüsse auf die Art der die B. und Umwandlung von Mischkrystallen begleitenden Änderungen des Molekularzustandes, namentlich auf den Grad der elektrolytischen Dissoziation gezogen. Es wird aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen ein Zustandsdiagramm der beiden Systeme gezeichnet und diskutiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 543—61. 19/5. [1/2.] Halle. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

Walter Kupper, *Einfluß von Röntgen-, ultravioletten, Becquerelstrahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf die Schallgeschwindigkeit in Gasen*. Berichtigung (Ann. der Physik [4] 43. 905; C. 1914. I. 1539). Im Text der Abhandlung war gesagt, daß die Erhöhung des Verhältnisses c_p/c_v durch Röntgenstrahlen 10% beträgt. Aus den Tabellen geht jedoch hervor, daß die Erhöhung nur $2\frac{1}{2}\%$ beträgt. Ferner werden noch einige andere Zahlen berichtigt. (Ann. der Physik [4] 45. 176. 14/8. [15/6.]) SACKUR.

L. Janicki und R. Seliger, *Über die Lichtemission von Metaldämpfen in der Glimmentladung*. Für die Verschiedenheit des Bogen- und Funkenspektrums der Elemente hat man bisher noch keine ausreichende Erklärung, weil man die Erregungsbedingungen noch nicht genau kennt. Für die Glimmentladung liegen die Verhältnisse günstiger, weil man weiß, daß die Lichterregung in der positiven Säule und im negativen Glimmlicht sich nur durch die Geschwindigkeit unterscheidet, mit der die erregenden Elektronen auf die emittierenden Molekeln auf treffen. Deswegen wurde nach einer Anordnung, die im Referat nicht kurz zu beschreiben ist, das Spektrum der Glimmentladung an verschiedenen Metaldämpfen

untersucht. Das zu untersuchende Metall wurde selbst als Elektrode benutzt und durch den Glimmstrom zum Verdampfen gebracht. Die Verss. wurden mit *Cadmium*, *Zink*, *Magnesium*, *Blei*, *Aluminium*, *Zinn*, *Silber*, ferner mit *Tellur* und *Silicium* ausgeführt. Ganz allgemein ergab sich, daß das Spektrum des negativen Glimmlichts dem Funkenspektrum, das der positiven Säule dem Bogenspektrum gleicht. Nur beim Tellur trat diese Analogie nicht auf. (Ann. der Physik [4] 44. 1151—68. 4/8. [17/4.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Maurice Prud'homme, *Brechungssexponent am kritischen Punkt*. (Vgl. auch Journ. de Chim. physique 11. 589; C. 1914. I. 10.) Nimmt man an, daß das spezifische Refraktionsvermögen R von der Temp. unabhängig ist, so läßt sich nach der bekannten quadratischen Formel das Brechungsvermögen n_c am kritischen Punkt berechnen zu $n_c = \sqrt{\frac{1 + 2R d_c}{1 - R d_c}}$ (d_c ist die kritische Dichte). Die Ausrechnung für viele organische Stoffe zeigt, daß n_c innerhalb einer homologen Reihe konstant ist, aber von Reihe zu Reihe variiert. So ist z. B. bei den Paraffinen $n_c = 1,122$, bei den Estern 1,117 und bei den Benzolderivaten 1,160. Der Ausdruck $\frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2}$ ist der Bruchteile des kritischen Volumens, der von den Molekeln wirklich eingenommen wird; er ist viel kleiner, als man es theoretisch erwarten sollte. Dies hängt damit zusammen, daß das Volumen am kritischen Punkt bekanntlich viel größer ist, als es theoretisch sein sollte. (Journ. de Chim. physique 12. 282—88. 10/6. 1914. [17/12. 1913.] SACKUR.

Franz Mayer, *Über sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei geringer Geschwindigkeit der Primärstrahlen und über deren Absorption*. Es ist bekannt, daß Primärstrahlen nur dann in Gasen eine Sekundärstrahlung hervorrufen, wenn ihre Geschwindigkeit eine gewisse untere Grenze (nach LENARD ca. 11 Volt) überschreitet. Die Verss. des Vfs. beschäftigen sich mit folgenden Fragen: 1. Abhängigkeit dieses Schwellenwertes von der Natur des Gases, 2. Festlegung der Primärgeschwindigkeit, bei der das Maximum der Sekundärstrahlenwirkung hervorgerufen wird, 3. Absorptionsmessungen der Primärstrahlen bei kleinen Geschwindigkeiten. Die Resultate der ersten beiden Teile werden durch folgende Tabelle gegeben:

Gas	Schwellenwert	Maximum	Gas	Schwellenwert	Maximum
Luft	9,5 Volt	130 Volt	CO ₂	12,5 Volt	140 Volt
H ₂	11,5 „	125 „	CH ₄	13,5 „	132 „
N ₂	11,8 „	150 „	CO	14,5 „	125 „

Im Strahlungsoptimum ist die Menge der Sekundärstrahlung bei verschiedenen Gasen der durchquerten Masse, ohne Rücksicht auf deren Natur, proportional, nur H₂ macht von dieser Regel eine Ausnahme. Jenseits des Maximums erfolgt der Abfall um so steiler, je kleiner der Molekulardurchmesser des Gases ist, nur bei H₂ erfolgt der Abfall langsamer. Die Absorptionskoeffizienten bei geringen Geschwindigkeiten (0,5—4,2 Volt) lassen darauf schließen, das in allen Gasen der absorbierende Molekularquerschnitt konstant ist. (Ann. der Physik [4] 45. 1—28. 14/8. [30/4.] Heidelberg. Physik.-Radiolog. Inst.) SACKUR.

P. P. Ewald und W. Friedrich, *Röntgenaufnahmen von kubischen Krystallen, insbesondere Pyrit*. Es werden Röntgenphotographien von *Pyrit*, *Hauerit* und *Natriumchlorat* mitgeteilt und eingehend diskutiert. Beim Pyrit ergibt sich, daß das von BRAGG angegebene Modell richtig ist, daß der Zahlenwert eines Abstandes

aber ungenau war. Weitere Überlegungen zeigen, daß die Spaltbarkeit der Kristalle dann vorhanden ist, wenn die Netzebenen der Molekeln sich zu Schichten zusammenfassen lassen, die in sich fest, untereinander aber lose verbunden sind. (Ann. der Physik [4] 44. 1183—96. 4/8. [10/4.] München. Inst. f. theor. Physik.)

SACKUR.

Rudolf Ewald, *Messung spezifischer Wärme und Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung*. Nach der von KOREF beschriebenen Methode (Ann. der Physik [4] 34. 49; C. 1911. II. 1411) wurde die mittlere spez. Wärme einer großen Zahl von Elementen und Verb. in den Intervallen 55 bis 0°, 0 bis -78° und -78 bis -190° bestimmt, nämlich bei den Stoffen *Diamant, gelber Phosphor, roter Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, Cadmium, Thallium, Magnesium, Schmiedeeisen, Borsäure, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Mercurjodid, Mercurijodid, Kupferjodid, Mercurichlorid, Silberchlorid*, kristallinisch und amorph, *Silberjodid, Kupfersulfat*, wasserhaltig u. wasserfrei, *Ammoniumchlorid, Ammoniumjodid, Ammoniumbromid, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat. Pyrit, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Natriumchlorat, Weinsäure, Lack*. Ein auffälliges Ergebnis zeigten nur die NH_4 -Salze, bei denen durchweg die spez. Wärme zwischen 0 und -78° ein Maximum durchläuft. Die Ausdehnung verlief dagegen, wie dilatometrische Verss. zeigten, in diesem Temperaturgebiet normal. Man könnte zur Erklärung dieses anomalen Verhaltens vielleicht eine intramolekulare Umwandlung annehmen.

Bei den festen Elementen kann man nach NERNST aus dem Temperaturverlauf der spez. Wärme auf das Molekulargewicht schließen. Denn bei einatomigen Stoffen muß die DEBYE'sche Formel mit einer Frequenz gelten (bezw. die Formel von NERNST-LINDEMANN). Es erwiesen sich als einatomig die Elemente Cd, Sn, Tl, Mg, Fe, als mehratomig dagegen P, As, Bi, Sb. (Ann. der Physik [4] 44. 1213—37. 4/8. [8/5.] Berlin. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Georges Baume, *Bemerkungen über die Schmelzpunktskurven einiger flüchtiger Systeme*. Zusammenfassende Übersicht über die Ergebnisse von Unters., die der Vf. mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt hat (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1322; C. 1909. II. 115 u. das folgende Referat). (Journ. de Chim. physique 12. 206—15. 10/6. 1914. [Juli 1913.] Phys.-chem. Lab. d. Univ. Genf.)

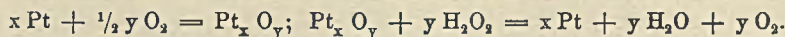
SACKUR.

Georges Baume, F.-Louis Perrot, Albert F.-O. German, Neopholème Georgitses, Georges P. Pamfil, Aline Tykociner, Waclaw Borowski, *Quantitative Untersuchungen über flüchtige Systeme*. (Vgl. vorst. Referat.) Es wurden die Schmelzpunktskurven der folgenden 26 Systeme untersucht: *Methyläther* mit: *Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Stickoxyd, Kohlendioxyd, Äthylen, Acetylen, Methylchlorid; Methylalkohol* mit: *Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd, Methylchlorid, Wasser; Schwefeldioxyd-Wasser; Chlorwasserstoff-Wasser; Schwefelwasserstoff-Chlorwasserstoff; Benzol-Chlorwasserstoff; Schwefeldioxyd-Chlorwasserstoff; Methylchlorid-Chlorwasserstoff; Propionsäure* mit *Chlorwasserstoff* und *Methylalkohol*; ferner die ternären Systeme *Propionsäure-Methylalkohol* mit *Chlorwasserstoff* oder *Schwefeldioxyd*. Unter den erhaltenen Kurven finden sich alle Typen, die theoretisch zu erwarten waren. Aus den Schmelzpunktskurven wurde die Existenz der folgenden Verb. abgeleitet: $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{HCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{O} + 4\text{HCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{NH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{O} + 2\text{NO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{HCl}$, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$, $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2$. Einzelne dieser Verb. spielen sicher eine Rolle als Zwischenstufe bei wichtigen Rkk., z. B.

bei der Esterbildung, der B. der Amine etc. (Journ. de Chim. physique 12. 216 bis 276. 10/6. Genf. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

M. Scholtz, *Pharmazeutisches über Katalyse*. Es wird in einem Vortrage, gehalten am 14/6. auf der Frühjahrsversammlung des Kreises Köslin des D.A.V. zu Kolberg, das Wesen der Katalyse und ihre Anwendung auf pharmazeutischem und nahrungsmittelchemischem Gebiete besprochen. (Apoth.-Ztg. 29. 710—12. 8/8. 719—20. 12/8.) DÜSTERBEHN.

Duncan A. Mac Innes, *Der Mechanismus der Katalyse bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch kolloidales Platin*. Nach der HABER-BREDIGSchen Hypothese bildet das Platin zunächst ein unstabiles Oxyd, das dann mit dem Wasserstoffperoxyd unter B. von Sauerstoff und W. reagiert. Die Möglichkeit eines derartigen Zwischenprod. ist durch Arbeiten von GRUBE (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 621; C. 1910. II. 942) noch wahrscheinlicher gemacht worden. Der Reaktionsmechanismus kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



Bleibt die Konzentration des unstabilen Oxyds konstant, so muß der Vorgang eine Rk. erster Ordnung sein. Die Versuchsergebnisse von BREDIG und IKEDA (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 37. 1; C. 1901. I. 1260) zeigen, daß dies nur näherungsweise zutrifft; die Konstante k_1 [= $1/t \log a/(a-x)$, worin a die Konzentration des Peroxyds zu Beginn der Rk. darstellt] nimmt im Laufe der Rk. langsam zu. Dies ist nicht durch eine allmähliche Sättigung des Katalysators mit Sauerstoff bedingt. Da das kolloidale Pt eine sehr große Berührungsfläche mit der Fl. hat, erscheint es nicht unmöglich, daß eine Adsorption des Peroxyds an dieser Fläche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt. Es ist auch wahrscheinlich, daß die Rk. auf eine der Grenzfläche Fest-Flüssig benachbarte Schicht beschränkt ist. Eine derartige Adsorption würde dem Gesetz $x/m = a(c-x)^n$ folgen. Ist hierin der Exponent $n < 1$, so muß ein verhältnismäßig größerer Teil der gel. Gesamtmenge aus verd. Lsgg. adsorbiert werden, und das adsorbierende Medium muß, wenn die Adsorption in der adsorbierten Schicht erfolgt, als Katalysator mit abnehmender Konzentration erhöhte Wirksamkeit zeigen; dies wird tatsächlich beobachtet. Für sehr große Verdünnungen des Adsorbens kann der Betrag x adsorbierter Substanz, soweit er in der Differenz $c-x$ vorkommt, vernachlässigt werden. Die Umformung der Adsorptionsisotherme $x/m = a c^n$ führt dann zu einem Ausdruck, der, wie Vf. zeigt, mit den experimentellen Ergebnissen von BREDIG und IKEDA im Einklang steht. Weitere mathematische Ableitungen, auf die im Referat nicht eingegangen werden kann, machen es wahrscheinlich, daß die Diffusion des Peroxyds zur Kolloidoberfläche, d. h. die Adsorptionsgeschwindigkeit, beträchtlicher ist als die Geschwindigkeit, mit der die Zers. erfolgt. Die BROWNSche Bewegung der Teilchen und die Rührwrkg. der Blasen des entwickelten Sauerstoffs haben zur Folge, daß die neue Lsg. mit den Kolloidteilchen in Berührung gebracht und so eine gesättigte Adsorptionsschicht aufrecht erhalten wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 878—81. Mai. [18/3.] Urbana, Ill. Univ. Lab. of Phys. Chemistry.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

E. K. Strachan und Vee Gih Chu, *Die Überföhrungszahl, Leitfähigkeit und Ionisation von Jodwasserstoffsäure bei 25°*. Für die Überföhrungszahl des Kations der Jodwasserstoffsäure bei 25° wurde der Wert $0,826 \pm 0,001$ (zwischen den Kon-

zentrationen 0,2 und 0,06-n.) gefunden. Die Best. erfolgte nach der HITTORFSchen Methode mit einer Silberanode u. einer Silberjodidkathode. Die relative Viscosität von 0,1963-n. und 0,098 39-n. Lsgg. von HJ ergab sich zu 0,995 42 und 0,996 60. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich unter Zuhilfenahme der Resultate von Leitfähigkeitsbest. der Dissoziationsgrad (für das Bereich von 0,2—0,002-n.) nach der Formel: $\gamma = \frac{\Delta T_I}{\Delta_{0I}} \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)$, worin Δ die Äquivalentleitfähigkeit der HJ-Lsg., T_I die Überföhrungszahl des Jodidions, Δ_{0I} die Äquivalentfähigkeit des Jodidions bei unendlicher Verdünnung und (η/η_0) die relative Viscosität der HJ-Lsg. bedeutet. In der folgenden Tabelle enthält Spalte I. die Konzentrationen in Äquivalenten pro Liter der Lsgg., II. ihre Äquivalentleitfähigkeiten in reziproken Ohms, III. die den Konzentrationen in I. entsprechenden DD., IV. abgerundete Konzentrationen, V. die zugehörigen, durch graphische Interpolation gefundenen Äquivalentleitfähigkeiten:

I. C.	II. Δ	III. D. ²⁵ ₄	IV. C.	V. Δ	VI. η/η_0 ¹	VII. $\gamma = \Delta T_a / \Delta_{0I} (\eta/\eta_0)$	VIII. $\gamma = \Delta / \Delta_0 (\eta/\eta_0)$
0,221 7	381,2	1,0181	0,200	383,0	0,9954	86,71	89,45
0,112 4	391,8	1,0082	0,100	393,6	0,9966	89,21	92,04
0,054 35	400,4	1,0025	0,050	401,2	0,9980	91,07	93,95
0,025 07	406,6	0,9996	0,020	408,2	0,9992	92,77	95,70
0,010 30	412,2	0,9980	0,010	412,4	1,0000	93,80	96,76
0,005 144	415,5	0,9975	0,005	415,7	1,0000	94,55	97,54
0,002 152	417,5	0,9972	0,002	418,7	1,0000	95,23	98,24
0,001 009	418,6	0,9971	0,001	420,5	1,0000	98,66
....	0,9971	0,000	426,2	1,0000	100,00

(Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 810—19. Mai. [23/3.] Minnesota. Minneapolis. Univ.)
BUGGE.

J. Stark und R. Künzer, *Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Schwefels, Chlors, Jods und Stickstoffs in den Kanalstrahlen*. Über die Resultate am Al ist bereits berichtet worden (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 430; C. 1913. II. 339). Bei den übrigen Elementen wurde folgendes gefunden: Beim Schwefel hat das erste Bogenspektrum (Serienspektrum) das positiv einwertige S₂-Molekülion als Träger. Die Linien des zweiten Bogenspektrums werden von den positiv einwertigen S-Atomionen, die scharfen Funkenlinien von den positiv zweiwertigen u. die unscharfen von den positiv dreiwertigen S-Atomionen ausgesandt. Beim Chlor zeigen die Bogenlinien das Verhalten einwertiger positiver Linien. Die scharfen Cl-Funkenlinien werden von den positiv zweiwertigen Cl-Atomionen, die unscharfen wenigstens zum Teil von den positiv dreiwertigen Cl-Atomionen emittiert. Beim Stickstoff werden die Bogenlinien von dem positiv einwertigen, die scharfen Funkenlinien von den positiv zweiwertigen u. die unscharfen Funkenlinien von den positiv dreiwertigen Stickstoffatomionen emittiert. Beim Jod ließ sich eine deutliche Scheidung der Linien in zwei Gruppen noch nicht durchführen, doch wird dies vielleicht bei Anwendung größerer Dispersion möglich werden. (Ann. der Physik [4] 45. 29—74. 14/8. [17/4.] Aachen. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.)
SACKUR.

Charles A. Kraus, *Lösungen von Metallen in nichtmetallischen Lösungsmitteln*. V. Die elektromotorische Kraft der Konzentrationszellen von Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak und die relative Geschwindigkeit der Ionen in diesen Lösungen. (IV. Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1323; C. 1908. II. 1983.) Vf. er-

mittelte für ein weites Konzentrationsbereich ($C_1/C_2 = 1,014/0,6266$ bis $0,0031/0,0016$) die EMK. der Konzentrationszellen von Lagg. von Natrium in fl. Ammoniak und berechnete aus den Ergebnissen dieser Messungen (im Original tabellarisch mitgeteilt) die Überführungszahlen des Na-Ions Na^+ für verschiedene Konzentrationen. Das Verhältnis $(1-n)/n$ ($n =$ Überführungszahl von Na^+) des von den negativen u. des von den positiven Ionen transportierten Stromes nähert sich in verdünnten Lsgg. einem Grenzwert von ca. 7 und wächst bei einer mittleren Konzentration, die etwas kleiner ist als normal, auf einen Wert 280. Nimmt man an, daß die Geschwindigkeit des positiven Ions konstant bleibt, so wächst die mittlere Geschwindigkeit des negativen Ions zwischen ca. 0,001 und 1,0-n. auf das 40-fache. Ist die Äquivalentleitfähigkeit des positiven Ions 130 (die des Natriumions), so berechnet sich die Äquivalentleitfähigkeit der verdünnten Metallsg. zu 1040. Diesen Ergebnissen liegt die Annahme zugrunde, daß in der Lsg. die Ionen Na^+ und e^- existieren. Bei großen Verdünnungen ist das als negatives Ion fungierende Elektron e^- von einer Ammoniakhülle umgeben, die seine Geschwindigkeit bestimmt. Bei größeren Konzentrationen ist zeitweilig ein Teil der negativen Elektronen frei von der Ammoniakhülle und bewegt sich dann mit einer Geschwindigkeit, die mit der Geschwindigkeit negativer Elektronen in Metallen vergleichbar ist. Dies ist die Ursache der raschen Zunahme der Überführungszahl des negativen Trägers bei höheren Konzentrationen; denn die Zahl der freien Elektronen wächst in dem Maße, wie das Verhältnis von Metall zu Ammoniak. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 864—77. Mai. [11/3.] Boston. Mass.)

BUGGE.

C. J. van Nieuwenburg, *Über die Natur der Pyrosole*. Die „Metallnebel“, welche beim Schmelzen mancher Metallchloride (Pb, Ag, Cd, Zn) auftreten, und für welche Erscheinung LORENZ („Geschmolzene Elektrolyte“) den Namen „Pyrosole“ vorgeschlagen hat, bestehen aus einem Aggregat feiner Tropfen; um eine kolloidale Lsg. handelt es sich hier nicht. (Chemisch Weekblad 11. 602—4. 20/6.)

SCHÖNFELD.

M. Wachlert, *Studie über Kupfer-, Nickel-, Kobalt-Legierungen*. Vf. untersuchte thermisch, magnetometrisch, sowie mechanisch (Härte, Fließgrenze, Dehnbarkeit) die binären Systeme Cu-Co, Ni-Co und das ternäre System Ni-Co-Cu. Da als besonderer Vorzug des im Automobil- und Schiffsbau verwendeten Monelmetalls (1 Teil Cu + 4 Teile Ni) die Widerstandsfähigkeit gegen SS. gerühmt wird, prüfte Vf. auch die Beständigkeit gegen HNO_3 und H_2SO_4 . Als Ausgangsmaterial diente Elektrolytkupfer, Elektrolytnickel und Kobalt, welches Vf. durch Reduktion von Kobaltoxydul mit H_2 herstellte. Die Herst. der Legierungen geschah im Kohleofen von FRIEDRICH in Porzellanreagensröhren (bei den Co-freien Legierungen unter einer Schicht von geschmolzenem Boraxglas). Für die magnetometrischen Verss. verwendete Vf. ein hierzu besonders angefertigtes Magnetometer (Beschreibung und Abbildung s. im Original) mit eingebautem Platinreagensrohr.

Binäre Systeme: Cu-Ni vgl. TAFEL (Metallurgie 5. 348; C. 1908. II. 673) und GUERTLER und TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 25; C. 1907. I. 620). — Ni-Co. Eine Nachprüfung bestätigte die Angaben von RUER und KANEKO (Metallurgie 9. 419; C. 1912. II. 1614). — Co-Cu. Im wesentlichen werden die Ergebnisse von SAHMEN (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 1; C. 1908. I. 805) bestätigt; die Horizontale bei dem Wendepunkt in der Liquiduskurve von SAHMEN ist nach Vf. schwach geneigt. — Im ternären System Cu-Ni-Co sind keine neuen Erscheinungen vorhanden. Die Legierungen bestehen aus ternären Mischkristallen; ternäre Verbb. treten nicht auf. Bei einem bestimmten Cu-Gehalt erhält man die jeweils härteste Legierung, wenn man Co und Ni in gleichem Mengenverhältnis nimmt. Die Fließgrenze verhält sich proportional den Härtezahlen. Die Legierungen sind im all-

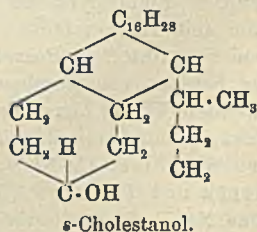
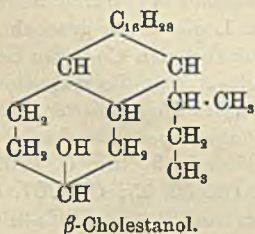
gemeinen gegen H_2SO_4 beständig, werden aber sämtlich von HNO_3 angegriffen. Am beständigsten ist das *Monelmetall*. Ein Co-Zusatz verschlechtert die Säurebeständigkeit. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original mit seinen zahlreichen Tabellen und Diagrammen verwiesen werden. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 341—46. 20/6. 357—61. 27/6. 374—78. 4/7. 392—95. 11/7. 406—10. 18/7.) GROSCHUFF.

M. Busch, *Assyrische Bronze*. Eine von der Kunstsammlung der Universität Erlangen erworbene orientalische *Bronzefigur* wurde quantitativ untersucht. Figur und Dreifuß entstammen verschiedenen Schmelzen. Abgesehen von etwas Eisen, fehlen Beimengungen ganz. Die Bronze unterscheidet sich durch ihren hohen Bleigehalt von einigen anderen bereits früher untersuchten assyrischen Bronzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 512. 28/8. [23/3.]) JUNG.

Organische Chemie.

Georg Cohn, *Zur Kenntnis organischer Geschmacksstoffe*. Im Laufe von Unterss. über die Beziehungen des Geschmacks zur Konstitution organischer Verbb. hat Vf. verschiedene, noch nicht abgeschlossene Beobachtungen in der Klasse der Oximacetsäuren, Ketosäuren und Phentriazine gemacht, über die er kurz berichtet. (Pharm. Zentralhalle 55. 735—47. 6/8. 763—67. 13/8.) DÜSTERB.

A. Windaus und Cl. Uibrig, *Über β -Cholestanol*. (XIX. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins) (18. Mitteilung s. WINDAUS, RESAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1229; C. 1914. I. 1924.) Die Verss. über die hydrierten Cholesterine werden fortgesetzt (vgl. WINDAUS, UIBRIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2487; C. 1913. II. 942). Die Vf. haben das Cholesterin auf chemischem Wege in Koprosterin verwandelt u. die Art der Isomerie, die zwischen dem n. Dihydrocholesterin und dem Koprosterin besteht, ermittelt. Von den diesbezüglichen Arbeiten veröffentlichten die Vf. einige am β -Cholestanol u. am Koprosterin angestellten Unterres. — Das *Dihydrocholesterin* oder β -Cholestanol (DIELS, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 889; C. 1906. I. 1228; WILLSTÄTTER, MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2199; C. 1908. II. 390) stellt vermutlich das n. Reduktionsprod. des Cholesterins dar; es liefert mit CrO_3 das entsprechende Keton, das β -Cholestanon.



Auch der dem β -Cholestanol zugrunde liegende KW-stoff, das Cholestan, ist dargestellt. Er ist der gesättigte Stammkohlenstoff der Cholesterinreihe. Zur sicheren Identifizierung des β -Cholestanols wird eine Reihe neuer Ester dargestellt. Bei energischer Oxydation des β -Cholestanols entsteht die entsprechende Dicarbonsäure, $C_{25}H_{44}(CO_2H)_2$. Ferner läßt sich das β -Cholestanol in ein Isomeres, das ϵ -Cholestanol, überführen, das sich nur durch die sterische Lage der Hydroxylgruppe von β -Cholestanol (s. vorstehende Formeln) unterscheidet. Die gegenseitige Um-

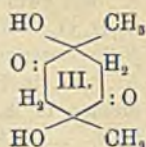
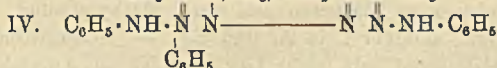
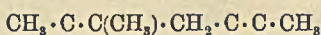
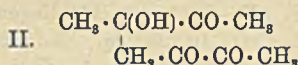
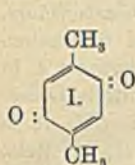
lagerung des β - und ϵ -Isomeren führt zu einem Gleichgewicht, in welchem etwa 90% β - und 10% ϵ -Cholestanol vorhanden sind. Daß die Art der Isomerie nur durch die sterische Umlagerung der Hydroxylgruppe bedingt ist, geht daraus hervor, daß das ϵ -Cholestanol bei der Oxydation dasselbe Keton liefert wie das β -Isomere.

β -Cholestanolpropionat, $C_{30}H_{52}O_2$. Beim Kochen von β -Cholestanol mit Propionsäureanhydrid. Vier- und sechseitige Krystalle aus verd. Methylalkohol, F. 123 bis 124°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A. und Methylalkohol. — β -Cholestanolformiat, $C_{28}H_{48}O_2$. Beim Kochen von β -Cholestanol mit wasserfreier Ameisensäure. Tafeln aus A., F. 83–84°. — β -Cholestanolbenzoat, $C_{24}H_{40}O_2$. Aus β -Cholestanol und Benzoesäureanhydrid bei 160°. Nadeln aus A., schm. bei 135° zu einer trüben Fl., die bei 155° klar wird; ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A. — β -Cholestanolcinnamat, $C_{30}H_{54}O_2$. Aus β -Cholestanol und Zimtsäurechlorid bei 160°. Tafeln aus A. + Ä., hat zwei Schmelzpunkte, die bei 160–161° und 192° liegen. — Dicarbonsäure, $C_{27}H_{46}O_4$. Aus β -Cholestanol und CrO_3 in 90%ig. Essigsäure bei 60° neben β -Cholestanon. Tafeln aus Essigsäure, F. 196°; ll. in Ä., Chlf., Bzl., weniger l. in A., unl. in PAe. und W. — Dimethylester, $C_{29}H_{50}O_4$. Aus der S. mittels Diazomethan in Ä. Rechteckige Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. 66–67°; ll. in Chlf., Ä., PAe., Bzl., weniger l. in A. und Eg. — ϵ -Cholestanol, $C_{27}H_{48}O$. Beim Erhitzen von β -Cholestanol mit einer Lsg. von Na in Amylalkohol. Spieße aus A., F. 181–182°, $[\alpha]_D^{15} = +33,95^\circ$ ($c = 0,324$); ist im allgemeinen schwerer l. als das β -Cholestanol; besonders wl. in Methylalkohol; gibt dieselben Farbenreaktionen wie β -Cholestanol; erweist sich gegen Br als gesättigt; liefert mit Digitonin keine Additionsverb. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht β -Cholestanon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2384–88. 25/7. [10/7.] Innsbruck. Inst. f. angew. med. Chem.)

SCHMIDT.

Otto Diels, W. M. Blanchard und H. v. d. Heyden, *Über Eigenschaften, Struktur und Derivate des dimeren Diacetyls*. Bei der Kondensation des Diacetyls mittels Alkalien erhielt v. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1417; C. 88. 783) als Endprod. das p-Xylochinon (I). Als Zwischenprod. konnte bei der Rk. ein aldolartiges Dimeres des Diacetyls isoliert werden, für das v. PECHMANN und WEDEKIND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1845; C. 95. II. 757) die Formeln II. u. III. diskutieren. Da das „Aldol“ mit Phenylhydrazin unter B. eines Triphenylhydrazons reagiert, dem die Formel IV. erteilt wird, so bevorzugen die genannten Autoren für das dimere Diacetyl die Formel II., während die Vff. auf Grund ihrer Unterss. die Formel III. für wahrscheinlicher halten. Das „Aldol“ ist entgegen der Angabe der genannten Autoren, die es als nicht erstarrende Fl. beschrieben haben, ein krystallisierender, farbloser Körper, der aber sowohl beim Schmelzen, wie beim Auflösen in manchen Lösungsmitteln u. auch bei der Dest. im Vakuum eine Gelbfärbung zeigt, deren Intensität mit der Steigerung der Temp. zunimmt. Dieses Verhalten scheint darauf hinzudeuten, daß durch molekulare Verschiebungen das ursprüngliche Aldol, das nicht zwei in Nachbarstellung zueinander stehende CO-Gruppen enthält, in einen derartigen Typus übergehen kann. Tatsächlich können durch manche Reagenzien 3 CO-Gruppen, durch andere hingegen nur 2 nachgewiesen werden. Zu der ersten Kategorie gehört das Phenylhydrazin, mit dem das „Aldol“ das obige Triphenylhydrazon gibt. Mit o-Phenylendiamin entsteht eine Verb., die ein Chinolin zu sein scheint und nach ihrem Verhalten gegen Semicarbazid noch eine CO-Gruppe enthält. Hieraus läßt sich ebensowenig wie aus der B. eines Disemicarbazons eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln treffen. Brauchbarer sind die Ergebnisse der Einw. von Hydrazin auf das „Aldol“. In der Kälte entsteht eine Verb. $C_8H_{12}N_4$, die sich aus 1 Mol. „Aldol“ und 2 Mol. Hydrazin unter Austritt von 4 Mol. W. bildet. Sie läßt sich mit Hilfe

der Formel II. nur schwierig konstruieren. Das gleiche gilt für die aus dem gleichen Reagens in der Wärme entstehende Verb. $C_{10}H_{20}N_6$, die aus 2 Mol. „Aldol“ u. 3 Mol. Hydrazin unter Abspaltung von 8 Mol. W. hervorzugehen scheint. Bei der Einw. von Pt und Alkali nach dem von KISNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 582; C. 1911. II. 363) angegebenen Verf. liefert das Dihydrizon $C_8H_{12}N_4$ ein basisches Reaktionsprod. $C_8H_{12}N_3$. Der Nachweis der Hydroxylgruppe in dem „Aldol“ gelingt mit Hilfe des Carboxäthylisocyanats. Je nach den Bedingungen entstehen Additionsprodd. mit 1 oder 2 Mol. des Reagenses. Da bei diesen Rkk. Umlagerungen so gut wie ausgeschlossen sind, so dürfte der Nachweis von zwei Hydroxylgruppen in dem „Aldol“ als erbracht anzusehen sein. Demnach gewinnt die Formel III. an Wahrscheinlichkeit. Sie erklärt am besten den Übergang des „Aldols“ in p-Xylochinon und steht auch im Einklang mit den refraktometrischen Bestst.

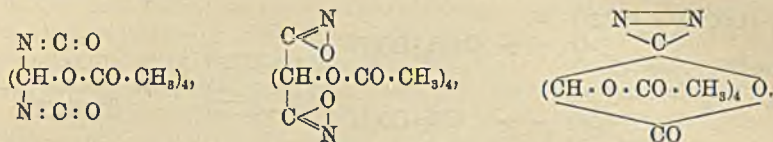


Krystallisiertes dimeres Diacetyl, $C_8H_{12}O_4$. Aus Diacetyl in W. mittels n. KOH unter Eiskühlung. Farblose Krystalle aus absol. Ä. + PAe., Nadeln aus Lg., sintert beim langsamen Erwärmen bei 38° u. schm. bei $44\text{--}46^\circ$, schm. bei schnellem Erhitzen bei ca. 58° ; die Schmelze ist gelb gefärbt; $Kp_{0.5}$ $95\text{--}112^\circ$; $Kp_{0.1}$ 87 bis 102° ; D.²⁰ 1,160 91 (im geschmolzenen Zustand); wl. in Lg. und PAe., sonst ll. Gibt bei gelindem Erwärmen mit 33%ig. KOH das p-Xylochinon. — *Triphenylhydrizon des Aldols*, $C_{26}H_{28}N_6$. Aus dem Aldol in W. mittels Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure. Krystalle aus verd. A., F. 218° . — *Monocarboxäthylisocyanatverb. des Aldols*, $C_{12}H_{17}O_7N$. Aus 2,7 g Carboxäthylisocyanat und 2 g Aldol in absol. Ä. bei 0° . Nadeln aus Ä., F. 109° . — *Dicarboxäthylisocyanat des Aldols*, $C_{16}H_{22}O_{10}N_2$. Aus 7,14 g Aldol und 10,2 g Carboxäthylisocyanat neben der Mono-verb. Krystalle aus absol. Ä., schm. gegen 150° . — *Farbloses Hydrizon*, $C_8H_{12}N_4$. Aus dem Aldol und Hydrazinhydrat in W. bei 0° . Krystalle aus Methylalkohol, F. $161\text{--}163^\circ$; ll. in h. W., wl. in A. — *Gelbes Hydrizon*, $C_{10}H_{20}N_6$. Aus dem Aldol und Hydrazinhydrat ohne Kühlung. Gelbe Prismen aus absol. A., F. 185° ; scheidet sich aus stark verd. A. in fast farblosen Krystallen ab. — *Verb. $C_8H_{12}N_3$* . Aus der Verb. $C_8H_{12}N_4$, KOH und Platinton. Öl, Kp_{11} 132° . — *Verb. $C_8H_{12}N_3$* . Aus der Verb. $C_8H_{12}N_3$ und CH_3J . Gelbe Krystalle, aus A., F. 152° . — *Disemicarbazon des Aldols*, $C_{10}H_{16}O_4N_6$. Aus dem Aldol und Semicarbazidchlorhydrat in W. Nadeln aus W., F. 225° (Zers.). — *Chinoxalin(?) des Aldols*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$. Aus dem Aldol und o-Phenylendiamin in W. Gelbe Nadeln aus A., F. $112\text{--}113^\circ$. — *Semicarbazon des Chinoxalins*, $C_{15}H_{19}O_2N_3$. Aus dem Chinoxalin in Methylalkohol mittels Semicarbazidchlorhydrat und K-Acetat in W. Fast farblose Plättchen aus Methylalkohol, F. 185° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2355—65. 25/7. [10/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Otto Diels und Fritz Löflund, *Über Tetramethylschleimsäurechlorid, -azid und dessen Zerfall in der Wärme*. Das Tetraacetylschleimsäurechlorid, $\text{COCl} \cdot [\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2]_4 \cdot \text{COCl}$, entsteht aus Tetraacetylschleimsäure, PCl_5 u. Acetylchlorid. Nadeln, F. $179\text{--}180^\circ$; ll. in Aceton, Chlf., wl. in Ä., Bzl.; läßt sich aus Aceton umkrystallisieren; wird beim Erwärmen mit SS. oder Alkalien verseift. — *Tetraacetylschleim-*

säurehydrazid, $C_{14}H_{22}O_{10}N_2$. Aus dem Chlorid mittels Hydrazinhydrat in W. Weißes Pulver; wl. — *Tetraacetylschleimstureazid*, $CON_3 \cdot [CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_4 \cdot CON_3$. Bei der Einw. von Salpetrigsäuregas auf das Hydrazid in wss. Suspension oder aus dem Chlorid und Natriumazid in Aceton. Prismen aus A.; zers. sich bei ca. 108° , der Rückstand erstarrt dann wieder u. schm. zum zweiten Mal bei 139° , ll. in Chlf., w. Methylalkohol und w. Aceton. Zerfällt beim Trocknen zu einer weichen, lockeren M. — Erwärmt man das Azid mit Malonester langsam auf 110° , so erhält man unter Stickstoffabspaltung eine Verb. $C_{14}H_{16}O_{10}N_2$; Prismen aus Essigester, F. 139° unter Gelbfärbung. Für diese Verb. werden die folgenden Formeln aufgestellt:

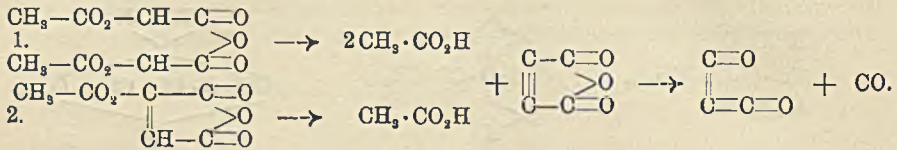


Die Vff. machen aber darauf aufmerksam, daß die Eigenschaften und die Stabilität der Verb. mit diesen Formeln nicht in Einklang zu stehen scheinen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2351—55. 25/7. [10/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

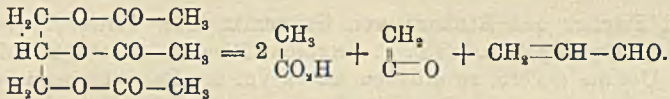
SCHMIDT.

Emil Fischer und Richard von Grävenitz, *Über Verwandlungen der d- α -Aminomethyläthyllessigsäure*. (Vgl. F. EHRlich, Biochem. Ztschr. 8. 455; C. 1908. I. 1632.) Um die d-Verb. zu erhalten, haben Vff. den Racemkörper in die Formylverb. übergeführt, diese mit Brucin zerlegt und darauf den Formylrest wieder abgespalten. Die Erwartung, durch verschiedene Substitutionen von der aktiven α -Aminomethyläthyllessigsäure zur Methyläthyllessigsäure (akt. Valeriansäure) zu gelangen, hat sich nicht erfüllt, denn die Aminosäure ging sowohl bei der Einw. von HNO_2 , als auch bei der Behandlung mit Nitrosylbromid in opt.-inakt. Prodd. über. Diese Racemisierung ist auffällig, weil die reine d-Verb. selbst durch 10-stdg. Erhitzen der wss. Lsg. und durch 16-stdg. Erhitzen einer stark alkal. Lsg. auf 100° keine merkliche Racemisierung erfährt. — *d,l- α -Aminomethyläthyllessigsäure*, $C_6H_{11}O_3N + H_2O$, erhalten nach den Angaben von SLIMMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 400; C. 1902. I. 575), wobei die Kondensation von HCN und Methyläthylketon durch Zusatz von 2—3 Tropfen einer sehr konz. K_2CO_3 -Lsg. stark beschleunigt wurde. Ausbeute 72%. Ziemlich große, rhombische, anscheinend holoedrische (H. SCHNEIDERHÖHN) Krystalle aus verd. A., a:b = 0,81:1. — *d,l-Formyl- α -aminomethyläthyllessigsäure*, $C_6H_{11}O_3N$, flache, meist sechsseitige Krystalle aus w. W., F. $175,5$ — 176° (korr.) unter Gasentw., zll. in k. A., schwerer in Aceton und Essigester, swl. in Ä. und Bzl., ll. in Alkalien und NH_3 . Ausbeute 30%. — Die durch Zers. des wl. Brucinsalzes gewonnene *d-Formyl- α -aminomethyläthyllessigsäure* gleicht in der Krystallform der inaktiven Verb.; der Zersetzungspunkt liegt einige Grade höher. $[\alpha]_D^{22} = +7,14^\circ$ (0,1346 g gel. in $\frac{3}{4}$ -n. Kalilauge zu 2,0058 g). — *d- α -Aminomethyläthyllessigsäure*, $C_6H_{11}O_3N + H_2O$, durch Erhitzen der Formylverb. mit 10% ig. HBr auf 100° , farblose Nadeln aus verd. A., $[\alpha]_D^{19} = +11,0^\circ$ (0,1189 g gel. in W. zu 1,3928 g), $[\alpha]_D^{21} = +7,26^\circ$ ($\pm 0,4^\circ$) (0,01724 g gel. in 20% ig. HCl zu 0,17280 g). Ob damit der Endwert der Drehung erreicht ist, läßt sich nicht sagen. Die aktive S. ist der Racemverb. sehr ähnlich und sublimiert sehr leicht, ohne zu schm. Liefert bei der Einw. von Brom und Stickoxyd opt.-inakt., bromhaltige Prodd., bei der Einw. von HNO_2 opt.-inakt. α -Oxymethyläthyllessigsäure. Auch die l-Aminomethyläthyllessigsäure liefert hierbei opt.-inakt. α -Oxymethyläthyllessigsäure. (LIEBIGS Ann. 406. 1—11. 29/7. [10/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

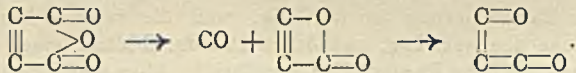
Erwin Ott, *Pyrogene Bildungsweisen des Kohlensuboxyds aus γ -Lactonen*. Bei der pyrogenen Zers. treten die nahen Beziehungen des Acetoxymaleinsäureanhydrids zum Anhydrid der Acetylendicarbonsäure hervor; es zerfällt in Essigsäure, Kohlen-suboxyd, Kohlenoxyd und etwas CO_2 . Als Zwischenprod. nimmt man zweckmäßig Acetylen-carbonsäureanhydrid an. Nur solche acetylierten 1,2-Dicarbonsäureanhy-dride liefern bei der pyrogenen Zerlegung Kohlen-suboxyd in guter Ausbeute (bis etwa 42% der Theorie), die durch Abspaltung von Essigsäure glatt in Acetylen-dicarbonsäureanhydrid übergehen können. So bildet sich aus Diacetylweinsäure-anhydrid Kohlen-suboxyd etwa in gleich guter Ausbeute wie aus dem Acetoxymaleinsäureanhydrid:



Dagegen liefert Diacetoxymaleinsäureanhydrid bei der pyrogenen Zerlegung nur ca. 2% Ausbeute an Kohlen-suboxyd. Dafür werden reichliche Mengen Essig-säure und Keten gebildet. Das Auftreten von Keten wird bei der Spaltung von Acetylverb. häufiger beobachtet, außer beim Acetanhydrid auch beim Triacetin:



Ein klares Bild vom Verlauf der Spaltung des Acetylendicarbonsäureanhydrids erhält man durch die Annahme, daß dabei das Kohlen-suboxyd primär in der tautomeren Form des β -Oxypropionylsäurelactons entsteht, das sich dann in die Diketenform umlagert:



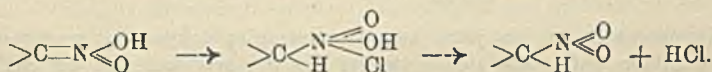
Diacetylweinsäureanhydrid, nach WOHL, ÖSTERLIN aus Weinsäure und Acetanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 ; dest. in kleinen Mengen unz. zwischen 230 und 250°. Es ist bei der Billigkeit der Ausgangsmaterialien und der hohen Ausbeute an *Kohlensuboxyd* für die Darst. dieses Stoffes zu empfehlen. Zur Darst. von C_3O_2 wird es im Vakuum über eine glühende Platinspirale dest. Zur Ausbeutebest. und zur Identifizierung des C_3O_2 wurde der Gasstrom, nach Kondensation der Essig-säure, durch eine Lsg. von Anilin in Xylol geleitet (B. von Malonanilid). Aus-beute ca. 42% an C_3O_2 . — *Acetoxymaleinsäureanhydrid*, zers. sich auffallend leichter als Diacetylweinsäureanhydrid; kann im absol. Vakuum bei 65° unz. sublimiert werden; weiße Krystallkrusten vom F. 91°. Bei längerem Erhitzen auf den F. zers. es sich allmählich; bei 140–150° tritt lebhaftes Gasentw. unter Bräunung ein. Es ergaben sich 37% Ausbeute. — *Diacetoxymaleinsäureanhydrid*, aus Weinsäure nach Fenton; die Zers. beginnt bei 150° und wird zwischen 180 u. 200° störnisch. Es wurde bei 160–170° möglichst schnell durch den Hitzdraht zers.; Ausbeute an C_3O_2 2%, an *Keten* 10%. — Die Spaltung des Triacetins wurde bei 155° Badtemp. durchgeführt; es ergaben sich 26% *Keten*, 40% Acrolein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2388–93. 25/7. [6/7.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Bernhard Flürschein, *Die Konstitution des Benzolkerns in Rücksicht auf das Phänomen der Disubstitution*. Zu der Arbeit von HORTON (Chem. News 109. 157;

C. 1914. I. 1935) ist zu bemerken, daß sie im ersten Teil mit der Substitutionstheorie des Vfs. übereinstimmt; bei der Betrachtung der Carbonylgruppe geht HORTON von der THIELESchen Theorie aus, nach welcher das C im ungesättigten Carbonyl ebenfalls ungesättigt ist, was jedenfalls für die aromatische Reihe als falsch erwiesen ist. (Chem. News 110. 1—2. 3/7.) FRANZ.

Kurt H. Meyer und Peter Wertheimer, *Über die Desmotropie der Nitrokörper und Nitroketone*. Vff. haben die Methode der Bromtitration die zur Aufklärung des Ketoenolgebietes wesentlich beigetragen hat, auf die Nitrokörper übertragen u. mit ihrer Hilfe die Desmotropieerscheinungen untersucht (Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeit und Einfluß von Katalysatoren). — Mononitrokörper. Die Mengen der beiden Formen kann man titrimetrisch mit Bromlsg. bestimmen. Um den Umschlag deutlich zu sehen, setzt man zweckmäßig eine Spur Eisenchlorid hinzu, wodurch sich die Lsg. des aci-Nitrokörpers tief dunkel färbt; die Farbe verschwindet, sobald alles Enol bromiert ist. Auf diese Weise ließ sich die Isomerisation des Phenylisonitromethans zum echten Nitrokörper in A. sehr gut verfolgen. Es wurden aus einer frischen Lsg. des Isonitrokörpers von 0° von Zeit zu Zeit Proben herauspipettiert und mit Bromwasser titriert. Nach 7 Min. waren 92,4%, nach ca. 2 Stdn. 88%, nach 52 Stdn. 8,2% und nach 68 Stdn. 2,9% aci-Körper vorhanden. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten liegt also das Endgleichgewicht ganz zugunsten des echten Nitrokörpers.

Die Isomerisationsgeschwindigkeit wird von den gleichen Katalysatoren beeinflusst wie die Umlagerungsgeschwindigkeit der Ketoenoldesmotropen; sie wird durch starke SS. erhöht, weit mehr noch durch Basen. Eine Lsg. mit 88% aci-Körper enthielt nach Zusatz einiger Tropfen konz. HCl nach etwa 30 Sek. nur noch 62% Enol. Möglicherweise beruht die Wrkg. der HCl auf einer Anlagerung an den Isonitrokörper und Abspaltung:

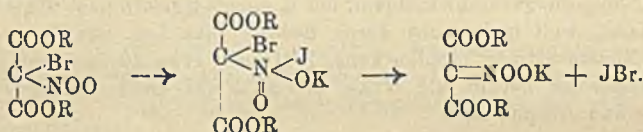


Durch Zugabe von Na-Acetat wird sofort sämtliches vorhandene Enol umgewandelt. — Auch bei rein aliphatischen Nitrokörpern (Nitroäthan) läßt sich die Umlagerung titrimetrisch verfolgen; das Phänomen wird nur durch die gleichzeitige B. von Hydroxamsäure kompliziert. Nach 2 Min. waren noch 89,2, nach ca. 1 Stde. noch 26, nach 23 Stdn. noch 4,3% aci-Körper vorhanden.

p-Nitrophenylnitromethan wandelt sich in Lsg. zu einem gewissen Betrage langsam in die aci-Form um: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOOH}$. Eine frische methylalkoholische Lsg. gibt keine Eisenchloridrk. und entfärbt kein Brom, wohl aber eine alte. Am meisten begünstigt ist die aci-Form in Pyridin, in welchem sich allmählich ein gelbes Enolat bildet. Bei Zugabe von Br in Pyridin entfärbt sich die Lsg., doch kehrt die Farbe bald wieder. Während die Enolformen der Verb. vom Typus des Acetessigesters in W. am wenigsten, in Methylalkohol mehr, in A. noch mehr begünstigt sind, ist beim Isonitrosokörper das Umgekehrte der Fall. Die Isonitroform wird durch W. begünstigt, durch organische Solvenzien zurückgedrängt. — Eine wss.-alkal. Lsg. des Acetessigesters trübt sich beim Ansäuern erst u. klärt sich dann: das wl. Enol geht in das leichter l. Keton über. Die angesäuerte Lsg. des Phenylisonitromethannatriums dagegen bleibt zuerst klar und trübt sich dann: der ll. aci-Körper geht in den wl. Nitrokörper über.

Dinitrokörper. Phenylidinitromethan löst sich nicht nur in Alkali, sondern auch in W., A., Methylalkohol mit gelber Farbe, dagegen in Bzl. etc. farblos. Die gelben Lsgg. absorbieren Br und werden dabei entfärbt, die farblosen reagieren

nicht mit Brom. Das bei der Bromierung gebildete *Phenylbromdinitromethan*, $C_7H_5O_4N_2Br$, wird durch KJ glatt und quantitativ reduziert; man kann es in der gleichen Weise wie Bromacetessigester quantitativ bestimmen. Zur Best. des Gleichgewichts muß man ganz alkalifreie Lösungsmittel und Gefäße anwenden, da geringe Mengen Alkali auf das Gleichgewicht einwirken. Das Gleichgewicht wird in dem gleichen Sinne beeinflusst wie das des Nitrophenylnitromethans; W. begünstigt die *aci*-Form, die organischen Solvenzien drängen sie zurück. — *Nitroessigester* gibt keine Eisenchloridrk. und nimmt nur eine minimale Menge Brom auf. — *Nitromalonester* nimmt nicht momentan, aber doch sehr schnell Brom auf. Es läßt sich daher nicht entscheiden, ob er größtenteils ketisiert ist und sich rasch in die *aci*-Form umlagert, oder ob er hauptsächlich in letzterer Form existiert, und diese Form das Brom langsam addiert. — Im Gegensatz zu WILLSTÄTTER, HOTTENROTH sind Vf. nicht der Ansicht, daß Bromnitromalonester ein Ester der unterbromigen S. ist. Bei Bromketonen wie bei Bromnitrokörpern findet man alle Übergänge in der Reduzierbarkeit des Bromatoms. Einige werden fast gar nicht von KJ angegriffen und unter Elimination des Br-Atoms reduziert; andere reagieren leichter, doch wird die Rk. erst beim Erwärmen vollständig, noch andere — und zu diesem gehört Bromnitromalonester — reagieren momentan. Letztere Verb. nimmt keine Ausnahmestellung ein, sondern ist in ihrer Reaktionsfähigkeit nur graduell von anderen Bromnitrokörpern verschieden. Es dürfte ihr die Formel $(COOR)_2CBr \cdot NO_2$ zukommen. Die Reduktion des Bromnitroketons durch KJ vollzieht sich nach:



Bei Nitroketonen ist bis jetzt kein Desmotropiegleichgewicht nachgewiesen. Nitroketone bilden Salze, die sich entweder von der *aci*- oder von der *enol*-Form ableiten. Nach HANTZSCH, LUCAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 609) soll das *o*-Nitroacetophenon in W. als Isonitroform, in indifferenten Medien als Nitroketon vorhanden sein. Wie die Vers. ergaben, gibt Nitroacetophenon tatsächlich Desmotropiegleichgewichte, aber die Verhältnisse liegen gerade umgekehrt. Eine frische, alkoh. Lsg. reagiert nicht mit Brom und zeigt keine $FeCl_3$ -Rk., wohl aber eine alte oder kurz aufgekochte. Die violette Farbe des Eisenenolats wird durch Br vernichtet, kehrt aber bald wieder. Die Dinge liegen also wie bei Ketoenolen: das krystallisierte Nitroacetophenon ist das echte Nitroketon; in Lsg. stellt sich allmählich ein Gleichgewicht zwischen Keton und *enol*-, bzw. *aci*-Form ein. Das *Bromnitroacetophenon*, $C_8H_6O_3NBr$, läßt sich mit KJ zurücktitrieren. *Nitroacetophenon* selbst wird in saurer, wss.-alkoh. Lsg. entgegen der Angabe von LUCAS, nicht verändert. Die Isomerisation zum Keton verläuft sehr rasch; das ausgefallene Öl verwandelt sich bald in krystallisiertes Keton. In einer Tabelle sind im Original die Gleichgewichte des Nitroacetophenons in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Auf Grund dieser Bestst. ist es möglich, zu entscheiden, welche Form in den Lsgg. vorliegt. Da Nitroacetophenon in Methylalkohol geringer enolisiert ist als in A., am stärksten in Bzl., Ä. etc., gehört es zur Klasse der Ketoenole; die in Lsg. vorhandene Form ist die *enol*-Form, nicht die Isonitroform. In Übereinstimmung mit HANTZSCH fanden Vf. daß bei den Nitrokörpern u. Nitroketonen stets nur die *aci*-Form reagiert; als Versuchsmaterial dienten die beiden isomeren Formen des *p*-Nitrophenylnitromethans.

p-Nitrobenzozonitrophenylnitromethan, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CH(NO_2)C_6H_4 \cdot NO_2$;

orange gelbe Krystalle aus Nitrobenzol; F. 166°. Fast unl. in organischen Mitteln, leichter nur in Nitrobenzol. L. in Alkalien mit tieferer Farbe. — Nitroessigester kuppelt sehr langsam, rasch in Ggw. von NH_3 oder Na-Acetat. Es reagiert die *aci*-, bzw. *enol*-Form. — Benzolazonitroessigsäureäthylester (Phenylhydrazon des Nitroglyoxylsäureäthylesters), $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, durch Kupplung des NH_2 -Salzes des Esters mit wss. Diazoniumchloridslg.; orange gelbe Krystalle aus Gasolin; F. 60°; zersetzt sich nach längerer Zeit; l. in den meisten organischen Mitteln (hellgelb). Die Lsg. in verd. Alkali ist rot. — Nitrobenzolazonitroessigsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$, aus den Komponenten in A.; Nadeln aus Gasolin; F. 152° unter Zers.; l. in Bzl., Chlf. (gelb), in Methylalkohol, A., Aceton mit tieferer Farbe, die durch W. verstärkt wird. Durch SS. wird die Lsg. wieder gelb. Verd. Alkali löst tiefrot. Durch W. und Alkali wird die Isonitroform, durch neutrale Mittel, SS. etc. die Nitroform begünstigt. — Nitroketone kuppeln am besten unter Umständen, die die Enolform begünstigen. — Nitrobenzolazonitroacetophenon, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{HCl}(\text{NO}_2)\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus den Komponenten in Eg. + etwas Na-Acetat; hellgelbe Krystalle aus verd. A.; F. 137° unter Zers.; l. in Bzl. (gelb), in Pyridin u. Alkali (tiefrot). A., Methylalkohol und Aceton lösen ebenfalls rot; durch Eg. wird die Lsg. gelb, Gleichgewicht zwischen *aci*-Form und Nitroform. Die Umlagerungsgeschwindigkeit bei Oxyazoverbb. scheint sehr viel größer zu sein als die der Ketoenole oder Nitrokörper. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2374–84. 25/7. [30/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

W. Borsche und D. Rantschew, *Über 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol*. Der F. des reinen 1,3-Dinitro-2-chlorbenzols (LIEBIGS Ann. 379. 152; C. 1911. I. 1048) liegt nicht bei 92°, sondern bei 88°. (LIEBIGS Ann. 406. 101. 29/7. [3/6.] DÜSTERBEHN.

Henry E. Armstrong und E. H. Rodd, *Morphologische Studien an Benzolderivaten*. VII. *Die Beziehung zwischen Krystallform und molekularer Struktur und die Stellung von wasserhaltigen Sulfonaten zweiwertiger Metalle in einem Magnetfelde* (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 90. 111; C. 1914. I. 2000). Frühere Annahmen über die Lage zweiwertiger Metallatome in Sulfonaten veranlaßten eine Unters. der magnetischen Eigenschaften von solchen Salzen in einem praktisch homogenen Felde; die zunächst nur qualitativen Resultate lassen keinen einfachen Zusammenhang zwischen Spaltungsebene und magnetischen Eigenschaften (KNOBLAUCH, TYNDALL) erkennen. — Ferrosulfat, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch, $a:b:c = 1,1828:1:1,5427$, $\beta = 104^\circ 15,5'$, die senkrecht gestellte Spaltungsebene stellt sich äquatorial zu den Kraftlinien, bei horizontaler Spaltungsebene stellt sich die b-Achse axial. — Kobaltsulfat, $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, die Spaltungsebene oder a stellen sich axial. — Ferroammoniumsulfat, $\text{FeSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch, $a:b:c = 0,7377:1:0,4960$, $\beta = 106^\circ 50'$, die vertikale Ebene $\{201\}$ stellt sich axial, bei horizontaler $\{201\}$ kreuzt b die Kraftlinien; vielleicht ist $\{201\}$ als Basis zu nehmen (TUTTON, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 361; C. 1913. II. 485). — Kobaltammoniumsulfat, $\text{CoSO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, verhält sich genau entgegengesetzt wie das isomorphe Fe-Salz. — Kobaltammoniumselenat, $\text{CoSeO}_4\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entspricht dem Sulfat. — Bei Nickelammoniumsulfat u. Kupferammoniumsulfat stellt sich für vertikales b $\{100\}$ äquatorial.

Ferrobenzolsulfonat, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, grünliche Tafeln aus W., monosymmetrisch, $a:b:c = 3,5690:1:1,1058$, $\beta = 86^\circ 18'$, für vertikales a stellt sich b axial, sonst ist a axial; die Spaltungsebene stellt sich äquatorial. — Kobaltbenzolsulfonat, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch, $a:b:c = 3,5560:1:1,1086$, $\beta = 86^\circ 7'$; c hat die größte magnetische Permeabilität, bei vertikalem c stellt sich b axial. — Nickelbenzolsulfonat, $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dunkelgrüne Krystalle,

monosymmetrisch, $a : b : c = 3,5476 : 1 : 1,1076$, $\beta = 86^\circ 9'$, b hat die größte Permeabilität, ist b senkrecht, so stellt sich a mit geringer Kraft axial. — *Ferrotoluol-p-sulfonat*, $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_3]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, grünliche, quadratische Tafeln, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,9972 : 1 : 1,1051$, $\beta = 88^\circ 37'$, verhält sich wie das Benzolsulfonat. — *Kobalttoluol-p-sulfonat*, $\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_3]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,9903 : 1 : 1,1080$, $\beta = 88^\circ 17'$, verhält sich wie das Benzolsulfonat. — *Nickeltoluol-p-sulfonat*, $\text{Ni}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_3]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,9949 : 1 : 1,1039$, $\beta = 88^\circ 31,5'$, b hat größte Permeabilität, bei senkrechtem b stellt sich a axial. *Magnesium-, Zink- und Mangantoluol-p-sulfonat* verhalten sich in einem starken Felde wie das Ni-Salz.

Ferro-p-chlorbenzolsulfonat, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,6781 : 1 : 0,9094$, $\beta = 94^\circ 21,5'$, die Spaltungsebene $\{100\}$ stellt sich äquatorial, bei vertikalem a ist c axial, sonst a . — *Kobalt-p-chlorbenzolsulfonat*, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Prismen, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,6603 : 1 : 0,9071$, $\beta = 93^\circ 46,5'$, bei vertikalem b ist c axial, sonst b . — *Ferro-p-brombenzolsulfonat*, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Rhomben, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,7293 : 1 : 0,9104$, $\beta = 94^\circ 26,5'$, verhält sich wie die Cl-Verb. — *Kobalt-p-brombenzolsulfonat*, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,7103 : 1 : 0,9087$, $\beta = 93^\circ 59'$, verhält sich wie die Cl-Verb. — *Nickel-p-brombenzolsulfonat*, $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,7316 : 1 : 0,9139$, $\beta = 94^\circ 34'$, horizontales b stellt sich äquatorial, bei vertikalem b ist die Stellung unbestimmt. — *Ferro-p-jodbenzolsulfonat*, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rhombische Tafeln, monosymmetrisch, $a : b : c = 3,7856 : 1 : 0,9085$, $\beta = 93^\circ 35'$, verhält sich wie die Cl-Verb. — *Kobalt-p-jodbenzolsulfonat*, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dem Fe-Salz isomorph, verhält sich wie die Cl-Verb. — *Ferro-p-dichlorbenzolsulfonat*, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, monosymmetrisch hemimorph, $a : b : c = 1,7543 : 1 : 2,1053$, $\beta = 78^\circ 40'$, horizontales b stellt sich äquatorial, bei vertikalem b stellt sich $\{100\}$ äquatorial. — *Kobalt-p-dichlorbenzolsulfonat*, $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\cdot\text{SO}_3)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, lange Prismen, monosymmetrisch hemimorph, $a : b : c = 1,7456 : 1 : 2,1034$, $\beta = 78^\circ 15,5'$, horizontales b stellt sich axial, bei vertikalem b stellt sich $\{100\}$ axial.

Die Empfindlichkeit dieser Salze gegen magnetische Einflüsse hängt vielleicht mehr mit dem Auftreten einer Farbe, als mit der Anwesenheit eines magnetischen Metalls zusammen. Hervorzuheben ist das gegensätzliche Verhalten der Fe- und Co-Salze. Die Konstitution der Salze hat sicher einen großen Einfluß auf das magnetische Verhalten, das ferner auch für die richtige Aufstellung der Krystalle Bedeutung haben könnte. Vertauscht man beim Ferro-p-chlorbenzolsulfonat entsprechend dem magnetischen Verhalten b und c , so erhält man für das Benzol-, Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonat ein praktisch konstantes $c : b$; dann würde aber die Toluol- und p-Chlorverb. dasselbe $a : b$ haben, woraus für CH_3 u. Cl dasselbe Volumen folgte, was jedoch durch die Messungen an den drei Sulfochloriden nicht bestätigt wird. Hier kommen wahrscheinlich verschiedene innere Molekularkräfte in Frage, die wohl auch die Form des Krystallwassers verschieden beeinflussen.

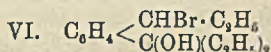
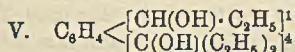
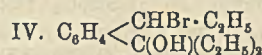
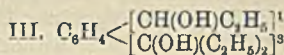
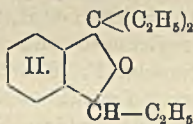
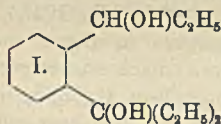
Bei dem vermuteten Zusammenhang zwischen Farbe und magnetischen Eigenschaften wurde *Azobenzol*, $a : b : c = 2,1076 : 1 : 4,8492$, $\beta = 91^\circ 7'$, untersucht, das kräftig beeinflußt wird; die Achse b , nach welcher vermutlich die Benzoleinheiten geschichtet sind, hat die größte Permeabilität und stellt sich in die Richtung der Kraftlinien; bei senkrechtem b stellt sich die Achse a axial, in welcher die farberzeugenden Zentren dichter gelagert sein dürften als in der dazu senkrechten Richtung. — Der Vergleich des *Kalium-p-chlorbenzolsulfonats*, Rhomben oder Prismen aus W., monosymmetrisch, $a : b : c = 1,4394 : 1 : 0,9049$, $\beta = 97^\circ 11'$, mit dem Co-Salz ergibt, daß beide ähnliche Struktur haben müssen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 90. 463—92. 1/8. [28/5.*].)

H. Simonis und P. Remmert, *Über einige fettaromatische Glykole*. Durch kräftige Einw. von GRIGNARDSchem Reagens auf die Phthalaldehydsäuren erhält man einen Körpertypus von zweiwertigen sekundär-tertiären Carbinolen. Diese Rk. ist nur aus der Aldehydsäureformel heraus erklärbar:



Von den beiden OH-Gruppen ist nur eine beim Acetylieren und bei der Rk. mit HBr angreifbar. Da eine derartige Stabilität bei sekundären Carbinolgruppen nicht in Frage kommt, so kann nur die tertiärständige OH-Gruppe der Rk. widerstanden haben. — Zur Ausführung der Rk. setzt man das GRIGNARDSche Reagens mit Ä. an und führt die Aldehydsäure, in h. Anisol gelöst, allmählich hinzu; nach dem Erkalten wird durch W. und HCl zers.

[*o*-1-Oxypropylphenyl]-diäthylcarbinol, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (I.), aus *o*-Phthalaldehydsäure (in Anisol und Äthylmagnesiumbromid in Ä.) bei 140° und Zers.; strahlige Nadeln von niedrigem F.; Kp.₁₀ 173° ; ll. in den meisten organischen Solvenzien. Gibt mit konz. H_2SO_4 rotbraune Färbung. Beim Erhitzen mit Na-Acetat und Acetanhydrid entsteht das Acetylprod., $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$; leicht bewegliche, wasserklare Fl.; Kp.₁₂ 171° . — Triäthylphthalan, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (II.), aus [*o*-Oxypropylphenyl]-diäthylcarbinol durch Erhitzen mit Eg. + konz. HCl; gelbliches Öl; Kp.₁₀ 115 – 118° ; zeigte große Löslichkeit. Die Lsg. in Chlf. entfärbt Br nicht. — [*m*-1-Oxypropylphenyl]-diäthylcarbinol, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (III.), aus Isophthalaldehydsäure u. Äthylmagnesiumbromid; Öl; Kp.₁₀ 174 – 177° . Gibt mit H_2SO_4 ein rotbraunes Harz. — Acetylverb.,



$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$; Öl; Kp.₁₀ 178 – 180° . — [*m*-1-Brompropylphenyl]-diäthylcarbinol, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{OBr}$ (IV.), durch 3-tägiges Stehen von [*m*-Oxypropylphenyl]-diäthylcarbinol in Eg.-HBr; Öl. — [*p*-1-Oxypropylphenyl]-diäthylcarbinol, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (V.), aus Terephthalaldehydsäure u. Äthylmagnesiumbromid; Öl; Kp.₁₅ 186° ; ll. in organischen Mitteln; H_2SO_4 wird braunrot. — Acetylverb., $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Kp.₁₄ 191° . — [*p*-1-Brompropylphenyl]-diäthylcarbinol, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{OBr}$ (VI.); helles Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2307–11. 25/7. [10/7.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

B.-N. Menshutkin, *Einfluß von Substituenten auf die Einwirkung von Benzol und einigen Benzolderivaten auf Benzoylchlorid in Gegenwart von Antimontrichlorid*. (Journ. de Chim. physique 12. 193–205. 10/6. — C. 1914. I. 463.) SACKUR.

Richard Lepsius, *Über einige Didepside der Oxybenzoesäuren und der Syringasäure*. Auf Veranlassung von EMIL FISCHER hat Vf. eine Reihe neuer Didepside dargestellt. — *m*-Carbomethoxyoxybenzoesäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5 = \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COOCH}_3$, aus *m*-Oxybenzoesäure und Chlormethylcarbonat in Ggw. von Natronlauge, farblose Nadeln aus wss. Aceton, F. 151° (korr.), ll. in Alkalien, Pyridin und Aceton, etwas schwerer in Chlf., Ä. und Essigester, swl. in Ä., Bzl. und k. W. Chlorid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$, aus der S. und PCl_5 , farblose Nadeln aus Lg., F. 63° , ll. in Ä., Chlf., Bzl., swl. in CCl_4 . — Carbomethoxy-di-*m*-oxybenzoesäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7 = \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COOCH}_3$, aus *m*-Oxybenzoesäure und dem vorhergehenden Chlorid in Ggw. von

Natronlauge, farblose Nadelchen, F. 169° (korr.), sl. in Aceton, Sodalsg., Pyridin, NH₃, ll. in A. und h. Chlf., swl. in W. und Bzl. Chlorid, C₁₆H₁₁O₆Cl, farblose Nadelchen aus Lg., F. 91—92° (korr.), ll. in Ä., Bzl., Chlf., schwerer in CCl₄ und h. Lg. — *Di-m-oxybenzoesäure*, C₁₄H₁₀O₅ = COOH·C₆H₄·O·CO·C₆H₄OH, aus Carbomethoxy-di-m-oxybenzoesäure und NH₃, farblose Nadelchen, F. 199° (korr.), ll. in A. und Aceton, swl. in W., Chlf., CCl₄ und Lg. — *m-Carbomethoxyoxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, C₁₆H₁₂O₇, dargestellt wie die Carbomethoxy-di-m-oxybenzoesäure, farblose Nadelchen, F. 201° (korr.), swl. in W. und Bzl. Chlorid, C₁₆H₁₁O₆Cl, farblose Nadeln, F. 105—106° (korr.), ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *m-Oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure*, C₁₄H₁₀O₅ = COOH·C₆H₄·O·CO·C₆H₄·OH, aus der vorhergehenden Carbomethoxyverb., gel. in Pyridin, und NH₃, farblose Nadelchen, F. 239—240° (korr.) nach vorherigem Sintern, ll. in Pyridin, Sodalsg., NH₃, Aceton, A., swl. in Bzl. — *p-Carbomethoxyoxybenzoyl-m-oxybenzoesäure*, C₁₆H₁₂O₇, dargestellt wie die isomere Verb., farblose Nadelchen, F. 185° (korr.) nach geringer Sinterung, ll. in NH₃, Sodalsg., Pyridin, Aceton, swl. in Bzl. Chlorid, C₁₆H₁₁O₆Cl, farblose Nadelchen, F. 120° (korr.). — *p-Oxybenzoyl-m-oxybenzoesäure*, C₁₄H₁₀O₅, dargestellt wie die Di-m-oxybenzoesäure, farblose Nadelchen, F. 254° (korr.).

Carbomethoxysyringasäure, C₁₁H₁₂O₇ = COOH·C₆H₂(OCH₃)₂·O·COOCH₃, farblose Nadeln, F. 191—192° (korr.) nach vorherigem Sintern, ll. in Aceton, Pyridin, NH₃, Sodalsg., zll. in A. und Chlf. Chlorid, C₁₁H₁₁O₆Cl, farblose Nadelchen, F. 123—124° (korr.), ll. in Ä., Chlf., Bzl., schwerer in CCl₄ und Lg. — *Carbäthoxysyringasäure*, C₁₂H₁₄O₇ = COOH·C₆H₂(OCH₃)₂·O·COOC₂H₅, erhalten wie die Carbomethoxyverb., F. 182—183° (korr.). Chlorid, C₁₂H₁₃O₆Cl, farblose Nadeln, F. 75°. — *Carbomethoxy-di-syringasäure*, C₂₀H₂₀O₁₁ = COOH·C₆H₂(OCH₃)₂·O·CO·C₆H₂(OCH₃)₂·O·COOCH₃, aus Carbomethoxysyringoylchlorid und Syringasäure in Ggw. von Natronlauge im H-Strom, farblose Nadeln, F. 223—224° (korr.) nach vorherigem Sintern, ll. in Aceton, A., Alkalien und Pyridin. — *Disyringasäure*, C₁₈H₁₈O₉ = COOH·C₆H₂(OCH₃)₂·O·CO·C₆H₂(OCH₃)₂·OH, farblose Nadelchen, F. 260° (korr.), ll. in A., Aceton, Pyridin und Alkalicarbonaten, swl. in Bzl., Chlf., Lg. und W. Die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ tiefgrün gefärbt. Das Ammoniumsalz ist wl. in überschüssigem NH₃. — *Carbomethoxysyringoyl-p-oxybenzoesäure*, C₁₈H₁₈O₉ = COOH·C₆H₄·O·CO·C₆H₂(OCH₃)₂·O·COOCH₃, farblose, beim Reiben stark elektrisch werdende Nadelchen, F. 203° (korr.) nach vorherigem Sintern. Chlorid, C₁₈H₁₇O₈Cl, farblose Nadelchen, F. 150—151° (korr.), ll. in Ä. und Bzl. — *Syringoyl-p-oxybenzoesäure*, C₁₆H₁₄O₇ = COOH·C₆H₄·O·CO·C₆H₂(OCH₃)₂·OH, aus Carbomethoxysyringoyl-p-oxybenzoesäure und NH₃, farblose Nadelchen, F. 208° (korr.), ll. in Aceton, Pyridin und Alkali. Die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ tiefgrün gefärbt. Das Ammoniumsalz ist in überschüssigem NH₃ wl. — *p-Carbomethoxyoxybenzoyl-syringasäure*, C₁₈H₁₈O₉ = COOH·C₆H₂(OCH₃)₂·O·CO·C₆H₄·O·COOCH₃, aus Carbomethoxyoxybenzoylchlorid und Syringasäure in Ggw. von Natronlauge, farblose Nadelchen, F. 228—229° (korr.). Chlorid, C₁₈H₁₇O₈Cl, farblose Nadeln, F. 138° (korr.), ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *p-Oxybenzoylsyringasäure*, C₁₆H₁₄O₇ = COOH·C₆H₂(OCH₃)₂·O·CO·C₆H₄·OH, aus der Carbomethoxyverb. und NH₃, farblose Nadelchen, F. 282—284° (korr.) nach vorherigem Sintern und unter Gassentw., ll. in Alkalien, Pyridin und Aceton, wl. in Bzl. und Chlf. (LIEBIGS Ann. 406. 11—21. 29/7. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Emil Erlenmeyer, *Darstellung von Links- und Rechtszimtsäure durch asymmetrische Induktion.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 43. 445; C. 1912. II. 1208.) Schmilzt man *d*-Weinsäure und Zimtsäure bei 168° zusammen, so wird ein Teil der Zimtsäure schwach linksdrehend, ein anderer tritt unter B. von *Mono- und Dicinnamat der Weinsäure* in das Molekül der Weinsäure ein. Da die aus den Cinnamaten

durch vorsichtige Verseifung gewonnenen Zimtsäurepräparate hohes, bis über $[\alpha]_D = -20^\circ$ betragendes Drehungsvermögen besitzen, so ist anzunehmen, daß die Zimtsäure bereits in molekular as., opt.-akt. Form in die Weinsäure eintritt. Stark links-, bezw. rechtsdrehende Zimtsäure neben den zugehörigen Dicinnamaten erhält man beim Verschmelzen von d-, bezw. l-Weinsäure mit 2 Mol. *Zimtsäureanhydrid*. Die bei dieser Rk. freiwerdende Zimtsäure, die mit der Weinsäure in keinerlei Verb. getreten ist, wies über $[\alpha]_D = -10^\circ$ betragende Drehwerte bei der Schmelze mit d-Weinsäure auf, während die mit Hilfe von l-Weinsäure dargestellten d-Zimtsäuren bisher noch etwas schwächer drehten. — Die festgestellte Aktivität ist eine neue, durch die Schmelze mit den aktiven Weinsäuren erworbene Eigenschaft der Zimtsäure, die unter Bedingungen wieder verschwindet, unter denen die optische Aktivität bei Körpern mit as. C-Atomen bestehen bleibt.

Das Experimentelle ist gemeinsam mit G. Hilgendorff und F. Landsberger bearbeitet. d-Weinsäure sowohl wie Storax- α -zimtsäure zeigen, für sich auf 168—170° erhitzt, keine tiefergreifende Zers. Vf. beschreibt eingehend das Zusammenschmelzen der beiden SS., sowie die Verarbeitung der Schmelze. — *Mono-cinnamat der d-Weinsäure*, $C_{13}H_{12}O_7$; sehr feine, weiße Kryställchen aus Ä. durch Lg.; ll. in h. W.; wl. in k. Ä.; $[\alpha]_D = -18,2^\circ$ (0,5 g in Soda gelöst und auf 20 ccm aufgefüllt). Die ungesättigte Zimtsäure kann, abweichend von den bisherigen Vorstellungen, in molekular as. Form verbunden mit Drehungsvermögen auftreten. — Sämtliche durch die Weinsäurezimtsäureschmelze erhaltenen aktiven Zimtsäuren sind verhältnismäßig sehr beständig. Sofort verschwindet die Aktivität durch Zusatz von NaOH, sowie durch Sublimation.

Beim Verseifen mit k. Sodalsg. oder h. W. liefern Mono- und Dicinnamat aktive Zimtsäure. — Durch Verschmelzen von 1 Mol. d-Weinsäure und 2 Mol. *Zimtsäurechlorid* erhält man quantitativ das Dicinnamat der d-Weinsäure. — l-Zimtsäure bildet sich neben l-Dicinnamat beim Verschmelzen von 2 Mol. *Zimtsäureanhydrid* und 1 Mol. d-Weinsäure. Zimtsäureanhydrid u. l-Weinsäure liefern d-Zimtsäure und d-Dicinnamat. — Es ist anzunehmen, daß die aktive Zimtsäure vor der auffallend langsam verlaufenden Bromaddition durch die Wrkg. des Broms inaktiviert wird. — Bezüglich der ausführlichen theoretischen Erörterungen des Vfs. muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 64. 296—365. 4/6. [9/5.] Berlin-Dahlem. Chem. Lab. d. Kais. Biol. Anst.) JOST.

Emil Erlenmeyer, *Über die asymmetrische Synthese von l- und d-Isovaleriansäure mit Hilfe der asymmetrischen Induktion*. (Vgl. vorst. Ref.) MARCKWALD hat früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 349; C. 1904. I. 579) eine as. Synthese der l-Isovaleriansäure beschrieben; er erhielt diese bei der Zers. des sauren Brucin-salzes der Methyläthylmalonsäure durch CO_2 -Abspaltung. Um den Nachweis für das wirkliche Vorliegen einer as. Synthese zu erbringen, hat Vf. festgestellt, daß das beim Zusammenbringen von *Methyläthylmalonsäure* und *Brucin* entstehende Salzgemisch auch ohne vorherige Krystallisation bei der Zers. aktive Isovaleriansäure liefert. Wenn hier die B. der as., relativ isomeren Modifikation der Methyläthylmalonsäure die Folge von dem as. Brucinmolekül ausgehenden as. Induktion ist, so muß diese Induktion unabhängig von der Salzbildung stattfinden. Gleichen Erfolg müßte man erzielen bei Verwendung nicht basischer Substanzen mit as. C-Atomen. Dies ist in der Tat der Fall.

Verschmilzt man ein Gemisch von d-Weinsäure und Methyläthylmalonsäure bei 168—170°, so erhält man nach Beendigung der CO_2 -Abspaltung l-Isovaleriansäure, die bei der Dest. oder der Überführung in das Ag-Salz ihre Aktivität beibehält. Entsprechend liefert l-Weinsäure d-Isovaleriansäure. Beim Schm. der Methyläthylmalonsäure für sich wurde stets inaktive Isovaleriansäure er-

halten. — Bezüglich der theoretischen Ausführungen sei auf das Original verwiesen. — Das Experimentelle ist gemeinsam mit F. Landsberger bearbeitet. *Saures Brucinsalz der Methyläthylmalonsäure*, $C_{10}H_{16}O_8N_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$, Krystalle; $[\alpha]_D = -21,2^\circ$ (0,5944 g in Methylalkohol zu 20 ccm gelöst). — Aus den Komponenten in A. erhält man zunächst ein Gemisch der sauren Brucinsalze, das durch fortgesetzte Krystallisation aus A. getrennt werden kann. Aus schwerer, bezw. leichter l. Fraktionen erhält man verschieden stark drehende Isovaleriansäuren. (Biochem. Ztschr. 64. 366—81. 4/6. [9/5.] Berlin-Dahlem. Kais. Biol. Anst.) JOST.

Emil Erlenmeyer, *Darstellung von linksdrehendem Benzaldehyd durch asymmetrische Induktion mit Hilfe von Rechtsweinsäure, Überführung desselben in linksdrehendes Mandelsäurenitril und rechtsdrehende Mandelsäure, ein Beitrag zur Erkenntnis enzymatischer Reaktionen.* (Vgl. die vorstehenden Referate.) Bei den spiegelbildlichen Benzaldehydmolekülen hat man sich, wie bei den d- und l-Zimtsäuren, eine leichte Umwandelbarkeit der d- in die l-Modifikation und umgekehrt vorzustellen. Man konnte daher auch beim Benzaldehyd erwarten, daß bei der Einw. einer induzierenden as. Substanz ein Überschuß der einen as. Konfiguration des Benzaldehyds gebildet würde, deren Vorhandensein sich durch optische Aktivität und Überführung des opt.-akt. Benzaldehyds in aktives Mandelsäurenitril und aktive Mandelsäure zu erkennen geben mußte.

Nach l-stdg. Erhitzen zeigt eine alkoh. Lsg. von Benzaldehyd und Weinsäure bereits eine Änderung im Drehungsvermögen, und zwar zuerst meist eine Abnahme; nach weiterem Erhitzen eine Zunahme. Nach 12 Stdn. erfolgte keine weitere Änderung mehr. Zur Unters. wurde aus der Lsg. durch W. der Benzaldehyd gefällt, mit Ä. aufgenommen und die äth. Lsg. säurefrei gewaschen und auf ihre Drehung geprüft. Es zeigten sich deutliche Drehungen bis $[\alpha]_D = -2,0^\circ$. Die aus diesen l-Benzaldehyden durch HCN-Addition gewonnenen Mandelsäurenitrile waren gleichfalls linksdrehend ($[\alpha]_D = -0,87^\circ$). Aus dem Nitril ließ sich Mandelsäure von $[\alpha]_D = +5^\circ$ gewinnen. Die Krystalle waren hemiedrisch; F. 116° . Dieser as. Synthese geht die Aktivierung der ungesättigten Verb. durch as. Induktion voraus. — Hiernach kann es kaum zweifelhaft sein, daß auch das von ROSENTHALER benutzte Emulsin und die von BREDIG verwendeten Alkaloide vor der HCN-Addition aktivierend auf den Benzaldehyd eingewirkt haben. Das as. Enzym braucht nicht notwendigerweise die Reaktionsgeschwindigkeit des ursprünglichen Körpers zu beschleunigen. Seine Wrkg. kann bestehen in der Umwandlung des ursprünglich vorhandenen Körpers in eine andere, rascher reagierende oder in eine unter den gegebenen Bedingungen allein reagierende, relativ isomere Konfiguration. — Das Experimentelle ist gemeinsam mit F. Landsberger u. G. Hilgen-dorff bearbeitet. (Biochem. Ztschr. 64. 382—92. 4/6. [9/5.] Berlin-Dahlem. Chem. Lab. d. Kais. Biol. Anst.) JOST.

Justin Dupont und Louis Labaune, *Über das Geranylchlorid.* (Vgl. Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [3] 3. 3; C. 1912. II. 389.) Im Anschluß an die Mitteilungen von M. O. FORSTER u. D. CARDWELL (Journ. Chem. Soc. London 103. 1338; C. 1913. II. 1301) bemerken Vff., daß sie den aus Linalool u. HCl dargestellten Chlorwasserstoffester niemals als Linalylchlorid, sondern stets als Geranylchlorid angesprochen haben. Das Thionylchloridpyridinverfahren, welches von den Vff. bereits früher studiert worden ist, liefert beim Linalool sehr gute Resultate, während beim Geraniol S-haltige Substanzen als Nebenprodd. erhalten wurden, weshalb die l. c. beschriebene Methode — Einw. von HCl-Gas auf Geraniol in Toluollsg. bei Wasserbadtemp. — zur Darst. des Geranylchlorids den Vorzug erhielt. — Wiederholt stellen Vf. fest, daß bei der Einw. alkal. Mittel auf

Geranylchlorid in der Hauptsache Linalool entsteht. So erhält man beim Schütteln von Geranylchlorid mit 20%ig. K_2CO_3 -Lsg. bei etwa 100° Linalool, bei der Einw. von Kaliumacetat *Linalylacetat*. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [3] 9. 3—4. April.) DÜSTERBEHN.

Th. A. Pienbroek und J. Pinkhof, *Das ätherische Öl des Löffelkrauts*. Das Öl riecht scharf und nicht unangenehm; D_{15}^{15} 0,959; l. in 1,9 Tln. 90%ig. A. bei 15°; $n_D^{15} = 1,4935$; $n_D^{20} = 1,4914$; $n_D^{25} = 1,4890$. α_D der 3%ig. Lsg. in 90%ig. A. = +70,4°; Gehalt an *Butylsenföhl* 94%. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 998. 25/7. Univ. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Roure-Bertrand fils, *Über einige ätherische Öle aus Annam. Ätherisches Öl von Cathetus fasciculata*. Die mit *Phyllanthus cochinchinensis* identische Pflanze gehört zur Familie der Euphorbiaceen. Gibt je nach dem Standorte der Pflanze und nach dem Umstande, ob frisches oder getrocknetes Material zur Dest. verwendet wird, bald ein grünes, bald ein hellgelbes Öl. Beide Öle besitzen einen schwachen Camphergeruch und riechen gleichzeitig nach Cineol. Grünes Öl: D_{15}^{15} 0,8871, opt. Drehung $-4^{\circ} 40'$, nach der Acetylierung $-4^{\circ} 36'$, l. in 4,5 und mehr Vol. 85%ig. A., SZ. 4,2, VZ. 8,4, EZ. 4,2, nach der Acetylierung 42,0. Gelbes Öl: D_{15}^{15} 0,8862, opt. Drehung $-1^{\circ} 22'$, nach der Acetylierung $-1^{\circ} 14'$, l. in 3 u. mehr Vol. 85%ig. A., SZ. 0,7, VZ. 4,2, EZ. 3,5, nach der Acetylierung 49,5, Cineol 31%, Aldehyde 3,5%, Phenole fehlen. Das Öl beginnt bei 168° zu sd. und oberhalb 180° sich zu zersetzen.

Äth. Öl aus *Phoberos cochinchinensis*. Die mit *Scelopora cochinchinensis* Clos. identische Pflanze gehört zur Familie der Bixaceen; sie wird von der Zollbehörde *Citrus montana* genannt. 100 kg grüne Blätter und Stengel liefern ca. 90 g eines leicht beweglichen, goldgelben Öles, welches in seinem Geruch an Portugalöl erinnert. D_{15}^{15} 0,9042, opt. Drehung $+3^{\circ} 2'$, nach der Acetylierung $+5^{\circ} 14'$, l. in allen Verhältnissen in 90%ig. A., l. in $\frac{1}{3}$ Vol. 85%ig. A., trübt sich mit größeren Mengen dieses A., SZ. 2,5, VZ. 53,6, EZ. 51,1, VZ. nach der Acetylierung 127,9. Die sich beim Ansäuern der Verseifungsf. abscheidenden SS. blieben fl. und erinnerten im Geruch an ein Gemisch von Essig- und Buttersäure.

Äth. Öl von *Ageratum conyzoides* L. 500 kg der zu den Kompositen gehörenden Pflanze liefern nur 27 g äth. Öl. D_{15}^{15} 1,1090, opt. Drehung $-1^{\circ} 20'$, SZ. 0,9, VZ. 12,1, EZ. 11,2, fast vollständig l. in 5 und mehr Vol. 80%ig. oder in 0,5 Vol. 90%ig. A.

Cajeputöl. Das Öl stammt von *Melaleuca Leucadendron*. D_{15}^{15} 0,9198, opt. Drehung $-2^{\circ} 36'$, l. in 1,75 und mehr Vol. 70%ig., in 0,5 und mehr Vol. 80%ig. A.; Cineol 40,5%.

Äth. Öl von *Andropogon citratus*. D_{15}^{15} 0,8846, opt. Drehung $-0^{\circ} 4'$, l. in 0,25 Vol. 80%ig. A., trübt sich mit größeren Mengen dieses A., Citral 75%. Gehört zur Gruppe der unl. Lemongraßöle. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [3] 9. 5—10. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

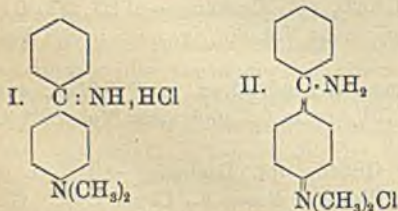
Roure-Bertrand fils, *Summarische Untersuchung einiger ätherischer Öle. Äth. Öl aus Manila-Vetiver*. Die Dest. von 197 kg Vetiverwurzeln lieferte 1,340 kg direktes und 0,475 kg Wasseröl, zusammen also 0,92% äth. Öl. Die Unters. des direkten Öles ergab folgende Werte: D_{15}^{15} 1,0139, opt. Drehung $+30^{\circ} 8'$, nach der Acetylierung $+12^{\circ} 32'$, l. in 0,75 und mehr Vol. 80%ig. A., SZ. 21,5, VZ. 28,0, EZ. 6,5, Estergehalt (berechnet als Acetat eines Alkohols $C_{15}H_{34}O$) 3,0%, VZ. nach der Acetylierung 165,2, gebundene Alkohole $C_{15}H_{34}O$ 2,5%, freie Alkohole 71,5%, Gesamtalkohol 74,0%.

Lemongraßöl von Mayotte. D.¹⁵ 0,8917, opt. Drehung $-0^{\circ} 22'$, klar l. in 0,4 bis 2 Vol. 80%ig. A., trübe l. in größeren Mengen dieses A., sowie in mehr als 2,5 Vol. 96%ig. A., Aldehyde 87%, Geruch sehr fein.

Kaukasisches Rosenöl. Die eine der beiden vorliegenden Proben war ohne besonderes Interesse; sie besaß eine dunkelgrüne Farbe, die D.¹⁵ 0,8254 u. einen Stearoptengehalt von 81,5%. Die andere Probe zeigte die Eigenschaften eines guten Rosenöles. Hellgelbes Öl, D.¹⁵ 0,8618, opt. Drehung $-2^{\circ} 28'$, E. $+19^{\circ}$, ist vollständig fl. bei 23,5°. Die festen, in 75%ig. A. unl. Anteile bestanden zu 23,1% aus Stearopten, F. 31,5%, VZ. 6,5, u. zu 76,9% aus Elaopten. Elaopten, D.¹⁵ 0,8809, opt. Drehung bei $15^{\circ} -2^{\circ} 26'$, nach der Acetylierung $-1^{\circ} 16'$, wird bei -15° trübe, aber nicht fest, l. in 1 Vol. 70%ig. A., trübt sich mit größeren Mengen dieses A., SZ. 1,4, EZ. 10,3, VZ. 11,7, nach des Acetylierung 259,5, nach der Formylierung 121,3, Ester, als Rhodinylnacetat ber. 3,63%, gebundene Alkohole, als Rhodinol ber. 2,9%, freie Alkohole, als Rhodinol ber. 86,8%; Rhodinol 35,8%, Geraniol 53,9%; Zus. des Alkoholgemisches = 39,9% Rhodinol und 60,1% Geraniol. Das Gesamtöl enthielt 23,1% Stearopten, 0,37% freie SS., als Essigsäure ber., 2,79% Ester, als Rhodinylnacetat ber., 27,53% Rhodinol (Citronellol), 41,44% Geraniol und β -Phenyläthylalkohol, 4,77% Terpene etc. (Wiss. u. industr. Berichte von ROURE-BERTRAND FILS [3] 9. 11—14. April. Grasse.) DÜSTERBEHN.

F. Kehrman und F. Wentzel, *Zur Geschichte der „Chinocarboniumtheorie“*. Die Vf. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3815; C. 1902. I. 44) machen unter Bezugnahme auf die Mitteilung von SCHLENK u. MARCUS (S. 484), welche die Chinocarboniumtheorie GOMBERG zuschreiben, Prioritätsansprüche geltend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2274—75. 25/7. [24/6.] Lausanne. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Grandmougin und S. Favre-Ambrumyan, *Beitrag zur Konstitutionsfrage des Auramins* (mitbearbeitet von H. Zickendraht). Zwecks Erforschung der Konstitution des Auramins wurden die Spektren des Auramins, einer Anzahl seiner Derivate, sowie der zugehörigen Muttersubstanzen aufgenommen und miteinander verglichen. Die erhaltenen Werte bestätigen vollkommen die Arbeit von SEMPER (LIEBIGS Ann. 381. 234; C. 1911. II. 140), schließen die STOCKESche Formel (I.) aus und bestätigen die von GRAEBE (II.) (Journ. f. prakt. Ch. [2] 47. 401). Wie



aus der Tabelle der Absorptionsmaxima (im Original) hervorgeht, bedingt die Einführung der auxochromen Aminogruppe in das Benzophenon (I.) eine Farbvertiefung. Die vier Methylgruppen im Michlerschen Keton bewirken eine Verschiebung der Absorption bis an die Grenze der Sichtbarkeit ($370 \mu\mu$). Ersatz von CO durch C : NH bewirkt einen Farbrückgang. Dies scheint dafür zu sprechen, daß C : NH ein schwächeres Chromophor sein kann, als C : O. Beim Auramin erfolgt bei der Salzbdg. eine Farbvertiefung, sie findet demnach an der chromophoren Iminogruppe statt. Wird dagegen Auramin in konz. HCl gel., so gehen auch die Dimethylaminogruppen in Salzform über, u. es erfolgt ein Farbrückgang. Die Acetylierung des Auramins findet an der chromophoren Gruppe statt; sie wirkt also bathochrom. Wird Acetylauramin mit SS. behandelt, so findet Salzbdg. an der Dimethylaminogruppe statt unter Umlagerung in die p-chinoide Form. Die chinoide Bindung wird im allgemeinen von den salzbildenden Gruppen angezogen; der Ort der Salzbdg. ist von der relativen Basizität der einzelnen Gruppen abhängig. Man hat es somit in der Hand, durch Änderung der Basizität der einzel-

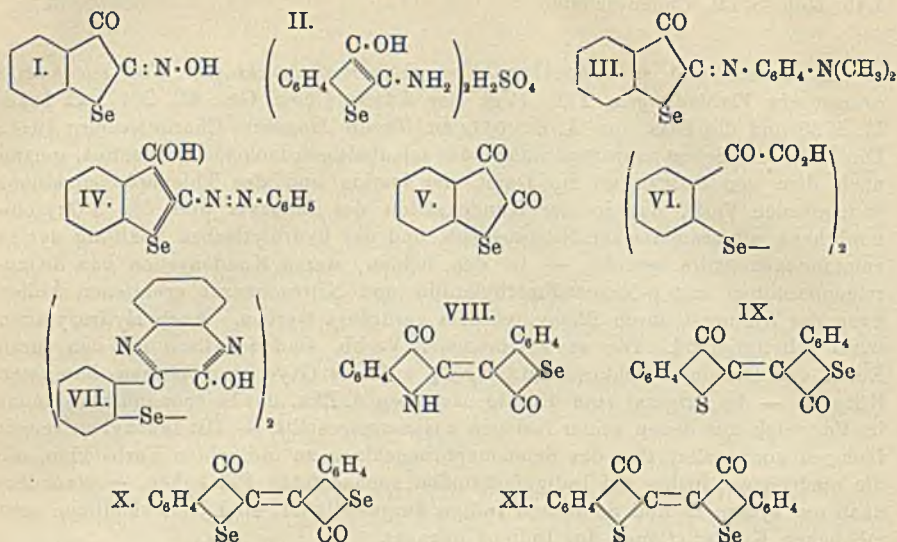
nen Gruppen die verschiedenen chinoiden Möglichkeiten nach Belieben zu variieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2127—2132. 11/7. [19/6.] Mülhausen i/E.; Org.-chem. Lab. Höh. Städt. Chemieschule.) SCHÖNFELD.

R. Lesser und A. Schoeller, *Über Selenonaphthenchinon. Über selenhaltige aromatische Verbindungen. III.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2640; C. 1913. II. 1795 und die Diss. von A. SCHOELLER, Techn. Hochsch. Charlottenburg 1914.) Die Darst. des Selenonaphthenchinons, des selenhaltigen Isologen des Isatins, gelang nach dem von PUMMERER zur Darst. des Isatins und des Thionaphthenchinons angegebenen Verf., das in der Kondensation des Indoxyls und des 3-Oxythionaphthens mit aromatischen Nitroverb. und der hydrolytischen Spaltung der so entstandenen Anile besteht. — In den beiden, durch Kondensation von 3-Oxy-selenonaphthen mit p-Nitrosodimethylanilin und Nitrosobenzol erhaltenen Anilen kann der Aminrest durch Phenylhydrazin verdrängt werden. Auch Hydroxylamin wirkt substituierend. Die so entstandenen Verb. sind identisch mit den durch Einw. von Diazobenzolchlorid und HNO_2 auf das Oxy-selenonaphthen bereiteten Körpern. — Im Original sind die Eigenschaften u. Rkk. des Selenonaphthenchinons im Vergleich mit denen seiner Isologen zusammengestellt. — Mit Indoxyl u. seinen Isologen kondensiert sich das Selenonaphthenchinon zu indigoiden Farbstoffen, die die niedrigsten, bisher bei Indigofarbstoffen beobachteten FF. haben. — Nachdem nach der symm. S- und Se-haltige Indigo dargestellt ist, sind jetzt sämtliche acht möglichen Kombinationen des Indigos bekannt.

Die als Ausgangsmaterial dienende *Diphenyldiselenid-di-o-carbonsäure* (Diselenosalicylsäure) wurde mit einer Abänderung nach LESSER, WEISZ (l. c.) dargestellt. Bei der Darst. des *Oxy-selenonaphthens* erwies es sich als vorteilhaft, die Phenyl-selenoglycolcarbonsäure mit Acetanhydrid nur auf 100—105° zu erhitzen und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids im Vakuum die Verseifung mit alkoh. KOH oder NaOH vorzunehmen. Durch Ansäuern mit verd. HCl unter Kühlung erhält man das Naphthen in fast farblosen Nadeln in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie. Auch aus der *Phenylthioglycolcarbonsäure* erhält man nach dieser Methode ein sehr reines, kristallisiertes, fast farbloses *Oxythionaphthen* in fast quantitativer Ausbeute. — Durch Einw. von Brom auf die Eg.-Lsg. des Oxy-selenonaphthens bei gewöhnlicher Temp. entsteht nur ein Monobromderivat, das *2-Brom-3-oxy-selenonaphthen*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBrSe}$; wollige, hellgelbe Nadeln aus Bzn. (Kp. 90—100°); F. 103°; zers. sich etwas bei längerem Aufbewahren; unl. in W., sonst ll., etwas schwerer in Lg. Reagiert mit Anilin unter Erwärmung und Harzbildung. — Bei der Einw. von Cl bei gewöhnlicher Temp. oder von Br in der Wärme auf das Naphthen erfolgt Oxydation zum Selenindigo.

2-Nitroso-3-oxy-selenonaphthen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NSe}$ (I.), man gießt 3-Oxy-selenonaphthen und NaNO_2 in verd. NaOH in k. HCl; lange, seidglänzende, gelbe Nadeln aus Bzl. oder sd. W.; F. 154—155° unter Zers.; all. in A., Ä., Eg.; zll. in Bzl. und sd. W.; fast unl. in Lg. Löst sich leicht in Alkalihydroxyden und Carbonaten mit gelber Farbe und wird aus den Lsgg. unverändert wieder ausgefällt. Sehr beständig. Konz. H_2SO_4 löst auch bei mehrstdg. Erwärmen auf 100° unverändert mit gelber Farbe; erst bei 150° tritt Einw. ein. Aus konz. HCl kristallisiert die Verb. nach längerem Kochen unverändert wieder aus. Durch längeres Kochen mit 30%ig. NaOH wird unter Entfärbung der Lsg. Diselenosalicylsäure gebildet. — Durch Einw. von Dimethylsulfat auf die sodaalkal. Lsg. entsteht die *Methylverb.*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{NSe}$; gelbe, bronzeglänzende Blättchen aus Bzn. (Kp. 90—100°); F. 146 bis 147°. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NSe}$, durch Einw. von Acetanhydrid; gelbe, glänzende Nadeln aus Methylalkohol; F. 177—178°. — Die analog mit Benzoylchlorid dar-

gestellte *Benzoylverb.*, $C_{15}H_9O_3NSe$, krystallisiert aus Methylalkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom F. 184—185°.



Vers. zur Darst. einer Dinitroverb. durch Einw. von Hydroxylamin auf die Nitroverb. führten zu einer aus Toluol und W. in gelben Nadeln krystallisierenden Verb. vom F. 168° unter Zers. — Die Reduktion verläuft komplizierter als bei der entsprechenden S-Verb. und führt nicht zu dem gesuchten Chinon. Beim Reduzieren der Nitroverb. mit Eisenfeile in Eg. und Fällen mit H_2SO_4 gelangt man zu der Verb. $C_{16}H_{16}O_6N_2SSe_2$ (?), der vielleicht die Formel II. zukommt. Die freie Base scheint äußerst unbeständig zu sein. — *Selenonaphthenchinon-p-dimethylamino-2-anil* (III.), aus 3-Oxyselenonaphthen und p-Nitrosodimethylanilin in A. durch NaOH; grüne, metallisch glänzende Prismen aus CCl_4 ; F. 166—167°; das Pulver, sowie die Lsgg. sind intensiv rot; ll. in Aceton, Chlf., Eg.; wl. in k., leichter in w. Bzl., A. u. CCl_4 . Gegen Mineralsäuren sehr empfindlich. — HCl-Salz, braune Krystalle; zerfließt an der Luft sofort unter Zers.; konz. H_2SO_4 löst unter Zers. dunkelrot. — *Selenonaphthenchinon-2-anil*, $C_{14}H_9ONSe$, aus Oxynaphthen u. Nitrosobenzol; orange Nadeln aus Bzn. (Kp. 90—100°), große, etwas dunklere Blättchen; F. 145—146°; sl. in Bzl., Eg., CCl_4 . — Aus den Mutterlaugen krystallisiert noch eine andere Verb. in granatrotten Prismen, die denselben F. 145—146° hat. — In beiden Anilen wird der Aminrest durch Kochen in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin verdrängt. Die entstehende Verb. erwies sich als identisch mit dem aus Diazobenzolchlorid und 3-Oxyselenonaphthen gebildeten *2-Azobenzol-3-oxyselenonaphthen* (IV.); orangefarbene Nadeln aus Eg.; F. 207—208°; zll. in Eg. NaOH löst rot; konz. H_2SO_4 und mit HCl gesättigter Eg. färben die gelbe essigsaurer Lsg. intensiv rot. Rauchende H_2SO_4 löst rot unter B. einer wasserlöslichen, gelben Sulfosäure, deren Salze rot sind.

Beim Kochen der essigsaurer Lsgg. der beiden Anile mit Hydroxylaminchlorhydrat + K-Acetat wird der Aminrest verdrängt und 2-Nitroso-3-oxyselenonaphthen (I.) gebildet. — *Selenonaphthenchinon*, $C_8H_4O_2Se$ (V.), aus Selenonaphthenchinon-p-dimethylamino-2-anil durch Aufspaltung mit HCl (Verf. s. Original); rote, glasglänzende Nadeln aus Bzn. (Kp. 90—100°); orangefarbene Nadeln, die beim Umlösen aus Bzn. in die roten übergehen; lange, glänzende, rote Nadeln durch Sub-

limation (von ca. 100° an); F. 102—103°; ll. in Ä., Bzl., Aceton, Chlf., Eg.; wl. in k., leichter in w. Bzn.; Farbe der Lsgg. rotgelb. Gibt mit thiophenhaltigem Bzl. und konz. H₂SO₄ die Indopheninreaktion mit etwas violetterer Nuance als das Isatin. H₂SO₄ löst rot, dann unter Zers. grün. — Schon in verd. Essigsäure wird das Chinon aufgespalten; ebenso zers. stark verd. was. Alkalien. Zur Darst. von *o*-Diselenobenzoylameisensäure (II.), C₁₆H₁₀O₆Se₂, schüttelt man in Ä. mit eiskalter, sehr verd. Sodalsg.; mkr., orange, glänzende Prismen aus Chlf.; zers. sich schon bei 200—285° je nach Art des Erhitzens; sl. in Ä., Aceton, A., Eg.; fast unl. in Bzl., CCl₄; wl. in k., leichter in h. Chlf.; sehr empfindlich. — Die Salze waren gallertartig und ließen sich nicht in das Chinon zurückverwandeln. Die in üblicher Weise gewonnenen Ester erwiesen sich identisch mit den Einwirkungsprodd. der entsprechenden Alkohole auf das Chinon.

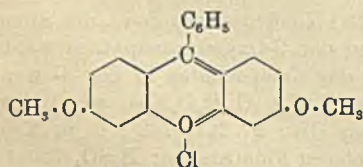
Das Chinon ist ll. in primären, aliphatischen Alkoholen (rotgelb); beim Erhitzen entstehen die Ester der Chinonsäure. *Methylester*, C₁₈H₁₄O₆Se₂, glänzende, gelbe Blättchen aus Methylalkohol; F. 157—158°; sl. in Eg., Bzl.; wl. in Bzn. und Methylalkohol. Wird durch w. Lauge zur Chinonsäure verseift. — *Äthylester*, C₂₀H₁₈O₆Se₂; gelbe Nadeln aus A.; F. 125—126°; wl. in Bzn., leichter in A. — *Propylester*, C₂₂H₂₂O₆Se₂; derbe, glänzende Krystalle aus Bzn. (Kp. 60—70°); F. 111 bis 112°; ll. in Bzn. (F. 90—100°), etwas schwerer in Bzn. vom Kp. 60—70°. — *Phenazin der Chinonsäure* (VII.), C₂₉H₁₈O₆N₄Se₂, aus dem Chinon und *o*-Phenylendiamin in k. absol. Ä.; mkr., orangegelbe Nadelchen; F. 320—325°; fast unl. H₂SO₄ löst gelbrot; zers. in der Wärme; ll. in KOH (gelb). K-Salz, gelber, krystallinischer Nd. — *Naphthazin der Chinonsäure*, C₃₆H₂₂O₆N₄Se₂, aus dem Chinon und 1,2-Naphthylendiamin in k. Ä.; orange Krystallpulver; schm. unter vorherigem Sintern bei 352—355°; unl.; ll. in k. alkoh. KOH. — Die Chinonsäureester liefern in Ggw. von HCl die gleichen Prodd. wie das Chinon. C₂₈H₁₈O₆N₄Se₂, 2HCl, gelbes Krystallpulver; schm. unter Zers. bei 350—360°; swl. in Nitrobenzol. — Anilin und *p*-Aminodimethylanilin reagieren beim Kochen mit dem Chinon in Ä. unter B. von gut krystallisierten Körpern. Chinon + Anilin: gelbe Prismen aus Bzl.; F. 218—219°. Chinon + Dimethylanilin: granatrote Prismen aus Xylol; F. 226° unter Zers.

Indigoide selenhaltige Farbstoffe. Die Kondensationsprodd. des Selenonaphthenchinon mit Indoxyl, 3-Oxythionaphthen und 3-Oxyselenonaphthen wurden dargestellt durch Kochen molekularer Mengen der Komponenten in Eg. + wenig konz. HCl. — *2-Indoxyl-3-selenonaphthenindigo* (VIII.), C₁₆H₈O₂NSe, aus Indoxyl und Chinon; kleine, blauschwarze Prismen aus Bzl.; F. 241—242°; ll. in Xylol, wl. in Bzl. Chlf. löst schwer (rotviolett mit blauer Fluoreszenz); H₂SO₄ löst tief grün, rauchende H₂SO₄ violett unter B. einer roten, wasserlöslichen Sulfosäure. — *2-Thionaphthen-3-selenonaphthenindigo* (IX.), C₁₆H₈O₂SSe, aus 3-Oxythionaphthen und Chinon; feine, dunkelbraune Nadeln aus Bzl.; F. 196—197°; zll. in Bzl. Chlf. löst sehr schwer (rotviolett); H₂SO₄ löst grün, rauchende H₂SO₄ löst gelbgrün. — *2,3-Bisselenonaphthenindigo* (X.), C₁₆H₈O₂Se₂, aus 3-Oxyselenonaphthen und Chinon; rotbraune, verfilzte Nadelchen aus Bzn. (Kp. 120—130°); F. 186—187°; ll. in Bzl., schwerer in Bzn. (Kp. 120—130°). Chlf. löst violettrot mit blauer Fluoreszenz; H₂SO₄ löst grün. Alle 3 Farbstoffe sublimieren unzers. — *2-Selenonaphthen-2-thionaphthenindigo* (XI.), C₁₆H₈O₂SSe, aus 3-Oxyselenonaphthen und 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthenchinon; dunkelrote Nadeln aus Xylol; F. gegen 350°; sublimiert von 315° an; swl. in Bzl., leichter in Xylol. Swl. in Chlf. (violettrot mit blauer Fluoreszenz); H₂SO₄ löst blautichig grün, Chlorsulfosäure gelbgrün, rauchende H₂SO₄ blau unter B. einer carminroten Sulfosäure. — Alle Farbstoffe lassen sich in alkal. Lsg. leicht durch Hydrosulfit verküpen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2292—2307. 25/7. [7/7.] Charlottenburg. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

Hans Fischer, Über Mesobilirubin. Hämin gibt bei gelinder Reduktion das Mesoporphyrin, das dann weiter zu Porphyrinogen reduziert werden kann. Eine analoge Reaktionsfolge hat sich bei dem Gallenfarbstoff durchführen lassen, indem das Bilirubin mittels Wasserstoff in Ggw. von Pd zum *Mesobilirubin* und dieses dann weiter zu *Hemibilirubin* reduziert werden kann. — Für Hemibilirubin wird der Name *Mesobilirubinogen* eingeführt. — *Mesobilirubin* (vergl. auch FISCHER, HAHN, S. 403), $C_{33}H_{35}N_4O_6$ oder $C_{33}H_{49}O_4N_6$. Aus Bilirubin in NaOH mittels Wasserstoff in Ggw. von Pd, oder beim Erhitzen des Hemibilirubins oder des „Körpers II“ (Nebenprod. der Hemibilirubindarst.) mit K-Methylat auf 170° . Nadeln aus Pyridin, derbe Prismen (aus Chlf.), F. 315° (Zers.); wl., außer in Pyridin und Chlf., kaum l. in Bicarbonat und Soda, ll. in NaOH. Bei der Reduktion in wss. NaOH mittels Natriumamalgams entsteht *Hemibilirubin*. — Bei der Einw. von K-Methylat auf Hemibilirubin wird als Nebenprod. ein bei 294° (Zers.) schm. kristallinischer Körper erhalten, der wahrscheinlich Xanthobilirubinsäure ist. — Der Vf. hat mit RÖSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 795; C. 1914. I. 1436) die Veresterung und Dest. des Gemisches von Bilirubinsäureester u. Isophonopyrrolcarbonsäureester beschrieben. Aus dem Esterdestillat schied sich der *Methylester der Xanthobilirubinsäure*, $C_{18}H_{24}O_8N_2$, ab, der seine B. einer während der Dest. eintretenden Oxydation verdankt. Prismen aus Chlf. + PAe., F. 212° ; sll. in Chlf., sonst swl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2330—33. 25/7. [6/7.] München. Physiol. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

F. Kehrman und E. Loth, Über Resorcinbenzein (3-Oxy-9-phenylfluoron). Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3036; C. 1913. II. 1926) kurz erwähnt haben, existiert nur ein Resorcinbenzein, daß mit Oxyphenylfluoron identisch ist; die verschiedenen, von H. v. LIEBIG als β -, γ - u. δ -Resorcinbenzein beschriebenen Körper sind entweder mit dem Oxyphenylfluoron identisch oder haben nichts mit ihm zu tun. Diese Auffassung wird durch Unterss. von POPE (Journ. Chem. Soc. London 105. 251; C. 1914. I. 1081), sowie neue Kontrollverss. der Vff. bestätigt. — *Resorcinbenzeinmonomethyläther*. Sein F. hat sich von 202° auf 204° erhöhen lassen; der von v. LIEBIG angegebene F. (206°) konnte nicht erreicht werden. — *Resorcinbenzein-*

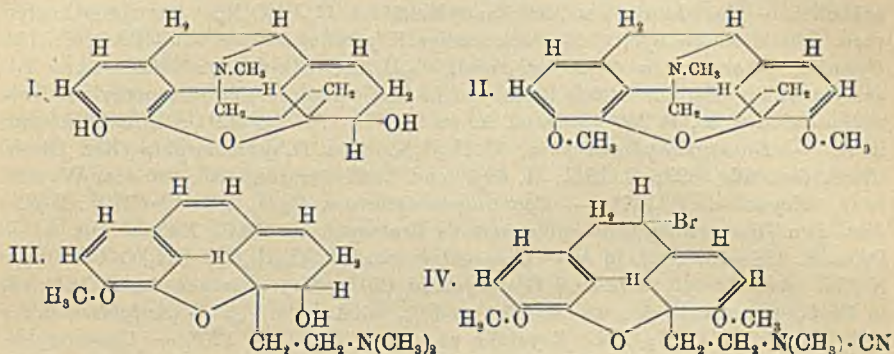


dimethyläther. Bei den früheren Verss. war es nicht gelungen, das *n. Oxoniumchlorid* (s. nebst. Formel) in reinem Zustande darzustellen, da dieses leicht mit HCl kristallisierte, und im günstigsten Falle ein Gemisch u. vielleicht auch eine Verb. mit dem zweisäurigen Chlorid in etwa molekularem Verhältnis erhalten wird. Das *n. Chlorid* hat sich neuerdings gewinnen lassen, indem die Methylalkoholverb. des Dimethyläthers mit methylalkoh. HCl erwärmt wird, u. die gelben Krystalle des sauren Chlorids wiederholt in Kochsalzlg. aufgeschlämmt werden. Hierbei werden sie hell orangegelb und ändern ihre Form. Das orangegelbe Chlorid zeigt die *n. Zus.* und löst sich leicht in k. W. mit orangegelber Farbe, wobei fast sofort Trübung unter Abscheidung des Carbinols und Aufhellung der Farbe des gel. gebliebenen Anteils des Salzes eintritt. — *Oxoniumbromid*. Orangefarbene Nadeln; wird durch W. hydrolysiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2271—74. 25/7. [24/6.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

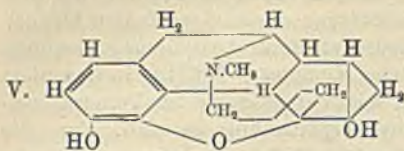
J. v. Braun, Untersuchungen über Morphinalkaloide. I. Mitteilung. (Mit O. Kruber und E. Aust) *Morphin* (I.), bezw. *Kodein* und *Thebain* (II.) weisen in dem partiell hydrierten Benzolring Doppelbindungen auf, die sich in β, γ -Stellung zum Stickstoff befinden. Nach den Unterss. v. BRAUNS setzt eine solche Lage der

Doppelbindung die Haftfestigkeit dieser Kette bei der Rk. mit Bromcyan so weit herab, daß sie leichter als Methyl vom Stickstoff abgelöst wird. Die Vf. haben untersucht, ob die Gesetzmäßigkeit auf die obigen Alkaloide zutrifft. In dem α -Methylmorphinethin (III.), bei welchem jede Störung durch β, γ -ständige Doppelbindungen wegfällt, wird, wenn das freie Hydroxyl durch Acetylierung geschützt ist, bei der Einw. von Bromcyan der basische Komplex $-N(CH_3)_2$ in den nicht basischen $-N(CH_3) \cdot CN$ verwandelt. Thebain zeigt entsprechend den Voraussetzungen ein ganz anderes Verhalten, als das Methylmorphinethin; es wird, ohne das N-Methyl zu verlieren, im wesentlichen in eine ätherlösliche Verb. verwandelt, die zwar nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden konnte, nach ihrem Bromgehalt aber hauptsächlich das durch Bromcyaneinlagerung entstehende Prod. IV.



sein dürfte. Im Gegensatz hierzu verhalten sich Morphin und Kodein unerwarteterweise vollkommen abweichend; in beiden wird — nach Acetylierung der freien Hydroxylgruppen — durch Bromcyan die N-Methylgruppe durch Cyan ersetzt. *Diacetylmorphin*, $C_{16}H_{14}O(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 : N(CH_3)$, gibt das *Cyandiacylnormorphin*, $C_{16}H_{14}O(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 : N \cdot CN$, u. *Acetylkodein*, $C_{16}H_{14}O(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot CH_3$, das *Cyanacetylnorkodein*, $C_{16}H_{14}O(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot CN$. Genau das gleiche Verhalten zeigen das Dihydromorphin und Dihydrokodein. Die Frage, ob das von H. und B. OLDENBERG (DRP. 260233; C. 1913. II. 104) beschriebene *Tetrahydrothebain* sich dem Thebain oder dem Morphin anschließt, läßt sich noch nicht entscheiden, da sich bisher auf keine Weise ein gut krystallisierendes, ganz richtig zusammengesetztes Prod. der Anlagerung von 4H an das Thebain darstellen ließ. Indessen setzt sich das bei 75—90° schm., rohe Reduktionsprod. mit Bromcyan so um, daß im wesentlichen eine bromfreie, wasserunl. Verb. von der angenäherten Zus. des Cyanetetrahydronorthebains resultiert, u. sich demnach die Hauptreaktion analog wie beim Morphin abspielt. Die Vf. ziehen aus ihren Verss. den Schluß, daß die Doppelbindung im Morphin sich nicht in der β, γ -Stellung zum Stickstoff befinden kann, daß vielmehr beim Morphin u. Kodein, im Gegensatz zum Thebain, überhaupt keine Doppelbindung, sondern eine Brückenbindung entsprechend Formel V. vorhanden ist. — Cyandiacylnormorphin und Cyanacetylnorkodein lassen sich unter bestimmten Bedingungen zu dem *Cyannormorphin*, $C_{16}H_{14}O(OH)_2 : N \cdot CN$, und dem *Cyannorkodein*, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_3) : N \cdot CN$, u. diese Verbb. dann weiter zu *Normorphin*, $C_{16}H_{14}O(OH)_2 : NH$, und *Norkodein*, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_3) : NH$, versetzen. Letzteres ist identisch mit dem *N-Demethylkodein* von DIELS und ERNST FISCHER (S. 539). Cyannormorphin u. Cyannorkodein ähneln bis auf das Fehlen der basischen Eigenschaften dem Morphin und Kodein; sie lassen sich z. B. durch Chlorthosphor oder Thionylchlorid in die zugehörigen Chlorverbb. überführen, mit HNO_3 nitrieren etc. Auch Normorphin und Norkodein, deren Zugehörigkeit zur

Morphinreihe durch Rückwärtsmethylierung bewiesen wird, zeigen weitgehende Ähnlichkeit mit Morphin und Kodein.



Beim Erwärmen von Bromcyan mit O-Acetylmethylmorphimethin in Chlf. auf dem Wasserbade entstehen das *Brommethylat des Acetylmethylmorphimethins* u. das *Cyanderivat* $C_{22}H_{28}O_4N_3$. — *Acetylmethylmorphimethinbrommethylat*, $C_{22}H_{28}O_4NBr$. Schuppen aus W., F. 207—208°; unl. in k. A. —

Cyanderivat aus O-Acetylmethylmorphimethin, $C_{22}H_{28}O_4N_2$. Blättchen aus A.; F. 108°; unl. in verd. SS., l. in konz. SS. unter Verseifung; färbt sich mit konz. H_2SO_4 bräunlich. — *Cyanderivat des Methylmorphimethins*, $C_{19}H_{26}O_3N_2$. Aus der O-Acetylverb. mittels Na-Methylat. Eisblumenartige Krystallmasse aus A. + PAe., F. 119°. *Cyandiacylnormorphin (Cyannorheroin)*, $C_{16}H_{14}O(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 : N \cdot CN$. Aus Diacetylmorphin (Heroin) mittels Bromcyan in Chlf. neben Heroinbrommethylat. Krystallpulver aus A., F. 240°; l. in sd. A. zu 2%, in k. A. zu 0,2%; ll. in Chlf.; unl. in Ä. — *Diacetyldihydromorphin*, $C_{21}H_{25}O_5N$. Aus Dihydromorphin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1829; C. 1911. II. 694) und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Krystalle, F. 167°. — *Cyandihydronorheroin*, $C_{18}H_{16}O(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 : N \cdot CN$. Aus dem Diacetyldihydromorphin mittels Bromcyan in Chlf. Nadeln aus A. + PAe., F. 138—139°; sil. in A. — *Cyanacetylnorkodein*, $C_{16}H_{14}O(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot CN$. Aus Acetylkodein und Bromcyan in Chlf.; Krystalle aus A., F. 184°; ll. in Chlf., etwas l. in Ä., sd. A., löst zu 5%, k. A. zu 0,5%. — *Acetylderivat des Dihydrokocodeins*, $C_{20}H_{25}O_4N$. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 120°. — *Cyanacetyldihydronorkodein*, $C_{16}H_{16}O(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) : N \cdot CN$. Nadeln aus A., F. 227—228°. — *Cyannormorphin*, $C_{16}H_{14}O(OH)_2 : N \cdot CN$. Aus Cyanacetylnormorphin mittels alkoh. KOH bei 50°. Krystalle aus A., F. 295—296°; swl. in Ä. und PAe.; l. in Chlf., l. in sd. A. zu 0,4%; l. in NH_3 , sowie in wss. und alkoh. Alkalien; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. Gibt mit Essigsäureanhydrid das Cyannorheroin. — *Cyanbenzoylnormorphin*, $C_{24}H_{20}O_4N_2$. Aus dem Cyannormorphin, Benzoylchlorid u. Alkali. Pulver; F. 265°; swl. in A.; unl. in Alkalien; die Benzoylgruppe haftet am Phenolhydroxyl. — *Cyannorkodein*, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_3) : N \cdot CN$. Aus dem Cyannorkodein mittels HCl (D. 1,19) auf dem Wasserbade oder aus Cyannormorphin, CH_3J und Na-Methylat. Krystalle aus A., F. 263°; l. in sd. A. zu 1%, in k. A. zu 0,5%; l. in Chlf., unl. in Ä. und Alkalien. Gibt mit Essigsäureanhydrid Cyanorkodein.

Norkodein, $C_{16}H_{14}O(OH)(O \cdot CH_3) : NH$. Beim Erwärmen von Cyannorkodein mit 6%ig. HCl auf dem Wasserbade. Blättchen aus A., F. 184°. — $C_{17}H_{15}O_3N, HCl + 3H_2O$. Krystalle, wird im Vakuum bei 120° wasserfrei, F. 309°. — $C_{18}H_{17}O_3N_2 \cdot PtCl_6$. Gelbe Blättchen, F. 239°. — $C_{17}H_{19}O_3N, HJ + 2H_2O$, F. 257°. — *Pikrat*. In A. wl. — *Verb.* $C_{24}H_{24}O_3N_2S = C_{16}H_{14}O : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2) \cdot OH$. Aus Norkodein und Phenylsenföf. F. 210°; kaum l. in A. — *Nitrosoderivat des Norkodeins*, $C_{17}H_{15}O_4N_2$. Aus Norkodein in essigsaurer oder schwefelsaurer Lsg. mittels $NaNO_2$. Gelbe Blättchen aus A., F. 246°; swl. in h. A. — *Normorphin*, $C_{16}H_{14}O(OH)_2 : NH$. Aus Cyannormorphin mittels 6%ig. HCl auf dem Wasserbade. Weißgraue Nadeln, F. 262—263°; kaum l. in Chlf. und Ä.; wird beim Erwärmen mit W. oder A. unter Dunkelfärbung zers. Die freie Base läßt sich daher nicht in ganz reinem Zustand isolieren. Die Zers. hängt mit der alk. Rk. der Lsgg. zusammen und wird zu einer sehr umfangreichen bei Ggw. von Alkali, wobei eine ll. Phenolbase gebildet wird. Gegen verd. SS. ist das Normorphin ganz beständig, von konz. HCl wird es dagegen beim Erwärmen auf dem Wasserbade in eine Phenolbase (vielleicht Norapomorphin) übergeführt. Pharmakologisch ist das Nor-

morphin ein Analogon des Morphins und zeigt auch die Farbenrk. des letzteren, nur daß die Färbung mit Fe-Salzen nicht rein blau, sondern mehr grün ist. — $C_{18}H_{17}O_3N, HCl + H_2O$. Krystalle, F. 305° (Zers.). — $C_{22}H_{35}O_6N_2Cl_6Pt + 3H_2O$. Krystalle, schwärzt sich bei 220° , schm. bei $230-231^\circ$. — $(C_{18}H_{17}O_3N)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Krystalle, zl. in W. — *Triacetylverb. des Normorphins*, $C_{22}H_{23}O_6N$. Aus Normorphin, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Tafelförmige Krystalle aus verd. A., F. 164° ; sll. in A. — *Dibenzoylderivat*, $C_{30}H_{25}O_5N$. Aus Normorphin, Benzoylchlorid und Alkali. Blättchen aus A., F. 208° ; wl. in A. Die Benzoylgruppen haften am Stickstoff und dem Phenolhydroxyl. — *Verb.* $C_{23}H_{22}O_3N_2S = C_{18}H_{14}O$ (: N·CS·NH·C₆H₅)(OH)₂. — Aus Normorphin und Phenylsenfö. Pulver, F. 245° ; swl. in organischen Lösungsmitteln, ll. in Alkalien. — *Kodeinjodmethylat*, $C_{19}H_{24}O_3NJ$. Beim Digerieren von 1 Mol. Normorphin mit einer alkoh. Lsg. von 2 Atomen Na und 3 Mol. CH₃J oder von 1 Mol. Norkodein mit 1 Atom Na und 2 Mol. CH₃J.

Cyan-O-isoamylnormorphin, $C_{16}H_{14}O(O\cdot C_5H_{11})(OH) : N\cdot CN$. Aus Cyannormorphin und Isoamyljodid in alkoh.-alkal. Lsg. F. 225° ; wl. in A. — *O-Isoamylnormorphin*, $C_{16}H_{14}O(O\cdot C_5H_{11})(OH) : NH$. Aus der Cyanverb. mittels 6%ig. HCl. Farblos, F. 100° . — $C_{21}H_{27}O_3N, HCl$. Krystalle aus A. + Ä., F. 278° ; wl. in W., l. in A. — *Nitrosoverb.* $C_{21}H_{26}O_4N_2$. F. 186° ; wl. in A. Läßt sich zu einem krystallinischen Hydrazin reduzieren. — *Phenäthylnorkodein*, $C_{18}H_{14}O(: N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)(O\cdot CH_3)\cdot OH$. Aus 2 Mol. Norkodein u. 1 Mol. β -Jodäthylbenzol in Chlf. F. 114° ; sll. in A.; zl. in Ä.; unl. in PAe. — *Sulfat*. In W. ll. — $C_{25}H_{27}O_4N, HCl$. Schuppen, F. 277° ; swl. in W. — $C_{50}H_{58}O_6N_8Cl_6Pt$. Gelb; F. $216-217^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2312—30. 25/7. [2/7.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Georg Lakon, *Beiträge zur Kenntnis der Protoplasmaströmung*. An den Zwiebeln von *Allium cepa* L. ausgeführte Verss. ergaben, daß die Strömungsfähigkeit des Plasmas von einer erhöhten Lebenstätigkeit des betreffenden Organs völlig unabhängig ist. Ferner ist für die Plasmaströmung der Zwiebeln ohne Bedeutung, ob in den Zellen eine rege Stoffwanderung stattfindet oder nicht. Zur Gewinnung von Präparaten, welche eine deutliche und schnelle Plasmaströmung zeigen sollen, empfiehlt sich eine Zucker- oder Salzlsg.; am besten hat sich KNO₃ bewährt. Die optimale Konzentration dieser Lsgg. richtet sich nach den jeweiligen osmotischen Druckverhältnissen der zu beobachtenden Zellen. Für *Elodea canadensis* ist 0,005%ig. H₂SO₄ ein vorzügliches Mittel, um Plasmaströmung hervorzurufen; H₂SO₃ ist dagegen inaktiv. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 421—29. 30/7.) SCHÖNFELD.

A. J. Kluver, *Die Ultrafilternatur des lebenden Protoplasmas*. Eigene Beobachtungen des Vfs. über das Färben von Pflanzenzellen mit Anilinfarbstoffen bestätigen die Ansicht, nach der die lebende Zelle mit einem Ultrafilter vergleichbar sei. (Chemisch Weekblad 11. 574—76. 20/6) SCHÖNFELD.

G. J. Östling, *Über ein neues Phytosterin aus der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides Lam.* Das aus dem Benzolauszug der genannten Wurzel als Nebenprod. gewonnene Phytosterin krystallisiert aus Aceton und A. in langen Nadeln von der Zus. C₂₇H₄₄O, F. 214° , $[\alpha]_D = +20,41^\circ$ (0,343 g gel. in 10 cem Ä.). Gibt bei der SALKOWSKISCHEN Rk. eine gelbliche, erst im Laufe einer halben Stunde schwach rötlich werdende, bei der MACHSCHEN Rk. eine rote, nicht in Blauviolett übergehende, bei der LIEBERMANN'SCHEN Rk. eine beständige rote Färbung. Das Phytosterin entfärbt in Eg.-Lsg. KMnO₄ bei gewöhnlicher Temp. sofort, in Aceton-

lsg. dagegen nicht. Brom wird sowohl in Eg-, als auch in Chlf.-Lsg. entfärbt. Das in Chloroformlsg. erhaltene Bromderivat, $C_{27}H_{44}OBr_2$, verliert bereits beim Umkrystallisieren aus Eg. etwas HBr und schm. unter starker HBr-Entw. bei 110 bis 115°. Acetat, $C_{26}H_{46}O_2$, Nadeln aus A., F. 118°, schwerer l. in A., als das Phytosterin selbst. Das Acetat addiert in Chloroformlsg. 2 Atome Brom; das Bromadditionsprodukt ist in A. swl. und schm. gegen 200° unter Gasentw. Das Benzoylderivat krystallisiert aus A. in dünnen Platten vom F. 265—267°. Durch kolloidales Pd und H läßt sich das Phytosterin in alkoh. Lsg. nicht reduzieren. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 308—11. [20/5.] Helsingfors.) DÜSTERBEHN.

Th. von Fellenberg, *Zur Kenntnis des Pektins*. (Vgl. S. 501.) Nach einem Überblick über die bisherigen Kenntnisse des Pektins bespricht Vf. seine Unterss. über die drei ersten Glieder der Pektinreihe: 1. Die Pektose oder das Protopektin. — 2. Das Pektin (Parapektin) und 3. die Pektinsäure. — 1. Das Protopektin. Es ist der in unreifen, zum großen Teile auch noch in reifen Früchten vorkommende unl. Körper, der beim Reifen in Pektin übergeht; durch Kochen mit W. oder verd. SS. ist dieser Übergang künstlich herbeizuführen. Wahrscheinlich ist das Pektin im Protopektin nicht an Ca, überhaupt nicht an ein Metall gebunden; S. wird bei der B. des Pektins aus Metapektin nicht verbraucht, so daß es sich dabei vielleicht um einen hydrolytischen Vorgang handelt. Reduzierender Zucker wird dabei nicht abgespalten, so daß eine glucosidische Bindung nicht anzunehmen ist. — 2. Pektin. Es ist der im Saft der Früchte vorkommende, im W. kolloidal l., durch A. fällbare Körper, der aus Protopektin entsteht und unter gewissen Umständen die B. von Fruchtgelees veranlaßt. Bisher bekannte Bestandteile des Pektins sind *Arabinose*, *Galaktose* und *Methylpentosen*, dazu tritt neu hinzu *Methylalkohol* (Vf., l. c.), der durch Veresterung mit Pektinsäure Pektin gibt. Es ist nicht wahrscheinlich, daß außer diesen noch andere Bestandteile des Pektins in nennenswerter Menge vorhanden sind. Für Orangenpektin wurde die Zus. gefunden zu 36,1% Araban, 6,0% Methylpentosan, 49,3% Galaktan und 11,5% Methylalkohol. Das Vorhandensein sehr vieler verschiedener Pektine ist ohne weiteres aus ihrer bisher bekannten Zus. anzunehmen; alle enthalten aber Pentosen, Methylpentosen, schleimsäurebildende Gruppen, Carboxylgruppen und Methoxylgruppen.

Weiterhin geht Vf. eingehend auf die physikalischen Eigenschaften des Pektins ein, das als ein reversibles Kolloid aufzufassen ist. Die Ndd. von Pektin mit Metallsalzen sind nicht als Metallsalze des Pektins aufzufassen; diese ältere Annahme ist bei der völlig neutralen Rk. des Pektins und bei der leichten Reversibilität dieser Koagulationen unhaltbar. Eher ist hierbei eine Elektrolytkoagulation anzunehmen. Die Verseifung des Pektins geht sehr leicht, bereits in der Kälte mit NaOH in geringem Überschuße innerhalb weniger Minuten quantitativ vor sich. In faulem Obste ist das Protopektin völlig verschwunden, Pektin ist noch vorhanden, doch sind Pektinsäure und Methylalkohol bereits in reichlicher Menge entstanden. — 3. Pektinsäure. Es ist eine schwache S., die aber CO_2 aus ihren Salzen austreibt. Sie ist in reinem Zustande ein weißes, ziemlich lösliches Pulver; die Löslichkeit wird aber sehr, schon durch geringe Mengen von Verunreinigungen, besonders von Elektrolyten, beeinflußt. Sie ist sehr elektrolytempfindlich u. wird durch geringe Mengen von Elektrolyten koaguliert, je nach den Umständen als Gallerte oder als Flocken. Vf. geht näher auf die Verhältnisse ein; die Zus. der Pektinfällungen ist sehr mannigfaltig, zumal weil sich oft chemische u. physikalische Vorgänge zugleich abspielen und sich gegenseitig beeinflussen. — Die Bildung von Fruchtgelee. Nach TSCHIRCH ist das Gelee eine feste Lsg. von Pektin in Zuckerlsg. oder eine Verb. von Pektin mit Zucker. Die Geleebildung ist indessen nicht nur von der Ggw. von Pektin und Zucker abhängig; erforderlich ist auch

noch die Ggw. gewisser Salze und vielleicht auch noch anderer Bestandteile des Fruchtsaftes. Die freiwillige Gerinnung von Fruchtsäften ist ein der Geleebildung ähnlicher, damit aber nicht zu verwechselnder Vorgang. — Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Vgl. nachf. Ref.) (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 225 bis 256. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Zur Kenntnis des Traganths*. Vf. hat bereits früher (S. 501) darauf hingewiesen, daß Traganth Methoxygruppen enthält; eine weitere Unters. hat gezeigt, daß nur der unl. Teil, den Vf. *Bassorin* nennt, Methoxygruppen besitzt, nicht aber der l. Gummi. Der Gehalt des Bassorins an Methylalkohol wurde zu 5,38% bestimmt, berechnet auf cellulose-, stärke- u. aschefreie Trockensubstanz. Die Verseifung des Bassorins geht nicht so leicht wie die des Pektins vorstatten; es ist Erwärmen mit NaOH nötig. Die entstehende S. nennt Vf. *Bassorinsäure*; sie ist ll. und mit NaOH und Phenolphthalein zu titrieren; sie wird durch A. und manche Elektrolyte als Gallerte oder in verd. Lsg. als Flocken gefällt. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Vgl. vorst. u. nachf. Ref.) (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 256—59. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Zum Nachweis von Methylalkohol nach Denigès*. Gegenüber v. BUCHKA (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 557; C. 1914. I. 300) hält Vf. diese Rk. als einen äußerst einfachen und sicheren Nachweis, der auch eine annähernde quantitative Abschätzung zuläßt. (Vgl. auch Vf., S. 501 u. vorst. Ref.) (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 259—61. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

Alexander Buchheim, *Der Einfluß des Außenmediums auf den Turgordruck einiger Algen*. Bei der Unters. der Turgorregulation bei *Cylindrocystis Brebissonii* und *Spirogyra* spez. in Lsgg. eines Elektrolyten und eines Nichtelektrolyten (NaCl und Saccharose) stellte es sich heraus, daß die Turgorsteigerung in den beiden Medien verschieden verläuft. In der Saccharoselsg. verlief die Turgorsteigerung nach dem WEBERSchen Gesetz; dabei sank der Überdruck. In Salzlsgg. verlief die Turgorsteigerung nicht nach dem WEBERSchen Gesetz; sie war der Außenkonzentration annähernd proportional; der Überdruck sank nicht wesentlich. Es ist dies vielleicht auf das Eindringen des Salzes in die Zellen der Algen zurückzuführen. Es wurde eine Steigerung des Turgors mit fallender Temp. und zunehmender Belichtung konstatiert. Verss. des Vfs. ergaben, daß der osmotische Wert des Moorwassers annähernd gleich 0 ist. Die gel. organischen Stoffe des Moorwassers sind meistens kolloidal, und ihre Anwesenheit kommt für die Turgorsteigerung der Algen nur wenig in Betracht. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 403—6. 30/7. Bot. Inst. Freiburg i. Br.) SCHÖNFELD.

Adam Czartkowski, *Anthocyanbildung und Aschenbestandteile*. Verss. über den Einfluß des Stickstoffs auf die Anthocyanbildung bei *Tradescantia*-Arten ergaben, daß N-Mangel in der Mineralnahrung der grünen Pflanzen immer die Anthocyanbildung hervorruft. Über die Wrkg. des Mangels anderer Mineralbestandteile (S, P, K, Ca etc.) vgl. Tabellen im Original; der Mangel der Aschenbestandteile verursacht nicht die Anthocyanbildung. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 32. 407 bis 410. 30/7. Pflanzenphysiol. Inst. Univ. Warschau.) SCHÖNFELD.

J. Temminck Groll und N. Keulemans, *Nochmals über Schilddrüsen*. (Vgl. Pharmaceutisch Weekblad 51. 267; C. 1914. I. 1511.) Bemerkungen über den Einfluß der Temp. auf die Löslichkeit der Jod-Eiweißverb. der Schilddrüsen. Die

Löslichkeit dieser Verb. ist um so geringer, je höher die Temp. ist, bei welcher das Schilddrüsenpulver getrocknet wurde. Letztere sollte deshalb 30° nicht überschreiten. Bei der Jodbest. sollte nicht mehr NaHCO_3 zur Chlf.-Lsg. zugefügt werden, als zur Neutralisation erforderlich ist. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 913—16. 4/7.)

SCHÖNFELD.

W. Mooser, *Die Bedeutung der Hefe als Nähr- und Heilmittel*. (Vortrag auf der 27. Jahresvers. d. Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Bern am 4.—6/6. 1914.) Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Fragen und der Bestrebungen, die Hefe in gedachtem Sinne nutzbar zu machen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 295—301.)

RÜHLE.

Oswald Schwarz, *Untersuchungen über die zuckersekretorische Funktion der Niere*. An Kaninchen ausgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß bei intravenöser Verabreichung das Verhältnis der in gleichen Zeiten ausgeschiedenen Mengen zu dem noch im Körper verbliebenen Rest für Trauben- und Milchezucker konstant ist. Weder NaCl -Diurese oder Infusion von $\frac{1}{10}$ -n. HCl , noch Phlorrhizinvergiftung beeinflussten den Ausscheidungskoeffizienten des Milchezuckers wesentlich. Die AMBARDSche Beziehung zwischen der im Harn ausgeschiedenen Menge einer Substanz und ihrer Konzentration im Blut gilt für den Traubenzucker nicht. Bei gleicher Art der Zufuhr erwies sich der Milchezucker dem Traubenzucker gegenüber als harnfähiger, doch wirkte Traubenzucker stärker diuretisch als Milchezucker. Bei nicht gesteigerter Diurese war für die Adrenalinglucosurie das Verhältnis von ausgeschiedenem Zucker u. H_2O in 10 Verss. konstant. Bei intravenöser Infusion von Trauben- oder Milchezuckerlsg. war das Verhältnis von Zucker und H_2O im Harn konstant; für Traubenzucker war es wesentlich niedriger als bei den Adrenalinverse. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 264—80. 12/6. Wien. Allg. Poliklinik u. serotherapeut. Inst.)

HENLE.

Kurt Dresel und Albrecht Peiper, *Zur Frage des experimentellen Diabetes. Beeinflussung der Zuckermobilisation durch Adrenalin und Pankreasextrakt in der künstlich durchbluteten Leber*. Hundelebern wurden mit defibriniertem Hundeblut durchströmt; nach der Durchströmung wurde der Zuckergehalt der Durchströmungsflüssigkeit bestimmt. Bei einigen Verss. wurde der Durchströmungsfl. Adrenalin, bei anderen Pankreasextrakt zugesetzt. Adrenalin hatte auf die Zuckermobilisation in der überlebenden Hundeleber einen fördernden Einfluß; Pankreasextrakt war ohne Einw. Die Steigerung des Zuckergehaltes der Durchströmungsfl. nach Adrenalinzusatz blieb aus, wenn vorher Pankreasextrakt zugesetzt wurde. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 327—35. 12/6. Berlin. II. med. Klinik d. Charité.)

HENLE.

L. Fraenkel, *Wirkung von Extrakten endokriner Drüsen auf die Kopfgefäße*. Es wurde die Wrkg. der intravenösen Injektion von Extrakten aus Corpus luteum, Ovarium, Hypophyse, Nebenniere, Pankreas, Thymus, Schilddrüse, Epithelkörperchen auf die Kopfgefäße von Kaninchen, Hunden u. Katzen studiert. Eindeutige Resultate wurden bisher im allgemeinen nicht erhalten. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 177—85. 12/6. Breslau. Pharmak. Inst. d. Univ.)

HENLE.

Gertrud Bry, *Über die respirationserregende Wirkung von Phenyläthylamin-derivaten*. Subcutane Injektion von Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, u. von verschiedenen Derivaten dieses Körpers hatte bei Hunden u. Katzen eine mächtige Erregung des Atemzentrums zur Folge. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 186 bis 193. 12/6. Breslau. Pharmak. Inst. d. Univ.)

HENLE.

Felix Reach, *Zur Kenntnis der chronischen Morphinwirkung*. Wurde einem Hunde fortgesetzt Morphium verabreicht, so ging, wie mittels Röntgendurchleuchtungen beobachtet wurde, die Verzögerung im Ablauf der Magen- und Darmbewegungen rasch zurück, ohne daß jedoch die Norm wieder erreicht wurde. Abstinenzerscheinungen waren an den Magen-Darmbewegungen nicht festzustellen, wohl aber bezüglich der Salivation. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 321—26. 12/6. Wien. Physiol. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

V. Gheorghiu, *Über die Verwendbarkeit von Nickelgeschirren zur Zubereitung von Speisen*. Vf. hat in einer Speise aus Salzgurken und Rindfleisch, welche in einem neuen Nickelgefäß durch zweistündiges Kochen mit der notwendigen Menge von W. und Salz zubereitet worden war, mit Hilfe des TSCHUGAJEWSCHEN Dimethylglyoximreagens in den Gurken 107,4, im Saft 135,6 im Fett 16,0, im Fleisch 0 mg Ni pro kg des frisches Nahrungsmittels gefunden. In gleicher Weise wurde eine „Bors“ genannte, rumänische Suppe, deren Basis gegorene Kleie und Fleisch bilden, untersucht. Der fl. Anteil enthielt 114,2 mg Ni, das Fleisch nur Spuren. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 303—8. [20/5.] Berlin. Nahrungsmittelanalyt. Abt. d. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. J. J. Vandavelde, *Farbstoffe und Antiseptica*. Vf. führt den Nachweis, daß es im Interesse einheitlicher Begutachtung von größter Wichtigkeit ist, daß Zusammenstellungen aller in der Nahrungsmittelbranche erlaubten Farbstoffe und Antiseptica angelegt werden. (Ann. des Falsifications 7. 380—81. Juli 1914. [September 1913.]* La Haye.) GRIMME.

Emil Lenk, *Vergleichende Milchstudien mit Hilfe von Capillarerscheinungen*. Ein Sammelreferat über eigene Unterss. und solche anderer Forscher. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Die Naturwissenschaften 2. 813—16. 14/8. Darmstadt.) GRIMME.

L. Vuafart, *Butteranalyse; flüchtige lösliche Säuren und gesamtlösliche Säuren*. Vf. teilt die Analysen zweier Butterproben mit, die bei sonst normalen Konstanten durch ihren hohen Gehalt an gesamtlöslichen SS. auffallen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß als Verfälschungsmittel ein gehärtetes Öl gedient hat. (Ann. des Falsifications 7. 367—69. Juli. Arras. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Alice C. Evans und **E. G. Hastings**, *Die Rolle der Milchsäure bildenden Bakterien bei der Fabrikation und Reifung des Cheddarkäses*. Zusammenfassende Erörterung der einschlägigen Fragen. Der die Unterschiede in den Käserreifungsvorgängen bedingende Umstand ist die Bakterienflora, von der auch der Geschmack der verschiedenen Käsesorten abhängt. Im Cheddarkäse findet eine schnelle Entw. der als *Bacterium lactis acidii*, *Bacterium Güntheri* oder *Streptococcus lacticus* bekannten Gruppe von Milchsäurebakterien statt; sie bleiben in außerordentlich großer Menge erhalten, bis der Käse 3 oder 4 Monate alt ist, dann geben sie langsam zurück, finden sich aber in 10 Monate altem Cheddarkäse noch in Millionen vor. Ihre Tätigkeit ist nicht an die Ggw. von Milchzucker gebunden; sie nehmen deshalb wahrscheinlich an der B. des Aromas beim Reifen wirksamen Anteil. Milchsäurebakterien der Gruppe des *Bacterium casei* sind während der Herst. des Cheddarkäses nur wenige vorhanden. Ihre Menge nimmt dann aber stetig zu und

darauf langsamer ab als die der ersten Gruppe, so daß die Bacterium casei-Gruppe in ausgereiftem Käse oft vorherrscht. In geringerer Menge als die beiden genannten Gruppen treten im Cheddarkäse aus roher Milch noch Bakterien der Streptococcus- und der Mikrocooccusgruppe auf. Erstere umfaßt alle Kulturen, deren Zellen kugelig und in Paaren oder Ketten angeordnet sind, letztere gehören zu den Coccaceen, deren Zellen zu Paaren, zu vieren oder in traubenförmigen Verbänden angeordnet sind. Es ist wahrscheinlich, daß die vielen Varietäten der Bakterien, die sich im Käse vorfinden, in symbiotischen Beziehungen zueinander stehen, die für die Erzeugung des Aromas wichtig sind. Bei der Herst. von Cheddarkäse aus pasteurisierter Milch, in der die Milchbakterien zu annähernd 99% abgetötet sind, bildet sich allmählich unter Zusatz eines Säureweckers auch der dem Cheddarkäse eigene Geruch u. Geschmack aus. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 396—401. 1/8. Washington. Milchw. Abt. d. Landw.-Dep. und Madison. Wisc. Landw. Vers.-Anst. d. Univ.) RÜHLE.

W. I. Baragiola und Ch. Godet, *Die Entsäuerung der Weine in analytischer, physikochemischer und hygienischer Beziehung.* (Vortrag auf der 27. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker in Bern am 5/6. 1914.) Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Fragen. In analytischer Beziehung erleidet der Wein beim Entsäuern Veränderungen, die sich hauptsächlich auf den Gehalt an Weinsäure und an CaO erstrecken; ersterer nimmt dabei, wie dies bezweckt wird, ab und kann bei unsachgemäßer Entsäuerung sogar Null werden. Der Gehalt an CaO nimmt zu. In physikochemischer Beziehung erleidet der Wein beim Entsäuern tiefgehende Veränderungen; es sinkt der Säuregehalt (die titrierbare Gesamtsäure), in stärkerem Maße aber der Säuregrad (Wasserstoffionkonzentration, saurer Geschmack). In hygienischer Beziehung ist ein Vergleich zwischen dem Gipsen u. dem Entsäuern wegleitend für die Beurteilung. Bei ersterem wird der Säuregrad durch Vermehrung des freien Anteils an organischen SS. auf Kosten des gebundenen erhöht (selbst in stark gegipsten Weinen kommt nur ganz gebundene H_2SO_4 vor), beim Entsäuern wird im Gegenteil der Säuregrad durch Vermehrung des gebundenen Anteils an organischen SS. auf Kosten des freien herabgesetzt. Bei gegipsten Weinen wird die ziemlich starke Dissoziation der freien organischen SS. nur schwach durch gleichionige Salze zurückgedrängt. Übergipste Weine zeigen daher auch bei geringem Säuregehalte einen hohen Säuregrad, der Magen und Darm angreift. Gipsen und Entsäuern sind also hinsichtlich ihrer Wrkg. auf den Bindungszustand der organischen SS. des Weines zwei entgegengesetzte Verff. der Kellerbehandlung; gemeinsam ist beiden Verff., daß dem Weine geringe Mengen Ca zugeführt werden. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 261—63. Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Vers.-Aust. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Angusto Zanotti, *Über die therapeutische Verwendung der Sonnenblume.* Vf. gibt zunächst eine botanische Beschreibung der Pflanze. Die Samen enthalten ca. 32% trocknendes, gelbes, in A. swl. Öl mit folgenden Konstanten: D. 0,9238, E. 18,5°, SZ. 4,10, VZ. 193,3, Jodzahl 129—135, F. der Fettsäuren 21,5—21,9°. Alle grünen Teile der Pflanze, vor allem die Blätter, enthalten 2—3% eines gelbbraunen, amorphen *Glucosids* der Formel $C_{11}H_{19}N_2O_4$, l. in A. und W., unl. in Ä. Es verflüssigt sich an der Luft. Das Glucosid hat febrifuge Eigenschaften, und beruht hierauf die therapeutische Verwendung der Pflanze. Betreffs pharma-

zeitischer Herstellungsvorschriften muß auf das Original verwiesen werden. (Boll. Chim. Farm. 53. 229—30. 11/4. [Januar.] Bologna.) GRIMME.

O. Tunmann, Über Radix Pimpinellae, insbesondere über das Pimpinellin. Für die Mikrochemie der Wurzel leistet die direkte Krystallisation mit Hilfe von PAe. ausgezeichnete Dienste. Fügt man dem unter Deckglas liegenden feinen völlig ausgetrockneten Pulver PAe. zu, dann scheiden sich sofort am Deckglasrande massenhafte Krystallnadeln ab. Zuerst erscheinen einzeln liegende, gerade Nadeln, dann größere, häufig stark gebogene Nadeln, die sich zu vielfach verzweigten Gebilden gruppieren. Zur Isolierung des Pimpinellins schüttelt man 50 g feines, gut ausgetrocknetes Wurzelpulver dreimal mit 60 g PAe. aus, filtriert die vereinigten Auszüge, wäscht den Filterrückstand mit PAe. gut nach u. läßt verdunsten. Es scheiden sich sofort schneeweiße Krystalle von Pimpinellin an der Gefäßwandung ab, während sich am Boden ein Gemisch dieser Krystalle mit gelblichen Fettmassen ansammelt. Das aus A. umkrystallisierte Pimpinellin zeigte den F. 117,5°. Die Pimpinellinkrystalle löchen parallel zur Längsachse aus, zeigen lebhaft Polarisationfarben, sind in k. und w. W. unl., lösen sich aber langsam in sd. W., ebenso in wss. Chloralhydratlg. und in A. Konz. H₂SO₄ färbt das Pimpinellin grasgrün. Chlorzinkjod verwandelt die weißen Pimpinellinkrystalle in gelb, seltener blau gefärbte Büschel, Garben, Pinsel und Doppelpinsel der Jodverb. Diese Krystalle polarisieren mit gelben Farben. — Die PAe.-Rk. ist vorzüglich dazu geeignet, die Radix Pimpinellae von den Pulvern der anderen Umbelliferenwurzeln zu unterscheiden. — Die Mikrosublimation ist zur Charakterisierung der Pimpinella weniger zu empfehlen, als die direkte Krystallisation mit PAe. (Apoth.-Ztg. 29. 728—30. 15/8.) DÜSTERBEHN.

B. Thierfelder, Salophen, ein bewährtes Salicylpräparat. Vf. empfiehlt das Salophen als ein gutes und brauchbares Mittel, das viel zu wenig angewendet wird und gerade bei solchen Patienten willkommen sein dürfte, die immer wieder Antineuralgica gebrauchen müssen. Auch stelle es ein Idealmittel für die Kinderpraxis dar. (Die Therapie der Gegenwart 55. 2 Seiten. Juli. Plauen i. V. Sep.)

DÜSTERBEHN.

C. Mannich und G. Leemhuis, Catin. — Mittel des Albersdorfer Heilvereins. Catin, ein von JOSEF LUDWIG, Glatz, vertriebenes Mittel gegen infektiösen Scheidenkatarrh der Rinder, besteht aus phenolsulfosaurem Zn. — Die Tabletten des Albersdorfer Heilvereins (ED. CLAUSEN) bestehen aus Milchzucker und 1,5% einer fettartigen Substanz von fester Konsistenz, die Tropfen aus einem Gemisch von Rhabarber- und vermutlich Wermuttinktur. (Apoth.-Ztg. 29. 694. 1/8. 706. 5/8. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

C. Mannich und G. Leemhuis, Kephaldoltabletten. (Vgl. MANNICH u. SCHAEFFER, Apoth.-Ztg. 28. 295; C. 1913. II. 74.) Es ist behauptet worden, daß in den Kephaldoltabletten das Phenacetin inzwischen durch Chinin ersetzt worden sei. Eine erneute Unters. der Tabletten bestätigte indessen das frühere Resultat, wonach das Kephaldol ca. 50% freies Phenacetin enthält. (Apoth.-Ztg. 29. 755—56. 29/8. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

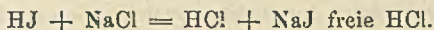
DÜSTERBEHN.

J. Koburger, Protargol und Protargolersatz. Vf. weist darauf hin, daß die Albumosensilberpräparate des Handels mit Protargol nicht identisch sind. (Zentralbl. f. Pharmazie 1914. Nr. 26. 2 Seiten. Berlin. Sep.)

DÜSTERBEHN.

Ch. Debrenil, Über den Zustand des Jods im Jodtanninsirup. Vf. beweist die gw. von freier HJ im Jodtanninsirup durch folgende Rkk. Bei der Dialyse des

genannten Sirups oder der Jodtanninlsg. durch vegetabilische Membran läßt sich freie HJ nachweisen, ohne daß zunächst eine Spur von Tannin die Membran passiert. — Versetzt man die Jodtanninlsg. mit NaCl und dampft die Fl. im Vakuum unterhalb 70° ein, so erhält man im Sinne der Gleichung:



Behandelt man den Sirup oder die Jodtanninlsg. mit reinem ZnCO_3 , so erhält man ein Filtrat, welches das gesamte Jod als ZnJ_2 enthält. Die letztere Rk. gestattet, die von GORIS vorgeschlagene Methode zur Best. des Jods im Jodtannin-sirup in folgender Weise zu vereinfachen. Man verdünnt 50 g Sirup mit 50 cem W., gibt in kleinen Portionen 3 g reines ZnCO_3 oder 4 g eines Gemisches von $\text{ZnSO}_4 + \text{CaCO}_3$ hinzu, erhitzt gelinde auf dem Wasserbade, läßt erkalten, füllt auf 250 cem auf, filtriert und titriert in 200 cem des Filtrats das ZnJ_2 in üblicher Weise. (Bull. d. Sciences Pharmacol 21. 409—11. Juli.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Oscar Loew, *Ist die Lehre vom Kalkfaktor eine Hypothese oder eine Theorie?* Die Lehre vom Kalkfaktor ist auf feststehenden Tatsachen aufgebaut. Das den Pflanzen dargebotene $\text{CaO} : \text{MgO}$ -Verhältnis ist von größtem Einfluß auf die Entw. der Pflanzen (vgl. Tabellen im Original). Verss. verschiedener Autoren mit Wasser-, Sand- und Bodenkulturen haben die Lehre vom Kalkfaktor bestätigt. Die Lehre vom Kalkfaktor und das Gesetz vom Minimum verlangen, daß bei Bodenanalysen die MgO-Best. nicht vernachlässigt wird. (Landw. Jahrb. 46. 733—52. 14/7.)

SCHÖNFELD.

Krüger, *Kann das Natron das Kali ganz oder teilweise bei der Ernährung der Zuckerrüben ersetzen?* (Vortrag auf der Generalversammlung des Vereins der deutschen Zuckerindustrie zu Dresden am 29/8. 1914.) Das Ergebnis der Ausführungen ist, daß das Natron das Kali physiologisch bei unseren Pflanzen, vor allem wenigstens bei der Zuckerrübe nicht vertreten kann; es wirkt aber indirekt, indem es die Aufnahme des Kalis erleichtert und vergrößert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 694—705. 29/8.)

RÜHLE.

Constantino Gorini, *Verbesserte Bereitung von Sauerfutter.* Der Verfasser unterscheidet vier Arten Sauerfutter, und zwar solches mit vorwiegend Butter- oder Milchsäurebakterien, solches mit vorwiegend fäulnisregenden Bakterien und solches mit geringem Bakterienwachstum. In einer und derselben Sauerfuttereinlage können die verschiedenen Arten je nach der Art der Futtermittel und der Art der Einlagerung, wie Stärke der Belastung nebeneinander vorkommen. Die beiden ersten Sauerfutterarten sind als die guten, normalen anzusehen, die anderen beiden als die schlechten. Sauerfutter mit Milchsäurebakterien sieht lebhafter grün aus u. ist weniger sauer als Futter mit Buttersäurebakterien; ersteres kommt zustande, wenn die Temp. nie über 50° steigt, letzteres bei Temp. nahe an 60°. Die Temp. ihrerseits steht in Beziehung zu dem Grade des Zusammendrückens des Futters, und dieser wieder zu der ganzen Art u. Weise der Ausföhrung des Einlagerns. Die Unterschiede im Sauerfutter sind von besonderer Bedeutung für die Darmflora des Rindviehs und für die Herst. von Molkeisprodd. Buttersäureeinlagerung ist in dieser Richtung eher nachteilig, während sich die Milchsäureeinlagerung als vorteilhaft erweist. Ebenso ist die Milchsäureeinlagerung günstiger für die Erhaltung des Futters im Verlaufe der Gärungsvorgänge, insofern als das Futter bei einem höheren Gehalte an S. geringere Ver-

luste an Eiweißstoffen u. Zucker erleidet. Vf. empfiehlt, die Bereitung von Sauerfutter als ein nützliches Mittel zur Erhaltung guten Futters im grünen Zustande anzusehen; es muß dabei durch Zusatz von Milchsäureerregern u. Ermäßigung der Gärungstemp. für Gewinnung von Milchsäureeinlage und nicht von Buttersäureeinlage gesorgt werden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 393—96. 1/8. Mailand. Bakter. Lab. d. Kgl. Landw. Hochschule.) RÜHLE.

Henry Prentiss Armsby, *Ein Vergleich über die beobachtete und berechnete Wärmeproduktion beim Rindvieh.* (Landw. Jahrb. 46. 753—59. 14/7. — C. 1914. I. 277.) SCHÖNFELD.

Zuntz, *Neuere Forschungen betreffend Verfütterung zuckerhaltiger Futtermittel.* (Vortrag auf der Generalversammlung des Vereins der deutschen Zuckerindustrie zu Dresden am 28/5. 1914). Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Fragen (vgl. S. 349). (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 643—64. 29/8.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. von Fedorow, *Der einfachste Gang der krystallographischen Beschreibung.* Vf. klagt darüber, daß die krystallographischen Beschreibungen vielfach Fehler enthalten, die wesentlichsten Formen nicht hervorheben und so wenig geeignet sind, um die Komplexsymbole für die krystallochemische Analyse (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 50. 513; C. 1912. II. 1058) richtig zu entwickeln. Er spricht sich dafür aus, daß unbedingt auch das Diagramm in gnomostereographischer Projektion beigegeben werden müsse, und behandelt dann die zweckentsprechende Methodik der krystallographischen Unters. und die Berechnungssysteme an der Hand von Beispielen der verschiedenen Syngoniearten. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 17—45. 23/6. Petersburg.) ETZOLD.

P. Groth, *Über die theoretische und experimentelle Erforschung der Krystalstruktur.* Vf. berichtet darüber, welche Wandlungen die Definition des krystallisierten Zustandes durchgemacht hat, und gelangt dazu, daß besonders nach den Unterss. der beiden BRAGG am Diamant, Steinsalz, Fluorit, Pyrit und Calcit mit Hilfe des X-Strahlenspektrometers bei den Krystallen von „Molekülen“ nicht mehr die Rede sein kann, u. daß es sich bei der *Krystalstruktur* um das Gleichgewicht von Atomkräften handelt. Der *krystalline Zustand* muß demnach jetzt in folgender Weise definiert werden: „Ein Krystall ist ein homogener (d. h. in sehr kleinen Abständen periodisch gleich beschaffener) Körper, welcher aus den Atomen in der Art aufgebaut ist, daß deren Schwerpunkte (ruhend gedacht) ein aus einer Anzahl ineinandergestellter kongruenter Raumgitter bestehendes regelmäßiges Punktsystem bildet. Moleküle existieren nur in den amorphen Körpern, und die Polymorphie kann nicht mehr durch die verschiedene Molekulargröße der Modifikationen erklärt werden. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 65—73. 23/6. München.) ETZOLD.

N. Proux, *Ein neues Mineral und ein neue Quelle für Kaliumsulfat.* Das Mineral wurde *Calafatit* oder *Galafatit* genannt u. findet sich nahe der Eisenbahnstation Benahabux, 10 km von Almeria, Spanien. Zus.: 37,98 Al_2O_3 , 9,64 K_2O , 17,61 H_2O , 34,77 SO_3 . Man beabsichtigt die Verarbeitung auf Kaliumsulfat. (Das Mineral ist nach Ref. unzweifelhaft identisch mit Alunit.) (Eng. and Min. Journ. 91. 261; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 80. 23/6. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

John Egerman, *Über die Mineralien von Pennsylvanien*. Es werden viele Analysen von Orthoklas, Mikroklin, Oligoklas, Diopsid, Tremolit, Aktinolith, Nephrit, Beryll, Cyanit, Granat, Almandin, Andradit, Wernerit, Zoisit, Thulit, Epidot, Piemontit, Kieselzinkerz, Turmalin, Apophyllit, Natrolith, Stilbit, Chabasit, Muscovit, Biotit, Lepidomelan, Vermiculit (Lennilith), Serpentin, Dweylith, Apatit, Pyromorphit, Epsomit, Alunogen, Glockerit, Scheelit, Turgit, Limonit angeführt, wegen deren auf das Original oder das Referat verwiesen werden muß. (Über die Mineralien Pennsylvaniens II. 25 SS.; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 96—100. 23/6. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

W. H. Emmons, *Der Einfluß von Manganverbindungen bei der oberflächlichen Umwandlung und sekundären Anreicherung der Goldlagerstätten*. Salze von Fe^{III} , Mn^{III} und Cu^{II} sind in natürlichen Wässern zugleich mit Chloriden vorhanden und machen Cl frei, das Au löst. Allein die Mn-haltigen Lsgg. sind in der Kälte wirksam, eine 0,1% Chlorid enthaltende Lsg. wirkt auf Au ein bei Ggw. von Mn-Verbb. Eine solche natürliche Lsg. kann dann Au lösen, fortführen u. an Stellen bringen, wo keine Oxydation eintreten kann. Metallsalze werden reduziert, u. Au wird hauptsächlich durch FeSO_4 gefällt. Es bildet sich dabei Limonit u. Kaolin, wenn die SS. reduziert werden. Au erscheint so neben sekundären Cu- und Ag-Sulfiden. (Trans. Americ. Institute Mining Engineers 41. 768—837; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 74. 23/6. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

C. L. Breger, *Entstehung einiger Minerallagerstätten durch Bakterientätigkeit*. Die Wichtigkeit der Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien bei der B. der Salpeterlager wird nachdrücklich betont. 3 Theorien werden angeführt: 1. Die Nitrate wurden von Bakterien nahe der Oberfläche erzeugt, u. die Lager entstanden durch Absatz der gel. Nitrate aus den in die Tiefe sickernden Lsgg. 2. Die Lsgg. stiegen von tieferliegenden Bakterienherden in die Höhe. 3. Die Lager leiten sich von verstreuten Nitraten ab. Eingebettete Schwefellager wurden von Schwefelbakterien gebildet (Italien, Louisiana). Schwefelbakterien nehmen H_2S , der aus zerfallender organischer Materie entsteht, auf und zerlegen ihn. Hierbei wird der S zurückgehalten, während H mit CO_2 unter B. von CH_4 , welches entweicht, reagiert. S bildet sich im allgemeinen nicht durch Oxydation des H_2S zu S u. H_2O . (Mining World 35. 289—91; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 75. 23/6. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

W. Heberle, *Vorkommen und Entstehung von Phosphoriten der subhercynen Krcidemulde*. Die Phosphoritvorkommnisse werden nach ihrer geologischen und geographischen, sowie nach ihrer mikroskopischen und chemischen Beschaffenheit eingehend beschrieben. Bezüglich der Entstehung schließt sich Vf. den Anschauungen von RENARD, COLLET, CORNET und namentlich CREDNER (Abhandl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Kl. 22. 47 SS.) an, nach denen aus der Zers. von Tierleichen, Auflösung von Kalkschalen und Wechselwrkg. der entstehenden Lsgg. das Calciumphosphat im wesentlichen hervorging. (Ztschr. f. prakt. Geol. 22. 323—40. September. Goslar.) ETZOLD.

S. Kôzu, *Vorläufiger Bericht über einige Eruptivgesteine Japans*. Anorthit aus der Lava des Tarumaiyulkans (Eruption 1909) ist optisch $\text{Ab}_4\text{An}_{96}$ — $\text{Ab}_6\text{An}_{94}$ und besteht nach Abzug von Olivin aus 43,30 SiO_2 , 36,31 Al_2O_3 , 19,77 CaO , 0,62 Na_2O . (Journal of Geology 19. 633—44; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 74. 23/6. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

J. Dubsky, *Über die quantitative Mikroelementaranalyse.* (Vgl. Chem.-Ztg. 38. 505; C. 1914. I. 1776.) Der Vf. erwähnt einige von BRUNNER vorgeschlagene Neuerungen. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Chem.-Ztg. 38. 767. 13/6.) SCHÖNFELD.

J. D. Ruijs, *Über den störenden Einfluß der Kolloide bei der Härtebestimmung nach Clark.* Durch Zugabe von Gelatine zu W. wurde bewiesen, daß Kolloide auf die Härtebest. nach CLARK einen störenden Einfluß ausüben. Bereits bei einem Gehalt von 5—10 mg Gelatine im Liter nimmt die Härte um $2,5^\circ$ ab. Die Methode WARTHA-PFEIFFER liefert sehr gute Resultate. (Chemisch Weekblad 11. 599 bis 602. 20/6.) SCHÖNFELD.

L. W. Winkler, *Über die Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Wässern.* Wird in kiesel säurehaltigem, natürlichem Wasser reichlich Ammoniummolybdat gel., dann mit HCl angesäuert, so färbt sich die Fl. bei gewöhnlicher Temp. gelb, und zwar um so stärker, je mehr Kieselsäure vorhanden ist. Andererseits weist eine entsprechend verd. Kaliumchromatlg. genau denselben Farbenton auf, so daß solche Lsg. als Meßfl. benutzt werden kann. Die maßanalytische Best. der Kieselsäure durch Farbenvergleich wird in folgender Form ausgeführt: Man gibt in ein Becherglas 100 ccm, in ein anderes 105 ccm Untersuchungswasser. Zur ersten Probe wird 1 g pulverförmiges Ammoniummolybdat und 5 ccm 10%ig. HCl hinzugefügt. In die zweite Probe wird so viel Kaliumchromatlg. (in 100 ccm 0,530 g K_2CrO_4) geträufelt, bis die Farbe der Fl. dieselbe ist. Die hierzu verbrauchten ccm Chromatlg., mit 10 multipliziert, zeigen die in 1000 ccm W. enthaltene Menge SiO_2 in mg an. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 511—12. 28/8. [20/4.] Budapest.) JUNG.

Lorenzo Dufour, *Über die Untersuchung und die Bestimmung sulfittierter Extrakte bezüglich der schwefelhaltigen Bestandteile in ihrem Gerbstoff und über einen großen Fehler der offiziellen Methode zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in den Ledern.* Nach dem offiziellen Verf. wird als freie Schwefelsäure auch der organisch gebundene Schwefel berechnet. Bereits LEPETIT (Chem. Ind. 26. 221; Collegium 1903. 22/8.; C. 1903. II. 163) unterscheidet zwischen freier u. in organischer Form gebundener SO_2 in den sulfittierten Québrachoextrakten; er bestimmt erstere durch Kochen des Auszugs mit HCl, letztere aus dem Unterschied zwischen der freien u. gesamten H_2SO_4 . Vf. schlägt vor, den gebundenen S, der also beim Gerben von der Hautsubstanz aufgenommen wird, direkt zu bestimmen. Er empfiehlt dazu, den Gerbstoffauszug mit Formalin und HCl oder mit Cinchoninchlorhydrat zu fällen, den Nd. zu veraschen u. in der Asche die H_2SO_4 als $BaSO_4$ zu bestimmen. (Collegium 1914. 613—17. 1/8. [22/6.] Genua.) RÜHLE.

O. Billeter, *Beitrag zur Aufsuchung des Arsens.* (Vortrag auf der 27. Jahresvers. d. schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Bern am 4.—6/6. 1914.) Nach kritischer Besprechung des bisher gebräuchlichen Arsennachweises beschreibt Vf. ein von ihm ausgearbeitetes Verf., das auch zum Nachweise kleinster Mengen des As brauchbar ist. Das Verf. beruht auf einer Trennung des As von anderen etwa vorhandenen Metallen durch Dest. mit HCl u. Entfernung der HCl im Destillat durch Zersetzen mit der äquivalenten Menge unterchloriger S. Man erhält als Endprod. eine wss. Lsg. von As_2O_3 , die ohne jeden Verlust an As abgedampft werden kann. Zur Zers. der organischen Substanz empfiehlt Vf. Salpeterschwefelsäure. Die dabei erhaltene

schwefelsaure Lsg. eignet sich sehr gut zur Dest. mit HCl; diese wird derart vorgenommen, daß man in den Destillierkolben ein Gemisch aus 4 g NaCl, 1 g KBr und 0,2 g Hydrazinsulfat gibt u. aus einem Hahntrichter die auf einen Gehalt von 75–80% H_2SO_4 gebrachte schwefelsaure Lsg. zufügt; es wird erwärmt, bis die Gasentw. aufhört. Die Vorlage wird mit 50 ccm W. und einigen Tropfen unterchloriger S. beschickt. Bei der Empfindlichkeit des Verf. genügen in der Regel 20 g, höchstens 50 g Ausgangsmaterial. An Hand einer Abbildung bespricht Vf. weiterhin die von ihm geübte Ausführung der MARSHSchen Probe. Die Grenze der Genauigkeit gibt Vf. zu $\frac{1}{1000}$ mg an, wie auch LOCKEMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 18. 416 [1904]) für sein Verfahren. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 280–87.) RÜHLE.

H. Stremme, *Ist die rationelle Analyse in der jetzigen technischen Ausführung noch allgemein gültig?* (Vortrag auf der II. Hauptversammlung der Techn.-wissenschaftl. Abt. d. Verbandes keramischer Gewerke in Deutschland.) Der Vf. ist der Meinung, daß die rationelle Tonsubstanzbest. nicht als eine exakte Analyse angesehen werden kann. Für die Schwefelsäuremethode stellt der Vf. folgende Leitsätze auf: Es ist diejenige Konzentration der H_2SO_4 zu wählen, welche einen konstanten Kp. hat. Die Temp. des Aufschlusses ist diese Siedetemp. Die Menge der H_2SO_4 und Dauer des Vers. müssen sich nach der Löslichkeit der Tonsubstanzen und nach der Angreifbarkeit namentlich der Alkalifeldspate richten. Zu verwerfen ist das über das Zerdrücken hinausgehende Pulvern der Tone vor Ausführung der Analyse. (Sprechsaal 47. 491–93. 23/7.) SCHÖNFELD.

G. Malatesta und A. Germain, *Über die quantitative Bestimmung des Pyridins*. Die wichtigsten alkalimetrischen und gewichtsanalytischen Methoden der Literatur werden eingehend besprochen. Die besten Resultate liefert die Fällung des Pyridins in alkoh. Lsg. mit einer alkoh. $CdCl_2$ -Lsg. und Rücktitration der nicht verbrauchten $CdCl_2$ -Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. Zu beobachten ist hierbei, daß der A. mindestens 90%ig sein muß, und daß die Berechnung unter Zugrundelegung der Formel $CdCl_2 \cdot C_5H_5N$ für den gebildeten Nd. zu erfolgen hat. (Boll. Chim. Farm. 53. 225–29. 11/4. [9/2.] Mailand. Chem. Lab. d. Zollverwaltung.) GRIMME.

C. F. Muttelet, *Bestimmung von Dextrin und Zucker in Nahrungsmitteln*. Die Methode des Vfs. gestattet die Best. der wichtigsten Zuckerarten in Marmeladen etc. neben Dextrin. Als Ausgangsmaterial dient eine Stammlsg., die wie folgt bereitet wird: 20 g der gut gemischten Mittelprobe wird in lauwarmem W. verteilt, resp. gelöst. Eingießen in einen 200 ccm-Kolben, Schale mit W. nachspülen, Fl. mit Bleiessig klären und zur Marke auffüllen. Durchschütteln mit Tierkohle, blankes Filtrat mit festem $NaHCO_3$ entbleien und filtrieren. Mit dieser Stammlsg. werden nachstehende Bestst. ausgeführt: 1. Reduzierungsvermögen der Stammlsg. 10 ccm auf 100 ccm auffüllen (Lsg. B). Best. des Reduktionsvermögens mit FEHLINGScher Lsg., die so eingestellt ist, daß 10 ccm = 0,05 g Invertzucker sind. Reduzieren x ccm Lsg. B 10 ccm FEHLINGSche Lsg., so enthalten 10 ccm Stammlösung $\frac{0,05 \times 100 \times 100}{x \times 10} = p$ Gramm Invertzucker. Andererseits ist $p = G + L$ (Gleichung I), wobei $G =$ Glucose, $L =$ Lävulose. — 2. Reduzierungsvermögen der Stammlsg. nach der Inversion. Invertieren von 10 ccm mit 5 ccm n. HCl, abkühlen, neutralisieren durch Zusatz von 5 ccm n. KOH u. auffüllen auf 100 ccm (Lsg. C). Best. des Reduktionsvermögens gegen obige FEHLINGSche Lsg. Wurden für 10 ccm FEHLINGSche Lsg. y ccm Lsg. C verbraucht, so ergibt sich für 100 ccm Stammlösung nach der Inversion ein Gehalt an Invertzucker $q =$

$\frac{0,05 \times 100 \times 100}{y \times 10}$ g. Die Differenz $p - q$ ist = Invertzucker aus Saccharose.

Das Gewicht an letzterer erhält man durch die Rechnung: Saccharose = $S = (p - q) \times 0,95$. — 3. Reduzierungsvermögen der Stammlsg. nach der Verzuckerung im Autoklaven. 10 ccm Stammlsg. + 5 ccm n. HCl im 100 ccm-Kolben auf 50 ccm verd. unter Watteverschluß 20 Min. im Autoklaven auf 110° erhitzen, darauf abkühlen, mit 5 ccm n. KOH neutralisieren und zur Marke auffüllen (Lsg. D). Best. des Reduzierungsvermögens. Verbraucht werden für 10 ccm FEHLINGSche Lsg. z ccm Lsg. Es ergibt sich alsdann für den Gehalt an gebildetem Invertzucker (m) die Berechnung $m = \frac{0,05 \times 100 \times 100}{z \times 10}$. $m - q =$ In-

vertzucker aus Dextrin, oder Dextrin $\Delta = (m - q) \times 0,90$. — Polarisation der Stammlsg. Wird bestimmt im 2 ccm-Rohr bei 20°. Ist die Drehung der vorhandenen Glucose = a , der Lävulose = b , der Saccharose = c und des Dextrins = δ , so ist die Gesamtdrehung $D = a + b + c + \delta$ (Gleichung II). Das Gewicht der Saccharose = S und des Dextrins = Δ ist bekannt. C ist = $\frac{66,5^\circ \times 2 \times S}{100} = 1,33^\circ \times S$, $\delta = \frac{195^\circ \times 2 \times \Delta}{100} = 3,90^\circ \times \Delta$. Unter Ein-

setzung der so gewonnenen Werte ergibt sich die Gleichung III = $D - (c + \delta) = a + b = \delta$. Zur Best. der Glucose und Lävulose dienen also die Gleichungen $G + L = p$ u. $a + b = \delta$. Sind a u. b die Drehungen von G u. L , so ist $a = \frac{+53^\circ \times 2 \times G}{100} = 1,06^\circ \times G$ und $b = \frac{-93,5^\circ \times 2 \times L}{100} = -1,87^\circ L$. —

Unter Einsetzung dieser Werte in Gleichung II erhält man: $\delta = 1,06 \times G - 1,87 \times L$ oder $G = \frac{\delta - (1,87 \times L)}{1,06}$. Dieser Wert, in Gleichung I übertragen, ergibt $\frac{\delta + (1,87 \times L)}{1,06} + L = p$ oder $L = \frac{(1,06 \times p) - \delta}{2,93}$ und $G = (p - L)$. — Vf. gibt Beispiele für die Brauchbarkeit seiner Methode. (Ann. des Falsifications 7. 372—80. Paris. Lab. Central de la Répression des Fraudes.) GRIMME.

Pritzker, *Über den Nachweis von Ziegenmilch in Kuhmilch*. (Vortrag auf der 27. Jahresversamml. des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Bern am 4—6/6. 1914.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Verhältnisse und empfiehlt das STEINEGGERsche Verf. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1904. 221) mit einigen Abänderungen, die es sicherer und schneller ausführbar gestalten. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 307—11.) RÜHLE.

B. A. van Ketel, *Die Konservierung von Milchproben mit Kaliumbichromat, Phenol und Formalin für die Analyse*. Die Konservierung von Milch mit Formalin und die Bestst. des Fettgehaltes während einer längeren Periode ergaben folgendes: Formalin hat als Konservierungsmittel nur einen beschränkten Wert. Die Leichtigkeit, mit welcher Formalin mit Eiweißstoffen Additionsprodd. bildet, ist eine der Hauptursachen seiner Unwirksamkeit. Frische Milch bleibt längere Zeit mit Formalin unverändert als nicht frische Milch. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 975 bis 981. 18/7.) SCHÖNFELD.

H. Nilges, *Vergleichende Fettbestimmungen in Käse nach den volumetrischen Verfahren von Dr. Herramhof, Dr. Hesse und dem gewichtsanalytischen Verfahren von Ratzlaff*. (Vgl. Molkereizeitung, Hildesheim 1913. 1665.) Die Unterss. ergaben, daß die nach HERRAMHOF (Molkereizeitung, Hildesheim, Nr. 36) erhaltenen Werte

zwar einwandfrei sind, daß man aber bequemer nach dem Verf. von HESSE (Molkereizeitung, Hildesheim, 1913. 1665) arbeitet. (Vergl. auch KOOPER, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 353; C. 1913. II. 458.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 425—30. 15/8. Güstrow. Milchw. Zentralstelle u. Molkerei-Lehraust. f. Mecklenburg-Schwerin.) RÜHLE.

W. Fahrion, *Zur Vereinheitlichung der Fettanalyse*. Vf. bespricht die Ergebnisse einer Untersuchungsreihe, die von verschiedenen Analytikern an den gleichen Fetten, die sämtlich für die Gerberei von Bedeutung waren, ausgeführt wurde, und wobei die SZZ., VZZ., Jodzahlen und das Unverseifbare bestimmt, und auch die Degrasanalyse berücksichtigt wurde. Vf. erörtert die Unterschiede in den Ergebnissen der einzelnen Analytiker untereinander, deren Ursachen und die zu deren Verhütung oder Einschränkung zu ergreifenden Maßnahmen. (Collegium 1914. 599 bis 610. 1/8. [18/7.] Feuerbach-Stuttgart.) RÜHLE.

Eugène Isnard, *Unmittelbare Butteruntersuchung. Bestimmung des Nichtfettes*. Vf. benutzt folgende Methode zur Best. des Butterfettes und des Nichtfettes in der Butter: 2—3 g (= Q) der nicht geschmolzenen Butter werden in einer Porzellanschale mit 10 ccm W. geschmolzen. Eingießen in einen Scheidetrichter, Schale abermals mit 10 ccm W. erhitzen und letzteres in den Scheidetrichter geben. Abkühlen auf 35°, Schale mit 20—30 ccm Ä. ausspülen u. äth. Fl. zur wss. Fl. geben. Vorsichtig und anhaltend schütteln, $\frac{1}{4}$ Stde. stehen lassen. Man hat dann eine klare, äth. Fettslg., über der mit Caseinflocken durchsetzten wss. Fl., welche letztere abgelassen wird. So oft mit W. nachwaschen, bis alles Casein entfernt ist. Darauf äth. Lsg. abdunsten, Rückstand trocknen u. wägen. B = Butterfett. Wss. Lsg. durch gewogenes und trocknes Filter filtrieren, Rückstand mit W., dann mit A. auswaschen. Filter + Nd. 1 Stde. bei 80° trocknen und 2 Stdn. im Vakuum über H₂SO₄ stehen lassen. Differenz zwischen Gesamtgewicht und Filtergewicht = Casein (C). Filtrat abdampfen, bei 80° trocknen und wägen. Man erhält so die Summe von Lactose, Albumin und Salzen = P. Bei Rotglut veraschen. Gewicht = P¹. P—P¹ = Lactose + Albumin. Den Gehalt der Butter an W. (H) erhält man nach der Formel $H = Q - (B + C + P)$. (Ann. des Falsifications 7. 369—71. Juli. Sidi Bel-Abbès. Militärhospital.) GRIMME.

A. Besson, *Über den Nachweis von Kapoköl*. (Vortrag auf der 27. Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Bern am 4—6/6. 1914.) Bei zwei Kapokölen fand Vf. für:

	Fett	Fettsäuren
D. ¹⁰⁰	0,8690 u. 0,8710	—
Refraktion bei 40°	57,6 u. 58,7	47,0 u. 48,1
VZ.	192,3 u. 189,2	186,3 u. 198,4
Jodzahl	95,98 u. 95,41	98,7 u. 112,3
Säuregrad	0,53 u. 0,62	—
SZ.	—	163,3 u. 189,8.

Die Farbenrkk. nach BELLIER und auf Furfurol fielen negativ, die Rk. nach ALLEN fiel nicht ausgesprochen aus, dagegen trat die Rk. nach HALPHEN viel stärker als bei Cottonöl ein. Zur Unterscheidung des Kapoköls vom Cottonöl empfiehlt Vf. das Verf. von MILLIAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 807; C. 1905. I. 124). Vf. verwendet dazu aber nicht die Fettsäuren, sondern das Öl selbst; bei Ggw. von 0,5% Kapoköl und Verwendung von 2% ig. alkoh. AgNO₃-Lsg. entstand nach 15 Min. noch eine deutliche Braunfärbung, die auch bei 0,25%

noch gut sichtbar war, während Cottonöl unter denselben Bedingungen nur eine gelbere Färbung gibt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 303—6.) RÜHLE.

W. Herbig, *Zur Untersuchung der Türkischrotöle*. Es wird ein neues Verf. zur Unters. der Türkischrotöle beschrieben, welches auf der analytischen Verwertung der Einw. von Aceton beruht. Die Na-Salze der Fettsäuren und der Sulfofettsäuren sind swl. in k. Aceton; dadurch gelingt die quantitative Trennung vom Neutralfett (Einzelheiten im Original). Die Verhältniszahl, verbunden mit der Feststellung des Wassergehaltes, der VZ. des ursprünglichen Öles, der Best. des Gesamtfettes und der gebundenen H_2SO_4 , berechnet auf wasserfreies Öl, geben einen guten Einblick in die Konstitution des Öles, und diese Zahlen können bei der vergleichenden Abschätzung verschiedener Öle von ausschlaggebender Bedeutung sein. Monoponeseife spaltet ebenfalls beim Kochen mit HCl die gebundene HCl vollständig ab. (Färber-Ztg. 25. 169—71. 1/5. 194—96. 15/5.) SCHÖNFELD.

O. Bänninger, *Die Bestimmung des freien Ätzalkalis und Alkalicarbonats in Seifen*. Durch Kombination der Methoden von DAVIDSOHN, WEBER und HUGGENBERG (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 27. 11; C. 1914. I. 703) gelangte der Vf. zu der folgenden Methode, welche vom Vf. zur Best. des Ätzalkalis und des Alkalicarbonats in Seifen empfohlen wird. 5 g Seife werden in 150 cem 50%ig. A. gel. Die Lsg. wird rasch und vollständig abgekühlt und ohne zu filtrieren unter Umrühren mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl (Phenolphthalein) titriert (= a). Reagiert die Seifenlsg. sauer, so ist freie Fettsäure zugegen, welche mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH (Phenolphthalein) bestimmt wird. In einer zweiten gleichen Probe werden nach dem Abkühlen 25 cem 10%ig. $BaCl_2$ -Lsg. unter Schütteln zugesetzt und mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl (Phenolphthalein) langsam titriert (= b). b = freies Ätzalkali, a — b = die Hälfte des Alkalicarbonats. (Seifenfabrikant 34. 866—67. 5/8.) SCHÖNFELD.

G. Fromme, *Über die Wertbestimmung von Safran*. 1. Best. der unl. Bestandteile des Safrans. Das Verf. besteht darin, ca. 0,2—0,3 g getrockneten, fein zerriebenen Safran nacheinander mit PAe., A., W., ammoniakalischem und salzsaurem W. bei Wasserbadtemp. auszuziehen und den unl. Rückstand zur Wägung zu bringen. Der Gehalt an in PAe. l. Bestandteilen wurde bei reinem Safran zu ca. 5% gefunden. Nach vollständiger Extraktion hinterläßt reiner Safran etwa 16% Rückstand. Letzterer gibt 4,8%, auf reinen Safran berechnet: 0,77%, sandige, zum größten Teil in SS. unl. Asche. — 2. Best. des als Beschwerungsmittel dem Safran zugesetzten Zuckers. Man beschickt ein kleines Meßröhrchen mit 1—1,5 cem W., schüttet auf dieses nach und nach 0,5 g des getrockneten, gepulverten Safrans, füllt mit W. bis zu 5,1 cem auf, schüttelt kräftig durch, erhitzt 10 Minuten in fast sd. W. und vergärt 0,5 cem der klaren Fl. = 0,05 g Safran mit etwas frischer Hefe und einer Spur Weinsäure in einem geeigneten Gärungssaccharometer. Reiner Safran zeigt hierbei 6—7% vergorenen Traubenzucker an. Reicht die vorhandene Safranmenge nicht aus, so muß man die Safranprobe direkt vergären, was aber weniger sichere Resultate gibt. (Apoth.-Ztg. 29. 737—39. 19/8. Halle a. d. S.) DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Kleine Beiträge zur Methodik der Harnuntersuchung. Eine empfindliche Probe zum Nachweis von Albumin im Harn*. Im Anschluß an die Ausführungen von O. MAYER (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 447; C. 1913. II. 1620) teilt Vf. mit, daß er im Jahre 1912 seine qualitative Eiweißprobe (Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 361; C. 1901. II. 134) zum Zwecke der feineren Differenzierung von Albumin in solchen Harnen, die reich an Mucin und Nucleoalbumin sind, ab-

geändert u. die sog. *Drei-Gläserprobe* empfohlen habe. Drei Reagensgläser werden je mit 5 ccm des filtrierten Harns beschickt: Glas 1 u. 2 erhalten je 1 ccm 30%ig. Essigsäure, Glas 1 außerdem 5 ccm Eiweißreagens (10 g HgCl_2 , 20 g Citronensäure, 20 g NaCl , 500 g W.). Die Gläser 2 und 3 werden mit dest. W. bis zu gleicher Höhe wie Glas 1 aufgefüllt. Man schüttelt durch und vergleicht gegen einen dunklen Hintergrund. Stellt man Glas 3 zwischen Glas 1 und 2, so kann man einen Trübungsunterschied zwischen 1 und 2 wesentlich leichter erkennen und so quantitativ nicht bestimmbare Albuminmengen zuverlässig in geringe Spuren, Spuren u. deutliche Spuren unterscheiden. Bei Ggw. von Albumin neben Eiter ist 1 stärker getrübt als 2. Zur Unterscheidung von Mucin und Nucleoalbumin ist es zweckmäßig, 2 mit dest. W. weiter zu verdünnen; eine Zunahme der Trübung weist auf Nucleoalbumin hin. Alkal. Harne sind vor Anstellung der Probe vorsichtig durch verd. HNO_3 schwach anzusäuern. Jodhaltiger Harn gibt einen Nd. von HgJ_2 , der sowohl in A., als auch im Überschuß des Reagenses l. ist. Ein Gehalt des Harns an Bromiden stört nicht. Die Rk. läßt Albumin im Verhältnis von 1:120000 erkennen.

Das von O. MAYER angegebene Verf. zur quantitativen Eiweißbest. gibt nach den Beobachtungen des Vfs. in verd. eiweißhaltigen Harnen brauchbare Resultate, dagegen liefert es in konz. eiweißhaltigen Harnen, die reich an Nucleoalbumin sind, ferner in eitrigen und eitrig-schleimigen, in blutigen und ikterischen Harnen ungenaue Resultate. In solchen Fällen empfiehlt sich nur die Ausführung der gewichtsanalytischen Methode, wobei man das Resultat am besten auf die Tagesmenge umrechnet. (Apoth.-Ztg. 29. 706—8. 5/8. Wien.) DÜSTERBEHN.

A. Desgrez und R. Moog, *Über eine Methode zur Bestimmung des Harnstoffs*. (Vgl. A. DESGREZ und FEULLIÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1007; C. 1912. I. 51.) Vff. haben die l. c. beschriebene Arbeitsweise derart abgeändert, daß sie jetzt nur noch das Ureometer (Fig. 18) mit Chlf. füllen, im übrigen aber in einer



Fig. 18.

mit W. gefüllten Wanne arbeiten. Dem Reagens wird als Katalysator Kieselgur zugesetzt. Zur Bereitung des Reagenses löst man 50 g Hg in der Kälte in 100 g HNO_3 von 36° Bé., schüttelt andererseits 1 g Kieselgur mit 100 g W. kräftig durch, läßt eine Minute absetzen und verdünnt bei Bedarf die überstehende Fl. mit dem gleichen Volumen der Hg-Lsg. — Um den App. zu füllen, nehme man ihn in die linke Hand, verschließe die Öffnung O mit dem Finger und gieße das Chlf. in den Trichter E, dessen Röhre in die Bohrung des Hahnes B hineinragt. Sobald die Oberfläche der Fl. die Mitte von A erreicht hat, nehme man den Trichter weg und lasse das Chlf. durch vorsichtiges Lüften des Fingers in B hineinfließen. Nunmehr schließe man den Hahn R, bringe nacheinander die zu analysierende Fl., das Waschwasser u. das Reagens in den App. u. hänge diesen in die mit W. von ca. 25° gefüllte Wanne. Handelt es sich um die Unters. von Harn, so nehme man 1 ccm desselben, wasche mit 2 ccm W. nach u. setze 6 ccm Reagens zu. Nach 30 Min. langer Einw. schüttelt

man die Fl. in Zwischenräumen von je 2 Min. zwei- bis dreimal durch, wäscht das Gas mit 150 ccm W., welches man durch A in den Apparat einfließen läßt, darauf unter Zusatz von 2 ccm zur Hälfte mit W. verd. Kalilauge, bringt das Chlf. in beiden Schenkeln auf die gleiche Höhe und liest in üblicher Weise ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 250—53. [20/7.*])

DÜSTERBEHN.

M. Bernard, *Bestimmung der Harnsäure im Harn*. Vf. empfiehlt die Methode von SICURIANI mit folgender Abänderung. 100 cem des event. zuvor vom Eiweiß befreiten Harns versetzt man mit 4 g NH_4Cl , läßt mindestens 3 Stdn. stehen, filtriert den Nd. an der Saugpumpe ab, wäscht mit etwas h. 96%ig. A. nach, löst ihn auf dem Filter in 30 cem h. $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge auf, wäscht 4—5-mal mit einigen cem h. W. aus, kocht die Lsg., bis die Dämpfe rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen, u. titriert nach dem Erkalten mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 in Ggw. von Phenolphthalein zurück. Die Resultate stimmen mit denjenigen nach LUDWIG-SALKOWSKI fast überein. (Apoth.-Ztg. 29. 715—16. 8/8. Mülhausen i. E.) DÜSTERBEHN.

W. Appelius und R. Schmidt, *Cinchonin zum Nachweis von Sulfitcellulose in Gerbstoffauszügen und Ledern*. Gerbstoffauszüge der reinen Gerbmittel geben mit Cinchoninsulfatlg. in der Kälte Ndd., die sich in der Hitze wieder vollkommen lösen. Auch Sulfitcelluloseextrakte geben damit Ndd., die sich in der Hitze zu einer unl., ganz eigenartigen, braunschwarzen M. zusammenballen. Damit kann nicht verwechselt werden eine in der Hitze beständige geringe Trübung sulfittierter Gerbstoffauszüge; kocht man diese aber vor Zugabe der Cinchoninsulfatlg. mit HCl auf, filtriert und setzt nun zum klaren Filtrat die Cinchoninsulfatlg., so sind dann auch die erhaltenen Ndd. in der Hitze klar l. Man verfährt so, daß man 100 cem Gerbmittelauszug von Analysenstärke mit 5 cem 25%ig. HCl kurze Zeit kocht und abkühlt. Ein Nd. wird abfiltriert und 50 cem des klaren Filtrats mit 20 cem der Cinchoninsulfatlg. (5 g Cinchonin [KAHLBAUM] werden in 100 cem W., unter Zugabe starker H_2SO_4 bis zur Lsg. gel. und auf 1 l verd.) versetzt. Entsteht ein Nd., so wird erhitzt. Pyrogallolgerbstoffe und die meisten Protokatechingerbstoffe geben, wenn vorher, wie angegeben, mit HCl gekocht wurde, mit Cinchoninsulfatlg. weder in der Kälte, noch in der Wärme Ndd. Neradol D (vgl. STIASNY, Collegium 1913. 597; C. 1914. I. 86) gibt damit auch einen in der Hitze unl. Nd., der aber mit dem der Sulfitcellulose nicht zu verwechseln ist.

Zur Unterscheidung zwischen Neradol D und Sulfitcellulose in Ledern dient *p*-Diazonitroanilin. Man gibt zu 50 cem der Gerbstofflg. von Analysenstärke oder des Lederausguges 15 cem Diazolsg. (vgl. TSCHIRCH und EDNER, Arch. der Pharm. 245. 150; C. 1907. I. 1811), filtriert, wenn ein Nd. entsteht, und übersättigt mit NaOH. Bei Ggw. von Neradol D tritt eine starke blutrote Färbung auf. Bei Ggw. von sehr wenig Neradol D gießt man die Lsg. nach der Filtration auf Filterpapier, läßt eintrocknen u. betupft mit NaOH. (Collegium 1914. 597—99. 1/8. Freiberg i. Sa. Lab. d. Deutschen Gerberschule.) RÜHLE.

Walter James, *Durchgerbungszahl*. Es ist sehr leicht möglich, daß Leder, die ähnliche Analysen und damit ähnliche Durchgerbungszahlen geben, hinsichtlich ihrer Güte sehr verschieden sein können; die Beurteilung auf Grund der Analyse kann daher leicht zu Irrtümern führen. Es rührt dies daher, weil bei der Best. des Gerbstoffs im Leder nicht zwischen dem eigentlichen, die Gerbung bedingenden Gerbstoffe und sonstigen unl. organischen Stoffen unterschieden wird, letztere vielmehr zusammen mit ersterem bestimmt werden. Die Durchgerbungszahl ist deshalb von geringem Werte für die Beurteilung der Güte eines Leders. (Collegium 1914. 617—18. 1/8.) RÜHLE.

Alfred Wöhlk, *Vergleichende Untersuchungen einiger Handelssorten von Pfefferminzöl, nebst einer Kontrolle der gewöhnlichen Mentholbestimmung*. (Vgl. H. THOMS, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 20. 424; C. 1911. I. 238.) Bei der Reinigung mehrerer Pfefferminzöle machte Vf. folgende Beobachtungen. — Pfefferminzöl läst sich durch Vakuumdest. ohne bemerkenswerte Verluste reinigen, jedoch hat diese Methode

keine Vorteile vor der Dest. mit Wasserdampf. Ob Spuren von aromatischen Bestandteilen fortgehen, läßt sich nicht entscheiden. — Bei Beurteilung eines Pfefferminzöles ist auf dessen Löslichkeit in 70%ig. A. Rücksicht zu nehmen. — Die Best. von freiem u. gebundenem Menthol nach der Methode von POWER u. KLEBER ist für die Praxis sehr geeignet. — Zwischen den physikalischen u. chemischen Konstanten eines Pfefferminzöles läßt sich in Übereinstimmung mit POWER u. KLEBER kein berechenbares Verhältnis auffinden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 292—303. [16/5.] Kopenhagen.)

DÜSTERBEHN.

C. Grimaldi und L. Prussia, *Nachweis und Bestimmung von Petrolderivaten in Terpentinenölen*. Der Nachweis von Petrolderivaten in Terpentinenöl beruht darauf, daß alle Terpentinenöle, da sie hauptsächlich aus Pinen bestehen, von Quecksilberacetatlg. angegriffen werden, während die Teerderivate, ebenso wie die leichten Mineralöle, nicht durchweg damit reagieren. Von diesen zeigen nur einige zum Teil geringe Rk.; hierzu sind auch die ungesättigten KW-stoffe der Äthylenreihe zu rechnen. Bei Ausführung der Methode gibt man in einen Kolben, dessen Hals eine 10 ccm-Teilung besitzt, 75 g Quecksilberacetat, 200 ccm W., 100 ccm Eg. u. 10 ccm des zu untersuchenden Öles. Dann erwärmt man mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad von 80° 2 Stdn. lang. Nach dem Abkühlen gibt man tropfenweise verd. HNO₃ (2 Vol. HNO₃, D. 1,4, auf 1 Vol. W.) bis zum Nullpunkt zu. Wenn die Öltropfen an die Oberfläche gestiegen sind, liest man das Vol. der Ölmenge ab, multipliziert den Wert mit 10, wodurch man den Prozentgehalt des zugesetzten Verfälschungsmittels erhält. Alle Terpentinenöle geben bei dem Verf. eine vollkommen homogene Fl. ohne Öltropfen; bleibt ein Gemisch ölhaltig, so liegt Mineralöl vor. Die kleinste Menge an nachweisbarem Bzn. schwankt zwischen 6—12%, bei Terpentinenölersatzmitteln aus Mineralölen zwischen 8—10% und bei Petroleum beträgt sie 10%. (Chem.-Ztg. 38. 1001—2. 8/8. Verona.)

JUNG.

B. Kobert, *Über die Bewertung der Digitalispräparate mit Hilfe biologischer Methoden*. 1. Über die Bewertung der Digitalispräparate mit Hilfe des hämolytischen Vers. Die Infuse aus getrockneten Blättern verschiedener Herkunft erwiesen sich als nicht hämolytisch wirkend; gut getrocknete Blätter enthalten also keine freien, in W. l. Saponine wirksamer Art. Das gleiche ergab sich für das *Digifolin* „Ciba“. Die aus frischen Blättern und 96%ig. A. im Verhältnis 1:10 hergestellten KOBERTschen Tinkturen wirkten mit einer Ausnahme Blätter aus dem Schwarzwald) gleichfalls nicht hämolytisch, während die offiziellen Tinkturen ausnahmslos hämolytische Eigenschaften besaßen. — 2. Über die Bewertung von Digitalispräparaten mit Hilfe des Wasserfroschvers. Die Verss. am Wasserfrosch — dieselben müssen auf 24 Stdn. ausgedehnt werden — ergaben, daß die schwächste KOBERTsche Tinktur stärker wirkte, als die stärkste officinelle Tinktur. Ferner waren die aus Oktoberblättern bereiteten Tinkturen merklich stärker, als die aus Sommerblättern bereiteten. Die Behauptung HIROHASHIS, daß Blütentinktur stärker wirke, als Blättertinktur, hat sich nicht bestätigt. Die Wirksamkeit der Blätter nimmt beim Lagern ab; am besten trocknet man die Blätter im Vakuum mit steigender Temp. Auch bei den Tinkturen geht die Wrkg. auf das Herz mit der Zeit zurück, jedoch bei den KOBERTschen Tinkturen in geringerem Maße, als bei den officinellen. Weniger wirksam als die KOBERTsche Tinktur ist auch das *Digifolin*. — Ausführliche Angaben findet man in der Diss. von HERBERT WALTER. (Apoth.-Ztg. 29. 761—63. 2/9.)

DÜSTERBEHN.

A. Kertess, *Ein neues Verfahren zur Prüfung der Festigkeit von Tuchen*. Das Verf. besteht darin, daß die Tuche erst mit HCl und dann mit A. vorbehandelt

werden, so daß einerseits die ihnen anhaftenden Salze und Fette entfernt werden, andererseits ein völliges Durchtränken der Tuche bewirkt wird. Solche Tuche liefern bei der Prüfung auf einer Schabmaschine sehr gute Vergleichsresultate (vgl. Tabellen im Original). (Färber-Ztg. 25. 257—61. 1/7.; Chem.-Ztg. 38. 752 bis 754. 11/6.)
SCHÖNFELD.

W. Zänker und Karl Schnabel, *Die Feststellung schädigender Bestandteile auf Textilfasern durch Übertragung*. (Vgl. Färber-Ztg. 24. 260; C. 1913. II. 907.) Man übergießt 15—20 g der zu untersuchenden Probe in einer 200 ccm fassenden Platin- oder Quarzschale mit ca. 100 ccm dest. W. u. dampft zusammen mit 2,5 g rohem Baumwollgarn auf dem Wasserbade so weit ein, bis die gesamte Fl. von beiden Stoffen gleichmäßig aufgenommen worden war. Es ist zweckmäßig, das Versuchsgarn in die zu untersuchende Probe möglichst hineinzuwickeln. In dem zunächst vorhandenen großen Überschuß von W. werden die auf der Probe befindlichen wasserlöslichen Salz- und Säuremengen so weit gelöst, daß sie beide Materialien gleichmäßig durchtränken. Es folgt dann ein vollständiges Nachtrocknen des Stranges an der Luft und einstündiges Erhitzen auf 110°. Darauf wird das so behandelte rohe Baumwollgarn auf eine etwa eingetretene Schädigung geprüft. Um bei geringen Schädigungen ein sicheres Urteil zu gewinnen, stellt man gleichzeitig mit der Übertragungsprobe einen blinden Vers. an. (Färber-Ztg. 25. 308—11. 1/8. Barmen. Färbereischule.)
PRAGER.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Über Entfärbungspulver*. Vf. bespricht die Eigenschaft gewisser, in der Natur vorkommender *Silicate*, in Berührung mit W. oder Laugen Kolloidstoffe zu bilden, und kompliziert zusammengesetzte künstliche oder natürliche Farbstoffe, kolloid gelöste Stoffe wie Stärke, Dextrin, Proteine, ferner ungesättigte KW-stoffe, Fette, Öle durch Adsorption zu binden. Vf. empfiehlt die Verwendung solcher natürlich vorkommender *Silicate* als Entfärbungspulver. (Farbenzeitung 19. 2473—74. 15/8. Stuttgart.)
PRAGER.

O. Wentzki, *Zur Theorie des Bleikammerprozesses*. Antwort auf die Einwände von HEMPEL (S. 360). Der Vf. hält seine Behauptungen aufrecht. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 512. 28/8. [10/7.])
JUNG.

William Crookes, *Die Herstellung von Augenschutzgläsern für Brillen*. Durch Zusatz von Metalloxyden, Kohle oder schwarzem Biotit zu einem Nstronglas wurden mehr als 250 Gläser dargestellt, die nach dem Schleifen auf ihr Verhalten gegen Strahlen untersucht wurden. Im Original findet man die Zus. von Gläsern, welche die Wärmestrahlen oder die ultravioletten Strahlen gut absorbieren, ferner solche, welche die sichtbaren Strahlen gut hindurchlassen oder den Glanz des Lichtes vermindern. (Chem. News 109. 265—67. 5/6. 277—80. 12/6. 289—91. 19/6. 301—2. 26/6. [13/11.* 1913.])
FRANZ.

Reinhold Rieke und Walter Steger, *Über den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Glasuren*. I. Die Bestst. der *Ausdehnungskoeffizienten* einer Reihe von Glasuren verschiedener Zus. führten zu folgenden Schlüssen. Die für den Ausdehnungskoeffizienten gemessenen und mittels der WINKELMANN-SCHOTTschen Konstanten errechneten Werte zeigen erhebliche Differenzen, und zwar ist der gemessene Wert kleiner; der Unterschied ist bei den verschiedenen Glasuren nicht gleich (es wurden

bleireiche, bleifreie Porzellan- und Steinglasuren etc. unters.) Bei derartigen Glasuren scheint es ausgeschlossen zu sein, den Ausdehnungskoeffizienten mit Hilfe von Konstanten aus der chemischen Zus. berechnen zu können. Das Verhalten einer Glasur gegenüber dem Scherben hängt nicht allein von der Größe des Ausdehnungskoeffizienten, sondern sehr wesentlich von anderen physikalischen Eigenschaften ab, von denen in erster Linie die Elastizität in Betracht kommt. Bei ganz verschiedener Zus. kann man Glasuren von praktisch gleichen Ausdehnungskoeffizienten herstellen. Schlüsse auf die zahlenmäßige Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten einer Glasur von ihrer chemischen Zus. lassen sich aus den bisherigen Messungen nicht ziehen. (Sprechsaal 47. 441—43. 2/7. 457—59. 9/7. 476—78. 16/7. Chem.-techn. Versuchsanstalt Kgl. Porzellan-Manuf. Charlottenburg.)

SCHÖNFELD.

P. Oberhoffer, *Fortschritte der Metallographie*. Bericht über die Veröffentlichungen von Januar bis März 1914. (Stahl u. Eisen 34. 1299—1303. 30/7. 1348 bis 1352. 6/8.)

PFLÜCKE.

Bernhard Osann, *Möllerberechnung und Schlackenkonstitution*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der geschichtlichen Entw. der Möllerberechnungsverf. (Stahl u. Eisen 34. 1450—56. 3/9. Clausthal. Eisenhüttenmänn. Inst. der Bergakademie.)

GROSCHUFF.

Alfred Geißel, *Festigkeitsergebnisse bei Verwendung deutschen kohlenstoffarmen Roheisens*. Verss. zur Feststellung der Biege-, Zug- u. teilweise der Druck-Festigkeiten von mit kohlenstoffarmem Sondereisen erzeugtem Qualitätsguß haben gezeigt, daß durch Aufnahme von kohlenstoffarmem Roheisen in die Gattierung eine wesentliche Vergütung des Gußeisens in der Weise erzielbar ist, daß bei 15% Zusatz die Festigkeit um etwa ein Viertel ihres Wertes gesteigert werden kann. Der Zusatz größerer Mengen kohlenstoffarmen Roheisens ergibt eine entsprechende Steigerung der Festigkeit. Graphische Darstellung u. Zahlentafeln der Ergebnisse bei den Festigkeitsprüfungen im Original. (Stahl u. Eisen 34. 1291—94. 30/7. Soden im Taunus.)

PFLÜCKE.

Hans Meyer, *Über die Wärmebehandlung der perlitischen Nickelstähle*. Vf. untersuchte nach der mikrographischen Methode den Einfluß eines Gehaltes an Mn und Ni auf die Temp. der beginnenden Ferritabscheidung. Diese Temp. ist nach Vf. vollkommen ausreichend, um Gußstruktur und Überhitzungserscheinungen zu beseitigen. Bezüglich der Einzelheiten müssen Interessenten auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 34. 1395—1405. 20/8. 1456—61. 3/9. Witten und Breslau. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

B. Haas, *Zerlegung der Alaune in ihre Bestandteile*. Es wird die technische Zerlegung von Chromalaun durch Behandlung mit Oxyden oder Carbonaten der alkal. Erdmetalle oder Erden beschrieben. Die Carbonate vermitteln eine vorteilhaftere Umsetzung als die Oxyde, und die nassen Verf. eignen sich besser als die trockenen. Von den Carbonaten sind reine Kalk- oder Dolomitsalze beispielsweise in Form gemahlener Kalksteins, Kreide, Schlammkreide oder gemahlener, bezw. hydratisierten Calciumoxyds zu empfehlen. (Chem.-Ztg. 38. 993. 6/8.)

JUNG.

Herzfeld, *Sind die sogenannten unbestimmbaren Verluste in der Rohzuckerfabrikation auf optisch-aktive Nichtzuckerstoffe zurückzuführen?* (Vortrag auf der Generalversammlung des Vereins der deutschen Zuckerindustrie zu Dresden am 28/5. 1914.) Es werden hier stets Polarisationsverluste, nicht wirkliche Zucker-

verluste gemeint, und soll die Frage offen gelassen werden, ob die Polarisationsverluste auch mit Zuckerverlusten verbunden sind oder nur auf Drehungsänderungen der vorhandenen aktiven Stoffe beruhen. Das Ergebnis der Ausführungen ist zusammengefaßt, daß die unbestimmbaren Verluste nicht vollständig auf optisch-aktive Nichtzuckerstoffe und deren Veränderungen zurückgeführt werden können. Durch deren Ggw. kann vielmehr nur der kleinste Teil der Verluste erklärt werden; für den größeren Teil, wahrscheinlich 0,3—0,4%, muß eine Ursache vorhanden sein, die zurzeit noch unbekannt ist. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 684 bis 694. 29/8.) RÜHLE.

E. Knoevenagel, *Über Acetylcellulosen*. Vortrag über die ll. oder acetonlöslichen Acetylcellulosen. Der Vf. bespricht die bekannten Verf. zur Darst. ll. Acetylcellulosen und ferner gemeinschaftlich mit v. Martius angestellte Verss., welche zeigten, daß acetonunl. Acetylcellulosen mit Essigester, Bzl., Aceton, A., Amylalkohol, Äthylbromid, Acetylentetrachlorid, Cyclohexanon usw. beim Erhitzen auf Temp. über 100° in völliger Abwesenheit von W. und ohne Ggw. eines Katalysators in ll. Acetylcellulosen umgewandelt werden. Gleichzeitig beobachtete der Vf. mit H. Dieterich, daß diese Prozesse durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden können, daß man aber stark verseifende Wrkgg. vermeiden muß, wenn die hier vorliegenden typischen Veränderungen durch mehr oder weniger starkes Erwärmen der Acetylcellulose vor sich gehen sollen. Als Umwandlungsbeschleuniger haben sich neutrale oder saure Salze als brauchbar erwiesen, soweit nicht schon das Lösungsmittel allein beschleunigend wirkt. Die Ggw. von W. ist nicht erforderlich. Wird W. aber ganz ausgeschlossen, so wird der Prozeß erheblich verzögert. Genaue Unterss. haben ergeben, daß die Acetylzahl der Acetylcellulose beim Eintreten der Acetonlöslichkeit selbst bei Anwendung von Bisulfaten in Ggw. von W. noch kaum heruntergegangen ist, daß ferner die Kupferzahl der l. Acetylcellulose nicht höher, sondern eher niedriger gefunden wird, als für die unl. Acetylcellulose. Erst im späteren Verlauf der Rk. findet ganz allmählich Verseifung, aber stets ohne hydrolytischen Abbau des Cellulosemoleküls statt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 505—9. 28/8. [19/6.]) JUNG.

Hugo Dubowitz, *Über die Farbstoffe der Fette*. Verss. mit Knochenfett und die Unters. der aus den Unterlaugen der Seifenfabrikation gewonnenen Fette beweisen, daß die Farbstoffe der Fette aus den Oxyfettsäuren nahestehenden Stoffen bestehen und selbst aus den Fettsäuren des Fettes herrühren. Sie sind chemisch den Fettsäuren sehr ähnlich: sie vermengen sich miteinander, die Lösungsmittel sind die nämlichen, sind durch Laugen verseifbar. Sie werden jedoch aus glycerinhaltigem basischem Salzwasser nicht so leicht ausgesalzen wie die Fette, auch ihr Kp. ist höher, als der der Fettsäuren. (Seifenfabrikant 34. 747—48. 8/7. Budapest.) SCHÖNFELD.

L. Meunier und Z. Wierzechowski, *Die Einwirkung des Chlors auf die Öle*. Die Verss. wurden an Leberthran ausgeführt; es zeigte sich, daß nicht nur eine Addition, sondern auch eine Substitution von Cl stattfand, und daß in dem Maße, wie die Chlorierung fortschritt, die D. und die emulgierende Wrkg. zunahm, ebenso wie die Menge der den oxydierten Fettsäuren ähnlichen SS. Gechlorter Lebertran ist gegen die Einw. von Wärme und W. sehr beständig. (Collegium 1914. 610—13. 1/8.) RÜHLE.

Ed. Justin-Mueller, *Sorption-Absorption-Adsorption*. Die von GEORGIEVICs (Chem.-Ztg. 38. 445; C. 1914. I. 445) benutzte Auffassung der „Sorption“ hat Ähnlichkeit mit der vom Vf. vertretenen, nach der die Bezeichnung „Sorption“ als

Zusammenfassung für Absorption und Adsorption benutzt wird (Bulletin Annuel de l'Assoc. génér. des Chimistes de l'Ind. Textile. 1913). Der Vf. faßt seine Anschauungen folgendermaßen zusammen: Beim *Färben* handelt es sich um folgende Prozesse: 1. Absorption und Lsg. durch die turgescierende Faser. 2. Adsorption, d. h. Absorption und Kondensation, bezw. Ausflockung an der Oberfläche. Das direkte *Färben* besteht in der entgegengesetzten proportionalen Verschiedenheit des Löslichkeitskoeffizienten des Farbstoffs im Färbemedium und des Sorptionskoeffizienten der Faser, je nach dem Grade ihrer Turgescenz. (Chem.-Ztg. 38. 767. 13/6.) SCHÖNFELD.

M. v. Ilijnsky, *Labile Farbstofffaserbindungen und ihre Anwendung in der Färberei*. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, Bonn.) Es wird das Wesen der labilen Farbstofffaserbindungen besprochen, welche durch das äußerst energische Adsorptionsvermögen der reinen Faser gegenüber festen, in einem indifferenten Verteilungsmittel suspendierten Farbstoffteilchen zustande kommen und den wenig untersuchten fest-festen Fällen der Adsorptionsvorgänge zugeteilt werden müssen. I. *Küpenfarbstoffe*. Baumwollzwirn wurde mit Indanthren Scharlach G ohne weiteres oder unter Zusatz von Gummi geklotzt. Aus der reinen Suspension war die Farbstoffaufnahme nach kurzer Zeit vollständig, aus der Gummisuspension wurde wenig aufgenommen. Auch die Art der Bindung war verschieden. Im ersten Falle konnten mit W. nur Spuren des Farbstoffs entfernt werden, aus dem zweiten Vers. wurden große Mengen des Farbstoffs entfernt. In Ggw. von Gummi handelt es sich demnach um eine mechanische Ablagerung des Farbstoffs. Bei Abwesenheit von Kolloidstoffen kommen dagegen wasserfeste Adsorptionsverb. zustande. — II. Die entschlichtete Faser ist beim Pflichten, Klotzen etc. imstande, nicht nur unreduzierte *Küpenfarbstoffe* aufzunehmen, sondern adsorbiert auch *Beizenfarbstoffe* bei gewöhnlicher Temp. Es bilden sich die als „labile Lacke“ bezeichneten Adsorptionsverb., die man auch „potentielle Färbungen“ bezeichnen kann. — III. Es stellte sich heraus, daß die Magnesiumleukoderivate verschiedener *Küpenfarbstoffe* in wss. Suspensionen in ausgezeichneter Weise auf die Faser zu ziehen vermögen, wobei seifen- und reibeichte Färbungen erzeugt werden; die Ausnützung des Farbstoffs in der *Küpe* ist zugleich eine viel bessere. Die Mg-Leukoverb. sind grobe Suspensionen; es muß also das Gel der Faser die Dispersionsarbeit leisten und den Farbstoff in außergewöhnlich feiner Verteilung zur Ablagerung bringen. (Färber-Ztg. 25. 238—41. 15/6. [5/6.]) SCHÖNFELD.

Kurt Gebhard, *Färbereichemische Fragen*. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, Bonn.) Es wird die Verbesserung der *Lichtechtheit* bei *Malachitgrünfärbungen* durch Änderung der Zus. der Reaktionskomponenten etc. besprochen. (Färber-Ztg. 25. 242. 15/6.) SCHÖNFELD.

B. Haller, *Die Primulinfärbung. Ein Beitrag zur Kenntnis der substantiven Baumwollfärbung*. Die zahlreichen experimentellen Angaben über *Primulin* bewegen sich auf kolloid-chemischem und coloristischem Gebiete und sind zur Wiedergabe in gekürzter Form nicht geeignet. Es folgt aus ihnen, daß der kolloide Zustand der Farbstofflösung als Bedingung für das Zustandekommen der substantiven Baumwollfärbung zu betrachten ist.

Auf Grund seiner Beobachtungen und unter Berücksichtigung der NÄGELISCHEN Micellartheorie (vgl. NÄGELI u. SCHWENDENER, Das Mikroskop, 1877. S. 422—26) gelangt Vf. zu folgender Vorstellung von der *substantiven Färbung*: Beim Eintritt in das heiße Färbebad wird vorerst die Faser quellen und gleichzeitig von feinen

dispersen Teilchen des Farbstoffs durchdrungen werden, die sich zwischen die einzelnen Fasermicellen lagern, wodurch die homogene Durchfärbung der Zellmembran zustande kommt. Gleichzeitig aber findet auf der Faseroberfläche Adsorption statt, die bald infolge dichter Farbstoffschichten an der Peripherie der Faser das weitere Eindringen der hochdispersen Farbstoffteilchen in die Membran verhindert. Da, wie sich gezeigt hat, ein bestimmter Dispersitätsgrad der Submikronen die Färbung am meisten zu fördern scheint, so werden in kurzer Zeit diese Teilchen aus der Lösung verschwinden oder stark abnehmen, da sie durch Adsorption auf der Faser fixiert sind: Die Intensität der Färbung wird daher nach einer bestimmten Zeit nicht mehr zunehmen.

Man hat es nach Vf. bei der substantiven Färbung wahrscheinlich mit einem reinen Adsorptionsvorgang zu tun; wenn chem. Verb. stattfindet, so spielt dieselbe jedenfalls eine untergeordnete Rolle. (Färber-Ztg. 25. 301—6. 1/8. und 321—24. 15/8. Vortrag i. Verein d. Chemiker-Coloristen in Wien am 4/5. 1914.) PRAGER.

F. Kirchhof, *Über die Quellung von vulkanisiertem Kautschuk*. Beim Vergleich der Versuchsergebnisse FLUSINS (Ann. Chim. [8] 13. 480; C. 1908. I. 1914) mit den eigenen kommt POSNJAK (Kolloidchem. Beihefte 3. 417; C. 1912. II. 2007) zu der Schlußfolgerung, daß die Vulkanisation des Kautschuks keinen grundlegenden Unterschied in dessen Quellbarkeit hervorruft. Diese Annahme steht mit der in der Technik vielfach gemachten Beobachtung nicht im Einklang, daß sich, wenigstens qualitativ, roher und vulkanisierter Kautschuk in ihrer Quellbarkeit bedeutend voneinander unterscheiden. Vf. hat deshalb die Verhältnisse quantitativ verfolgt und hat dabei diese qualitative Beobachtung bestätigt gefunden.

Zur Unters. der Quellungsvorgänge wurden Scheibchen von vulkanisiertem Kautschuk von ca. 1 mm Dicke und 13 mm Durchmesser und einem Gewicht von ca. 0,1 g verwendet. Diese waren aus einer Mischung von 100 Tln. Plantagenkautschuk und 12,5 Tln. Schwefel hergestellt und verschieden lange vulkanisiert. Um die Quellung auf das System: Kautschuk + gebundener Schwefel beziehen zu können, und um Fehler, die durch den Einfluß von Harz und freiem Schwefel bedingt sein konnten, zu vermeiden, wurden die Scheibchen mit Aceton im Soxhlet 20 Stdn. lang extrahiert. Die gewogenen Scheibchen wurden hierauf in den Quellungsmitteln eine bestimmte Zeit bei konstanter Temp. belassen, durch Auflegen auf Fließpapier und sanftes Aufdrücken mit der Pinzette rasch oberflächlich getrocknet und in gut schließenden Wägegöläschen gewogen. Auf ihr Quellungsvermögen für vulkanisierten Kautschuk wurden die in der Technik gebräuchlichen Lösungsmittel Bzu., Bzl., Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl, sowie mehrere gechlorte KW-stoffe (Derivate des Acetylens) untersucht. Die Ergebnisse der Unterss. werden in den folgenden Sätzen zusammengefaßt.

1. Die Quellbarkeit von vulkanisiertem Kautschuk ist bei einem u. demselben Quellungsmittel verschieden von der des Rohkautschuks und in erster Linie abhängig vom Vulkanisationsgrad des Kautschuks. 2. Die einzelnen organischen Flüssigkeiten zeigen ein spezifisches „Quellungsvermögen“, welches mit dem „Lösungsvermögen“ parallel läuft. Drückt man die im Quellungsmaximum aufgenommene Flüssigkeit als Funktion der D. des Quellungsmittels aus, so ordnen sich diese nach ihrer Quellungsfähigkeit, welche der spezifische Quellungs-exponent zum Ausdruck bringt. 3. Die Quellung stellt sich als Summe zweier Vorgänge dar, welche sich aus Imbibition (capillare Aufsaugung) und Lösungsquellung zusammensetzt. Letztere überwiegt erstere um das Zehn- bis Hundertfache und ist als Funktion der chemischen Natur des Quellungsmittels aufzufassen. 4. Verschieden von der Quellung in Flüssigkeit erweist sich die im Dampf der siedenden Quellungsmittel bewirkte. Es kommt hierbei zur B. eines Gleichgewichtes zwischen auf-

genommenem und wieder abgegebenem Quellungsmittel, welches vom Grad der Vulkanisation unabhängig und in erster Linie eine Funktion der chemischen Natur der Flüssigkeit ist. Der Vorgang selbst ist als Lösungsquellung zu betrachten. 5. Die Geschwindigkeit der Quellung läßt sich in erster Annäherung durch eine Gleichung erster Ordnung darstellen, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das Quellungsmaximum hierbei durch den Vulkanisationsgrad begrenzt ist. Höher vulkanisierter Kautschuk weist hierbei eine scheinbar etwas größere Geschwindigkeit der Quellung auf, da bei ihm das Quellungsmaximum früher erreicht wird, als bei niedriger vulkanisiertem. Extraktstoffe erhöhen die Quellungsgeschwindigkeit. 6. Temperaturerhöhung beschleunigt die Geschwindigkeit der Quellung. Da aber letztere ein schon bei gewöhnlicher Temp. relativ rasch verlaufender Vorgang ist, so ist der Temperaturkoeffizient nur um wenig von 1 verschieden. 7. Zwischen Quellungsgrad und Vulkanisationskoeffizient besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang, auf Grund dessen bei bekanntem Quellungsmittel der Vulkanisationskoeffizient wenigstens angenähert bestimmt werden kann. 8. Eine ähnliche Beziehung wie zwischen Quellungsgrad und Vulkanisationskoeffizient besteht auch zwischen letzterem und der Dehnbarkeit, so daß man die Quellung auch als Dehnung durch das Quellungsmittel definieren könnte. (Kolloidchem. Beihefte 6. 1—22. Steyr, Oberösterreich.) ALEXANDER.

Ernst Stern, *Die Beschwerung der Seide mit Zinnersatzstoffen*. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, Bonn.) Es werden die Vorschläge besprochen, an Stelle des Sn Ersatzstoffe zu verwenden. (Färber-Ztg. 25. 241—42. 15/6.) SCHÖNFELD.

Ewald Pyhälä, *Das Verhalten der Naphthensäuren bei der Kerosinraffination*. Polemik mit GURWITSCH (Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung, S. 57). Es wird durch Vers. bewiesen, daß ein Teil der Naphthensäuren bei der H_2SO_4 -Raffination sulfoniert wird. (Petroleum 9. 1506—7. 15/7. Baku.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 12g. Nr. 278259 vom 24/3. 1914. [21/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267867; C. 1914. I. 197.)

Rudolf van der Leeden, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Halogenverbindungen der Alkalien aus natürlichen Doppelsilicaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionsmasse für sich allein oder im Gemisch mit Stoffen, die, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd usw., als Halogenüberträger zu wirken geeignet sind, nur so viel Halogen zuleitet, als zur B. der Alkalihalogenide erforderlich ist, darauf die Halogenzuführung abbricht und nun das Ganze unter Druck erhitzt.

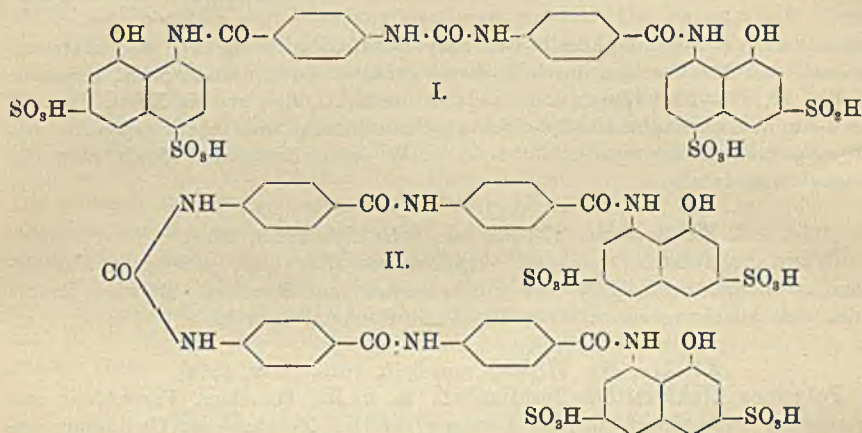
Kl. 12m. Nr. 278260 vom 18/9. 1913. [25/9. 1914].

Erich Ebler, Heidelberg, *Verfahren zur Aufarbeitung von Radium, bezw. Mesothorium enthaltenden Gemischen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische in Form von Rohnsulfaten mit Calciumcarbid oder Calciumcarbid liefernden Stoffen innig gemischt unter Luftabschluß auf helle Rotglut erhitzt und die M. dann mit schwach sauren Lsgg., insbesondere verd. Salzsäure, extrahiert.

Kl. 12o. Nr. 278122 vom 22/6. 1913. [19/9. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen der Naphthalinreihe*. Durch Ein-

wirkung aromatischer Nitrocarbonsäurehalogenide auf *1,8-Aminonaphtholsulfosäuren* werden in der Aminogruppe substituierte Nitroverb. dieser Körper erhalten, die bei der Reduktion in die entsprechende Aminoverbb. übergehen. Es wurde gefunden, daß diese Aminoverbb. dann weiter durch Behandlung mit Phosgen in Harnstoffderivate übergeführt werden können, die bei relativer Unschädlichkeit gegenüber dem Organismus des Wirtes, eine kräftig abtötende Wrkg. auf Blutparasiten ausüben. Anstatt die Aminobenzoylverb. direkt mit Phosgen zu behandeln, kann man durch weitere Einw. von Nitrobenzoylhalogenen und darauf folgende Reduktion den Aminobenzoylrest zwei oder mehrere Male in das Molekül einführen u. dann erst die entsprechenden Harnstoffderivate darstellen. In vielen Fällen wird dadurch noch eine stärkere Wrkg. gegenüber den Blutparasiten erzielt. Infolge ihrer Verwandtschaft zur Baumwollfaser können die neuen Harnstoffe auch zur Darst. von substantiven Baumwollfarbstoffen Verwendung finden. Die Patent-



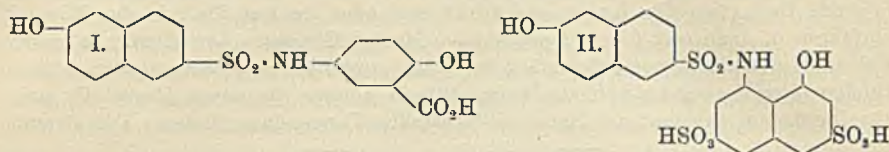
schrift enthält Beispiele für die Darst. des Harnstoffs I. und des Harnstoffs II. Das neutrale Na-Salz von I. ist ein gelbliches Pulver; verd. Lsgg. üben bei trypanosomeninfizierten Tieren eine kräftige heilende Wrkg. aus. — Das neutrale Na-Salz von II. ist in W. mit gelblicher Farbe l.; die Lsgg. sind imstande, schon in erheblicher Verdünnung die Spirochäten aus dem Blut damit infizierter Tiere zum Verschwinden zu bringen; mit Diazoverbb. liefert die Säure klare Farbstoffe.

Kl. 12 q. Nr. 278091 vom 18/2. 1913. [19/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276331; C. 1914. II. 280.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der 2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure*, darin bestehend, daß man das Sulfochlorid der 2-Oxynaphthalin-1-carbonsäure mit Ammoniak, Aminen, Phenolen, Aminophenolen, Aminooxynaphthalinen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren, bezw. anderen Derivaten oder Substitutionsprodd. der genannten Verb. kondensiert und gegebenenfalls aus den so erhaltenen Kondensationsprodd. die Carboxylgruppe abspaltet. *2-Oxynaphthalin-6-sulfophenylester*, aus Phenolnatrium in W. und einer Suspension von 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid in W. beim Erwärmen auf ca. 80°, feine Nadeln aus Eg., F. 131°, l. in Natronlauge, unl. in Soda, sil. in A., Ä., Bzl., Eg. — *2-Oxynaphthalin-6-sulfamid*, aus einer Suspension von 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid in Bzl. beim Einleiten von trockenem NH₃ bis zur Sättigung und Erhitzen des ausgefallenen Reaktionsprodd., silberweiße Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 237–239°. — *2-Oxynaphthalin-6-*

dimethylsulfamid, aus einer Suspension von 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid in W. und Dimethylamin in W. und mehrfachem Umkrystallisieren des harzigen Kondensationsprod. aus verd. Essigsäure, wobei zugleich die Carboxylgruppe vollständig abgespalten wird, weiße Blättchen, F. 125°. — 2-Oxynaphthalin-6-sulfanilid, aus einer Suspension von 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid in W., Anilin und Natriumcarbonat, und Erhitzen des durch Kochsalz gefällten Kondensationsprod., feine Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 161°, sl. in A., Ä., Eg., swl. in Bzl., h. W., ll. in NaOH, unl. in Soda. Verb. I. aus p-Aminosalicylsäure in NaOH, einer



Suspension des 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorids in W. und Natriumcarbonat, und Erhitzen des durch Kochsalz gefällten Kondensationsprod., Krystalle aus Eg., F., 235—237° (Zers.), l. in Soda, ll. in A., Ä., Eg., zwl. in Xylol, Verb. II. Aus 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure in Sodalsg. und einer Suspension von 2-Oxynaphthalin-1-carboxyl-6-sulfochlorid in W. beim Erwärmen, NaCl fällt das Mononatriumsalz aus.

Kl. 21c. Nr. 278402 vom 9/5. 1913. [22/9. 1914].

Erwin Achenbach, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung gutleitender Kontaktenden an Widerstandskörpern aus Siliciummetall mit Borsäure*. Es wird für die Enden eine Mischung von Siliciummetall mit Bormetall gewählt.

Kl. 21g. Nr. 278508 vom 9/10. 1913. [24/9. 1914].

Polyphos Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., München, *Vorrichtung zur Verwendung radioaktiver Körper*. Letztere sind im Zentrum der Umhüllung angeordnet, zum Zwecke, daß einander entsprechende Teile der umhüllenden Wandung möglichst gleichmäßig von den Strahlen durchsetzt werden, u. die der Kapsel nächstgelegenen, zu bestrahlenden Teile möglichst weit von der radioaktiven Substanz entfernt sind.

Kl. 22a. Nr. 278142 vom 23/11. 1913. [18/9. 1914].

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung von chromierbaren, braunen Wollfarbstoffen*, darin bestehend, daß man auf 1 Mol. Resorcin in alkal. Lsg. einwirken läßt einerseits: 1 Mol. einer Diazosulfosäure der Benzol- oder Naphthalinreihe oder die Diazoverb. eines Monoazofarbstoffs aus einem o-Diazophenol oder einer Diazosulfosäure der Benzol- oder Naphthalinreihe u. α -Naphthylaminsulfosäure CLÈVE, und andererseits: 1 Mol. eines o-Diazophenols oder die Diazoverb. eines Monoazofarbstoffs aus einem o-Diazophenol und α -Naphthylaminsulfosäure CLÈVE.

Kl. 22a. Nr. 278421 vom 27/7. 1913. [23/9. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von arsenhaltigen Azofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß sich 3,5-Diaminoarylarbinsäuren u. deren Reduktionsprodd., die außerdem noch in 4-Stellung substituiert sind, mit Diazoverbb. zu Farbstoffen kuppeln lassen, die zur Klasse der Azofarbstoffe gehören dürften. Es kommen beispielsweise zur Verwendung 3,4,5-Triaminobenzolarsinsäure, 3,4,5,3',4',5'-Hexaaminoarsenobenzol und 3,5,3',5'-Tetramino-4,4'-dioxarsenobenzol, welche Derivate des o-Phenylendiamins, bezw.

o-Aminophenols sind, d. h. von Verbb., denen die leichte Verbindungsfähigkeit mit Diazokörpern im Gegensatz zu jenen Verbb. fehlt. Die Farbstoffe zeichnen sich vor anderen Arsenverbb. bei großem Heilwert gegenüber Infektionskrankheiten zum Teil durch sehr geringe Toxizität vorteilhaft aus. Auch können auf diesem Wege alkaliunl. Arsenverbb. (z. B. Hexaaminoarsenobenzol) durch Einführung von Diazokörpern mit Säureresten (Diazosulfanilsäure usw.) alkalil. gemacht werden.

Kl. 22a. Nr. 278422 vom 29/6. 1913. [23/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 273280; C. 1914. I. 1719.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln, *Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen Farbstoffen gelangt, wenn man die gemäß dem Hauptpatent verwendeten Nitro- oder Acidylaminoderivate aromatischer Diaminsulfosäuren durch die entsprechenden Derivate von Diamincarbonsäuren ersetzt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *4-m-Nitrobenzoyl-1,4-phenylendiamin-2-carbonsäure* (erhältlich durch Kondensation von 1-Acetyl-1,4-phenylendiamin-2-carbonsäure mit m-Nitrobenzoylchlorid und Abspaltung der Acetylgruppe; farblose, in W., SS. und Alkalien ll. Substanz, die aus essigsaurer Lsg. durch Aussalzen wiedergewonnen wird). — Das Nitrobenzoylderivat der *3,5-Diaminobenzoessäure* ist farblos u. in W., besonders bei Ggw. von Alkalien oder Mineralsäuren, ll.; es wird aus essigsaurer Lsg. durch Kochsalz ausgesalzen. Die Diazoverb. ist in W. ll. Das Mononitrobenzoylderivat der *4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure*, durch Umsetzung der Dicarbonsäure mit 1 Mol. Nitrobenzoylchlorid bei gewöhnlicher Temp. erhältlich, ist alkal. ll., wird aber durch SS., auch durch Mineralsäuren, ausgefällt. Es ist meist durch Oxydationsprodd. schwach grüngrau gefärbt. Die gelb gefärbte Diazoverb. ist in W. wl. Die Substanzen haben keinen F., sondern zersetzen sich bei höherer Temp.

Kl. 22f. Nr. 278426 vom 9/12. 1910. [25/9. 1914].

Jules Meurant, Lüttich, *Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat, Zinkoxyd oder Gemische dieser Verbindungen enthaltenden Farben.* Es werden Bariumsulfat, Zinkoxyd oder ein Gemisch beider Stoffe bei solchen Temp. mit Bariumsulfat und Zinkoxyd nicht verändernden krystallwasserhaltigen Salzen behandelt, bei welchem die letzteren feuerflüssig werden, nach Erkalten der M. die l. Anteile durch Auslaugen entfernt und das gewonnene Prod. weiterverarbeitet.

Kl. 24a. Nr. 278512 vom 4/11. 1913. [24/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275221.)

Dellwik-Fleischer, Wassergas-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Nebenprodukten bei der Erzeugung von Gas aus bituminösen Brennstoffen in intermittierendem (Wassergas-) Betrieb.* Oberhalb der Wassergas erzeugenden Kokssäule wird ein Gemisch von Wasserdampf und Verbrennungsluft in solchem Volumverhältnis eingeblasen, daß der zur Gewinnung der Nebenprodd. vorteilhafte Dampfüberschuß ohne eine wesentliche Abkühlung des Schachtinhaltes erzielt wird.

Kl. 38h. Nr. 278441 vom 20/12. 1913. [25/9. 1914].

Wilhelm Lichty, Neustadt a. d. Haardt, *Verfahren zur Verhinderung der Trockenfäule des Holzes.* Das Holz wird nacheinander mit der Lsg. eines Blei- oder Mercurisalzes und einer Kieselfluorverb. oder direkt mit einem Gemisch dieser Lsgg. behandelt.

Kl. 40a. Nr. 278153 vom 10/12. 1911. [21/9. 1914].

Mackay Copper Process Company, Riverside, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus schwefelhaltigen Erzen durch Rösten, Auslaugen des gerösteten Gutes mit Ferrichlorid und Elektrolyse der Lauge*. Es wird das geröstete Erz mit einer sehr schwachen, z. B. 2^o/₁₀ig. Lsg. von Ferrichlorid behandelt.

Kl. 40a. Nr. 278442 vom 8/9. 1912. [25/9. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266221; C. 1913. II. 1719.)

H. Specketer, Griesheim a. M., *Verfahren zur Vorbehandlung von zinkhaltigem Gut, besonders Zinkoxyd, Zinkasche u. dgl., für die Herstellung von reinem Zink unter Anwendung des Verfahrens nach Patent 266221*, dadurch gekennzeichnet, daß zinkhaltiges Gut vor der Reduktion des Zinkoxyds von seinen schädlichen Bestandteilen durch Reduktion und durch Verflüchtigung befreit wird, worauf das zinkhaltige Gut einem Zinkgewinnungssofen zugeführt wird.

Kl. 45i. Nr. 278448 vom 2/2. 1912. [24/9. 1914].

Franz Xaver Bickel, Kufstein, Tirol, *Verfahren zur Vertilgung von Pflanzen- und Hausschädlingen*, gekennzeichnet durch die Verwendung von metallischem Quecksilber als Impfmittel für die erkrankten Pflanzen oder in Dampfform.

Kl. 80a. Nr. 278181 vom 19/7. 1913. [22/9. 1914].

Joseph Arthur Jeffery und **Benjamin Alfred Jeffery**, Detroit, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Porzellangegenständen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu bearbeitenden Rohstücke trocken und hart werden läßt und ihnen in dem erhaltenen trockenen, harten Zustande die gewünschte Form gibt, worauf sie zuletzt gebrannt werden.

Kl. 80b. Nr. 278117 vom 11/8. 1910. [21/9. 1914].

Johann Moll, Moskau, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zement aus Hochofenschlacke und geringen Mengen ungebrannter kalkreicher Zuschläge, die der glutflüssigen Schlacke einverleibt werden*, dadurch gekennzeichnet, daß die gleichmäßige, mechanisch bewirkte Mischung der Schlacke mit den kalkreichen Zuschlägen und das Entsäuern der letzteren bereits in der die Schlacke zu einem Sammelbehälter führenden, entsprechend langen Rinne, die Sinterung der kalkreichen Zuschläge aber in diesem Behälter vor sich geht.

Kl. 85a. Nr. 278369 vom 8/12. 1911. [24/9. 1914].

Douglas Leicester Vernon Browne und **Jean Masson**, Paris, *Verfahren zum Reinigen von Flüssigkeiten mittels Elektroden aus Aluminium oder dessen Legierungen mit vorwiegendem Aluminiumgehalt*. Zur Vermeidung eines Nd. auf den Elektroden werden diese nur einer Spannungsdifferenz ausgesetzt, welche nicht genügt, eine Elektrolyse herbeizuführen.

Kl. 85c. Nr. 278370 vom 14/12. 1912. [23/9. 1914].

Gustav Spanner, Göttingen, *Verfahren zum Entfernen von Fett und Seife aus den Abwässern gewerblicher und industrieller Betriebe*, insbesondere denen der Tuchfabriken, wobei die Fl. zum Schäumen gebracht wird. Der gebildete Schaum wird unter Zusatz geeigneter Chemikalien in eine sich nicht wieder verteilende u. sich schwimmend erhaltende M. übergeführt, mit welcher die im W. enthaltenen unverseifbaren Fettstoffe, sowie die Schwebestoffe in Berührung gebracht werden.