

# Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 18.

4. November.

## Apparate.

C. Leiß, *Lampe für homogenes Licht*. Die Lampe ist eine modifizierte Form der von LASPEYRES angegebenen, indem die Platinröhrchen durch Bimssteinplatten ersetzt sind, die mit Lithium, Natrium, resp. Thallium getränkt sind. Sie liefert stundenlang eine gleichmäßige, helle, einfarbige Lichtfläche und ist bei R. FUESZ, Berlin-Steglitz, erhältlich. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 168. 14/7. Steglitz.) ETZOLD.

Jan von Zawidzki, *Ökonomischer Thermostat für Dauerbetrieb bei höheren Temperaturen*. Das Gehäuse des beschriebenen Thermostaten ist so gestaltet, daß Wärmeverluste der Badfl. auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch wird die Anwendung von Gasöfen mit leuchtenden Flammen ermöglicht. Der Thermostat besitzt einen Schutzmantel, durch den die Heizgase gezwungen werden, Boden und Wände des Thermostatengefäßes zu umspülen. Der Mantel ist an den oberen Rand des inneren Zylinders derart eingenetet, daß ein ca. 4 cm breiter, versteifter Rand frei bleibt, der zum Befestigen von Klemmen u. Haltern dient, die die verschiedenen Hilfsapp. festhalten sollen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 197—98. 1/8. Lab. f. allgem. Chem. d. Landwirtsch. Hochsch. Dublany b. Lemberg.) JUNG.

R. N. de Haas, *Leclanchéelement*. Die Poren des porösen Topfes im Leclanchéelement werden oft durch ein unl. Salz verstopft. Um diese Elemente für längere Zeit haltbar zu machen, empfiehlt Vf., die Salmiaklsg. durch eine Lsg. von 1,5 kg  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  in 1 l W. zu ersetzen. (Chemisch Weekblad 11. 826. 5/9. Wageningen.) SCHÖNFELD.

Voege, *Über objektive Photometrie*. In einem in der Beleuchtungstechnischen Gesellschaft am 28. März in Charlottenburg gehaltenen Vortrage wird über ein objektives Photometer berichtet, das unter Beibehaltung des Auges als maßgebendes Lichtmessers bei der Eichung der Normalien einerseits die dauernd wiederkehrenden Lampenmessungen derselben Art in Fabriken, andererseits die sehr zeitraubenden relativen Messungen im Laboratorium mit Hilfe einfacher Galvanometerablesung unabhängig vom Auge gestattet. Als lichtempfindlicher Strahlungsmesser dient die photoelektrische Alkalimetallzelle (vgl. auch J. ELSTER u. H. GEITEL, Physikal. Ztschr. 13. 739; C. 1912. II. 1174 u. 14. 741; C. 1913. II. 1109). In der Lampenphotometrie hat die Zelle bisher keinen Eingang gefunden, weil die Maximalempfindlichkeit derselben im Blauvioletten im Gegensatz zu derjenigen des Auges im Gelbgrünen liegt. Durch Vorschaltung geeigneter Lichtfilter ( $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. + wss. Eosinlsg. oder passender Gelatinefilter) u. dadurch erwirkte Verschiebung der Empfindlichkeitskurve der Zelle nach dem Roten zu, also daß das Maximum dieser Kurve in das gelbgrüne Gebiet des Spektrums rückt, ist es dem Vortragenden gelungen, ein brauchbares Meßinstrument zu schaffen, wie die Verss. und Messungsergebnisse zeigen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 434—35. 9/5.) PFLÜCKE.

**Eugène Isnard**, *Das Lactodensimeter von Quévenne und der errechnete Extraktgehalt*. Nach der Graduierung des Lactodensimeters von QUÉVENNE ist eine Vollmilch der Wässerung verdächtig, wenn der App. weniger als 1,029, eine Magermilch, wenn er weniger als 1,033 anzeigt. Eine exakte Nachprüfung dieser Zahlen ergab, daß die richtigen Werte bei 1,030, resp. 1,032 liegen. (Ann. de Falsifications 7. 327—28. Juni. Sidi-Bel-Abbès. Militärhospital.) GRIMME.

**Henry Ziegel**, *Einrichtung für die Elektroanalyse*. In der vom Vf. empfohlenen Schalttafel sind vorgesehen: ein Voltmeter (Bereich 1 Volt), das mit der Kalomelektrode zur Best. von Einzelpotentialen usw. benutzt wird, ein Voltmeter (Bereich 7,5 Volt) und ein Ampèremeter (Bereich 7,5 Ampère), die Strom- und Potentialänderung für die verschiedenen Bäder angeben. Zum Betrieb der Analysen kann entweder eine 6 Volt-Akkumulatorenbatterie oder der 110 Volt-Lichtstrom benutzt werden. Jeder Stromkreis kann durch einen Nichrom-Rheostaten kontrolliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1450—52. Juli. Brookline, Mass.) BUGGE.

**Geo. B. Frankforter**, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Wasser*. I. Die Best. von  $H_2S$  in W. erfolgt auf Grund der Gleichung:  $H_2S + J_2 = 2HJ + S$ . Vf. hat einen praktischen App. in zwei verschiedenen Ausführungen konstruiert, der eine Kombination des Reaktionsgefäßes mit der Jodbürette darstellt. Alles Nähere ergibt sich aus der Abbildung, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 676—77. August. [18/5.] Minneapolis. Chemieschule der Minnesota-Univ.) GRIMME.

**Charles Baskerville**, *Waschapparate für chemische Laboratoriumsvakuum-pumpen*. Ein praktisches Waschsyst. mit drei Wäschern, deren erster mit  $NaOH$ , zweiter mit Bimsstein und  $H_2SO_4$  und dritter nicht gefüllt ist, wird eingehend beschrieben. Alles Nähere besagt die Abbildung, die im Original einzusehen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 675—76. August. [17/6.\*] New York. College of the City.) GRIMME.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**W. M. Hicks**, *Hochfrequenzspektren und das periodische System*. Bei der Bedeutung, welche das für die Hochfrequenzspektren der Elemente geltende MOSELEYSche Gesetz für das *periodische System* besitzt, verdienen die Fälle, in denen zwischen diesem Gesetz und dem periodischen System Unstimmigkeit herrscht, Beachtung. Eine derartige Abweichung tritt in dem Intervall zwischen *Cer* und *Ytterbium* auf, das nach der jetzt angenommenen Form des periodischen Systems 16 Zwischenglieder, nach der MOSELEYSchen Best. der Atomzahlen 12 umfassen soll. Vf. bespricht die Erklärungsmöglichkeiten für diese Diskrepanz. Er neigt, im Anschluß an RYDBERG, zu der auf S. 1087 angegebenen Form des periodischen Systems. (Philos. Magazine [6] 28. 139—42. Juli.) BUGGE.

**J. R. Rydberg**, *Die Ordnungszahlen der Elemente und die Hochfrequenzspektren*. Vf. hat schon früher (vgl. Ztschr. f. anorgan. Ch. 14. 66) auf die Notwendigkeit hingewiesen, zur Charakterisierung des Zusammenhangs der *Elemente* eine unabhängige Variable an Stelle des Atomgewichtes einzuführen; er schlug zu diesem Zweck die „Ordnungszahlen“ der Elemente vor ( $He = 2$ ,  $Cl = 17$  usw.). Dieser Vorschlag berührt sich mit den Ergebnissen der Unterss. von MOSELEY über Hochfrequenzspektren, die gleichfalls die Bedeutung der Ordnungszahlen erkennen



| V              | 0               | +1                 | -1     | +2     | -2     | +3     | -3     | +4     | -4     | +5     | +3     | +6     | +2 | +7 | +1 | +8 | 0 | - |
|----------------|-----------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----|----|----|----|---|---|
| G <sub>1</sub> | [E](0)<br>He(4) | H(1)<br>(2)<br>(3) | Li(5)  | Be(6)  | B(7)   | N(9)   | C(8)   |        |        |        |        |        |    |    |    |    |   |   |
| G <sub>2</sub> | Ne(12)          | Na(13)             | Mg(14) | O(10)  | Al(15) | P(17)  | Si(16) |        |        |        |        |        |    |    |    |    |   |   |
|                | Ar(20)          | Cl(19)             | Ca(22) | S(18)  | Sc(23) | Ti(24) | V(25)  | Cr(26) | Mn(27) | Fe(28) | Ni(30) | Co(29) |    |    |    |    |   |   |
| G <sub>3</sub> | Kr(38)          | Br(37)             | Se(36) | Y(41)  | As(35) | Zr(42) | Ge(34) | Mo(44) | (45)   | Ru(46) | Rh(47) |        |    |    |    |    |   |   |
|                | Rb(39)          | Sr(40)             | Te(54) | Sb(53) | Sn(52) | In(51) | Cd(50) | Ag(49) | Pd(48) |        |        |        |    |    |    |    |   |   |
|                | X(56)           | Cs(57)             | Ba(58) | La(59) | Ce(60) | Pr(61) | Nd(62) | Sm(64) |        |        |        |        |    |    |    |    |   |   |
|                |                 | Tu(71)             | Er(70) | Ho(69) | Dy(68) | Tb(67) | Gd(66) | Eu(65) |        |        |        |        |    |    |    |    |   |   |
|                |                 |                    | Lu(73) | Yb(72) | (74)   | Ta(75) | W(76)  | Og(78) |        |        |        |        |    |    |    |    |   |   |
| G              | Nt(88)          | (87)               | (86)   | Bi(85) | Pb(84) | Tl(83) | Hg(82) | Au(81) | Pt(80) | Ir(79) |        |        |    |    |    |    |   |   |
|                |                 | (80)               | Ra(90) | (91)   | Th(92) | U(94)  |        |        |        |        |        |        |    |    |    |    |   |   |

ließen (vergl. Philos. Magazine [6] 26. 1024; C. 1914. I. 448). Vf. erörtert die Beziehungen zwischen den RYDBERGSchen und den MOSELEYSchen Ordnungszahlen, indem er insbesondere auf den Zusammenhang zwischen den Wellenlängen der Linien in den Hochfrequenzspektren der Elemente und den Ordnungszahlen näher eingeht. Werden die vom Vf. angenommenen Ordnungszahlen zugrunde gelegt (die um 2 Einheiten höher sind als die von MOSELEY), so ergibt sich bei der systematischen Einordnung der Elemente die Bestätigung der schon früher vom Vf. ausgesprochenen Ansicht, daß das System der Elemente nicht aus Perioden im bisher üblichen Sinne besteht, sondern aus „quadratischen“ Gruppen von  $4p^2$  Elementen, wobei  $p$  die Zahl der Gruppe bedeutet (vgl. vorsteh. Ref.). (Philos. Magazine [6] 28. 144—49. Juli. [11/5.] Lund.)  
BUGGE.

B. J. Strutt, *Leuchtende Dämpfe, die aus dem Bogen destillieren, mit Anwendungen auf die Untersuchung der Spektralserien und ihren Ursprung. I.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 15. 274; C. 1914. I. 1482.) *Quecksilberdampf*, der im Vakuum aus dem elektrischen Bogen fortdestilliert, bleibt noch in einem gewissen Abstand von der Entladungsstelle leuchtend. Im wesentlichen ähnliche Erscheinungen werden auch mit anderen Metallen beobachtet, die verhältnismäßig leicht verdampfen (Arsen, Kalium, Cadmium, Natrium, Zink, Magnesium, Calcium, Antimon, Thallium, Wismut, Blei, Silber, Kupfer). In einigen Fällen ändert sich die Farbe des leuchtenden Dampfstrahles nicht, wenn er sich von der Entladungsstelle entfernt. In anderen Fällen, z. B. beim Natrium, sind deutliche Veränderungen zu beobachten; hier scheinen die Linien der Unterserien früher zu vergehen als die D-Linien. Der aus dem Bogen fortdestillierende leuchtende Dampf zeigt häufig ein Bandenspektrum. Die Alkalidämpfe weisen ein kontinuierliches Band jenseits der Grenze der Unterserien auf, das dem Absorptionsband in den Wasserstoffsternen ähnelt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 90. 364—72. 1/7. [21/5.\*] South Kensington. Imp. Coll.)  
BUGGE.

A. Quartaroli, *Magnetische Suszeptibilität und elektrolytische Dissoziation.* Von verschiedenen Seiten ist ein Zusammenhang der magnetischen Suszeptibilität mit der elektrolytischen Dissoziation behauptet worden. Um die hier obwaltenden Verhältnisse zu untersuchen, benutzt Vf. eine Anzahl von Komplexverbb., die Fe sowie andere magnetische Elemente mit *mehrwertigen Alkoholen* und *Oxysäuren* bilden. Die zur Best. der Suszeptibilität verwandten Methoden waren diejenigen von QUINCKE, bei der Niveauänderungen in einem U-Rohr beobachtet wurden, und eine vom Vf. selbst ausgebildete qualitative Methode. Bei dieser wird in einem Reagenzglas eine magnetische Lsg. mit gefärbtem W. über- oder unterschichtet; zwischen den Polen eines Elektromagneten tritt eine Formänderung der Grenzfläche ein, indem diese die Gestalt eines Tropfens annimmt. Von Einfluß auf die Gestalt desselben ist außer der Suszeptibilität der Lsg. noch die D. und die Oberflächenspannung der beiden Fl. Bei einer ersten Versuchsreihe kamen magnetische Felder von 3500 Gauß zur Verwendung. Die benutzten Salze waren solche des Mn, des Fe in der Ferro- und Ferristufe, von Co und Ni. Bei der zweiten Versuchsreihe mit Feldern von 30000 Gauß wurde in sehr verd. Lsgg. die Empfindlichkeit der Methode ermittelt; es wurde ein annähernd quantitativer Vergleich der Suszeptibilität verschiedener Lsgg. erreicht, indem man bei verschiedener Intensität der Magnetfelder für gleiche Form der Tropfen sorgte; es wurde die QUINCKE'sche Methode mit der des Vf. verglichen. Bezüglich der gestellten Frage ergibt sich, daß die Suszeptibilität nicht von der Menge freier Ionen abhängt, sondern daß auch die komplexen Ionen ihre eigene, oft recht bedeutende Suszeptibilität besitzen. Dagegen kommt den neutralen Molekülen in Lsg. keine magnetische



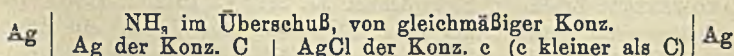
Wirkg. zu. Die Beziehungen zwischen der Zus. des geladenen Komplexes u. seiner Suszeptibilität sind noch nicht klargestellt. (Gazz. chim. ital. 44. II. 43—63. 18/7. Pisa. Chemisches Laboratorium des R. Istituto Tecnico.) Byk.

**A. Reyhler**, *Über die Wanderungszahlen der Ionen und die Wanderung des Ammoniaks in ammoniakalischen Lösungen von Silbernitrat*. Bei der Elektrolyse von ammoniakalischen und wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsgg. erhielt der Vf. folgende Werte:

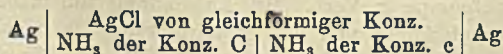
| Lsg.                                   | Relative Geschwindigkeit von $\text{NO}_3$ | $\text{NH}_3$ , mitgerissen durch 1 Ag-Atom | App.           |
|--|--|---|----------------|
| $\text{AgNO}_3$ mit $2\text{NH}_3$ .   | 0,525                                      | 1,75 Mol.                                   | NERNST-LOEB    |
| $\text{AgNO}_3$ mit $2,2\text{NH}_3$ . | 0,52                                       | 1,9 "                                       | "              |
| $\text{AgNO}_3$ mit $2\text{NH}_3$ .   | 0,54                                       | 1,8 "                                       | OSTWALD-LUTHER |
| $\text{AgNO}_3$ mit $1\text{NH}_3$ .   | 0,54—0,57                                  | 0,86—0,92 Mol.                              | "              |
| $\text{AgNO}_3$ . . . . .              | 0,52                                       | —   | "              |

Zunächst ergibt sich aus diesen Zahlen folgendes: 2 Mol.  $\text{NH}_3$  sind so fest an das Ag-Atom gebunden, daß das komplexe Ion  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  (vgl. S. 303) als solches durch den galvanischen Strom fortgeführt werden kann. Selbst in stark ammoniakalischen Lsgg. existieren neben  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  Ag- und  $\text{NO}_3$ -Ionen. Das Gleichgewicht kann durch die Formel  $\text{K}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] = (\text{Ag})(\text{freies NH}_3)_2$  ausgedrückt werden. Außerdem kommen zweifellos die Ionen  $\text{Ag}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2$  vor (vgl. S. 303). Die einfachen Ag-Ionen werden nur in den sehr konz. und wenig dissoziierten Lsgg. vorherrschen. Die Fixierung von 2 Mol.  $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  wird als erste Phase der Ionisation des Ag aufgefaßt. Dies folgt aus der Tatsache, daß gleich konz. Lsgg. von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  die gleiche elektrische Leitfähigkeit und die gleichen relativen Wanderungsgeschwindigkeiten zeigen. — Anhang. Die *Kobaltiammine* könnten folgendermaßen formuliert werden:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2 \cdot (\text{NH}_3\text{X})$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}(\text{NH}_3\text{X})_2$  v.  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NH}_3\text{X})_3$ . Diese Unterscheidung von  $2\text{NH}_3$ -Funktionen würde nach WERNER zu viele Isomerien ergeben. Der Vf. ist jedoch der Meinung, daß die aus dieser Formulierung sich ergebenden Isomeriefälle den beobachteten Tatsachen entsprechen, wenn man, unter Annahme der Oktaederstruktur, von der Voraussetzung ausgeht, daß die Ionisation eines X-Atoms die Mitwirkg. zweier  $\text{NH}_3$ -Mol. von verschiedener Qualität (angelagert und eingelagert) erfordert, und daß die 2  $\text{NH}_3$ -Mol. gewisse Bedingungen der relativen Stellung erfüllen müssen (sich z. B. in axialer Stellung befinden müssen). (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 215—22. Juli. [11/6.]) SCHÖNFELD.

**A. Reyhler**, *Über Konzentrationsketten, in deren Zusammensetzung ammoniakalische Silbersalze eintreten*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Aus der EMK. der Säule:



und aus Verss. mit  $\text{AgNO}_3$  ergab sich, daß die verwendeten Salze sehr einfach konstituiert sind und selbst in ammoniakalischen Lsgg. als  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgNO}_3$  zu schreiben sind. Die Unters. der Kette:



ergab, daß die Ag-Salze in der  $\text{NH}_3$ -Lsg. als  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \dots \text{X}$  aufzufassen sind. Die theoretischen Betrachtungen des Vfs. weichen von denjenigen von BODLÄNDER (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 597; C. 1901. II. 1109) beträchtlich ab. Die Gleich-

gewichte in den beiden Lsgg. der ersten Konzentrationszelle werden durch die nachstehende Formel veranschaulicht:  $[Ag_m(NH_3)_n] : [Ag_1(NH_3)_1] = (Ag)^m : (Ag)_1^m$ . Aus der NERNSTschen Formel ergibt sich (wenn man deren Lösungsdrucke der Elektroden dem osmotischen Druck des nicht amminartigen Ag gegenüberstellt):

$E = \frac{0,058}{m} \log \frac{C}{c}$ . In der zweiten Konzentrationszelle lassen sich die Gleichgewichte durch die Formel:  $(Ag)_m(\text{freies } NH_3)^n = (Ag)_1^m(\text{freies } NH_3)_1^n$  ausdrücken; die NERNSTsche Formel ergibt  $E_1 = \frac{0,058 n}{m} \log \frac{(\text{freies } NH_3)}{(\text{freies } NH_3)_1}$ . (Bull. Soc. Chim. Belgique 28.

222—27. Juli.)

SCHÖNFELD.

**A. Reyhler**, *Über die Wanderungszahlen der Ionen und die Wanderung des Ammoniaks in ammoniakalischen Kupfersulfatlösungen*. Die Elektrolyse von ammoniakalischen  $CuSO_4$ -Lsgg. führte zu dem Schluß, daß die Überführungszahlen des  $CuSO_4$  in  $NH_3$ -Lsg. gleich sind denjenigen in wss. Lsgg. ( $v : u = 0,635 : 0,365$ ), und daß jedes Cu-Atom 4—5  $NH_3$ -Mol. mitreißt. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 227—29. Juli. [11/6.]

SCHÖNFELD.

**G. Just** (in Gemeinschaft mit **F. Haber**), *Neue Verss. über Elektronenemission bei chemischen Reaktionen*. Schon bei den früheren Verss. war beobachtet worden (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 275; C. 1910. I. 1821), daß der Reaktionseffekt gesteigert wird, wenn die Reaktionsstelle belichtet wird. Diese Erscheinung wird nach der früher benutzten Versuchsanordnung näher untersucht. Als Lichtquelle diente sowohl eine Kerze wie eine Quarzlampe. Es ergab sich, daß das Licht auch bei Abwesenheit eines reaktionsfähigen Gases eine Elektronenemission seitens der tropfenden K-Na-Legierung auslöst; bei Zutritt des Dampfes ist der Effekt sehr beträchtlich, und zwar viel stärker, als sich durch Addition des Reaktionseffektes im Dunkeln und des reinen Lichteffektes berechnen läßt.

Eine zweite Versuchsreihe befaßte sich mit der Elektronenemission der Metalle Kupfer, Aluminium und Silber bei Rk. mit verdünntem HCl- und J-Dampf bei erhöhter Temp. Bei gewöhnlicher Temp. geben diese Metalle keinen Reaktionseffekt, wohl aber, wenn sie im Vakuumgefäß durch einen eingebauten elektrischen Ofen geheizt werden. Ein gleichfalls eingebauter Motor erlaubte es, die Oberfläche des Metalls durch eine rotierende Schmirgelscheibe im Vakuum zu reinigen. Der Reaktionseffekt wächst mit steigender Temp. und steigendem Druck des reagierenden Gases. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 483—85. 1/8. [23/5.\*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Leipzig-Dahlem.)

SACKUR.

**F. Haber** (in Gemeinschaft mit **A. Klemenc**), *Elektrochemische Reaktionen beim Stromdurchgang durch die Grenze des Gasraums gegen den Elektrolyten*. (Vgl. auch MAKOWETZKY, Ztschr. f. Elektrochem. 17. 217; C. 1911. I. 1105.) Das U-förmige Reaktionsgefäß enthielt als eine Elektrode eine durch ein Diaphragma geschützte Pt-Elektrode, die in die Lsg. eintauchte; die andere Elektrode (z. B. Nernststift) befand sich im Gasraum außerhalb der Lsg. Bei Anlegung einer Gleichstromhochspannung bildete sich also eine Lichtsäule zwischen Lsg. und dieser Elektrode aus. Die Lsg. konnte gekühlt und gerührt werden, das Gefäß stand mit der Wasserstrahlpumpe in Verb. Bei Anwendung von mäßig konz.  $H_2SO_4$  als Elektrolyt wurde unabhängig von der Stromrichtung die reichliche B. von Oxydationsprodukten in der Lsg. beobachtet, und zwar von *Caro'scher S.* und vor allem von *Überschwefelsäure*. Die Ausbeute an diesen Produkten ist am stärksten in etwa 45% ig. Schwefelsäure, wenn der Elektrolyt nicht zu stark gekühlt wird. Wahrscheinlich bildet sich unter der Wrkg. des starken Potentialgefälles, welches



auf der Schwefelsäure unmittelbar aufsitzt, aus dem W.-Dampf ein Oxydationsmittel, welches in die unmittelbar benachbarte  $H_2SO_4$  eindringt und diese oxydiert. Im Einklang hiermit ist die Erscheinung viel stärker, wenn die Kathode im Gasraum sitzt, weil im Kathodenfall die Lokalisierung der elektrischen Energie stärker ist als im Anodenfall. Unter den günstigsten Bedingungen überstieg die Menge des gebildeten aktiven Sauerstoffs um das Vielfache den Betrag, den man nach dem FARADAYSchen Gesetz aus der transportierten Elektrizitätsmenge erwarten sollte. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 485—88. 1/8. [23/5.\*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Leipzig-Dahlem.) SACKUR.

A. E. Oxley, *Der Einfluß der molekularen Konstitution und der Temperatur auf die magnetische Suszeptibilität.* (Auszug.) (Vgl. S. 111.) Vf. untersuchte an etwa 20 organischen Substanzen den Einfluß der Temp. (zwischen  $-150$  und  $200^\circ$ ) auf die magnetische Suszeptibilität. Es zeigte sich, daß das CURIESche Gesetz der Konstanz des Diamagnetismus für die meisten dieser Substanzen Geltung hat, vorausgesetzt, daß mit der Temperaturänderung keine Änderung der Konstitution einhergeht. Während des Übergangs vom fl. zum kristallinen Zustand ist eine merkbare Änderung der Suszeptibilität zu konstatieren, die bei *Benzolderivaten* sich auf ca. 5% beläuft. *Nitrobenzol* bildet eine Ausnahme, da es einen abnorm hohen Wert für  $\partial\chi/\chi$  gibt. Geht Nitrobenzol, ohne zu kristallisieren, in einen überkühlten fl. oder gallertartigen Zustand über, so ist der Wert für  $\partial\chi$  so klein, daß er nicht entdeckt werden kann. *Benzophenon* gab hinsichtlich der Temp.-Einw. eine vollständige Hysteresisschleifenkurve, ähnlich wie sie von HOPKINSON für Nickelstähle erhalten worden ist. Der F. der diamagnetischen Krystalle entspricht der kritischen Temp. des Nickelstahls, u. die Bildungswärme der Krystalle der bei der kritischen Temp. des Nickelstahls freiwerdenden Wärme. Die diamagnetische Eigenschaft der Substanzen ist offenbar komplexer Natur u. ähnelt sehr der magnetischen Eigenschaft ferromagnetischer Substanzen oberhalb und unterhalb der kritischen Temp. Der Unterschied ist in beiden Fällen auf die Natur des magnetischen Moments zurückzuführen, das mit einem Einzelmolekül verbunden ist, und durch dessen Änderung die Veränderungen der molekularen Konstitution zum Ausdruck kommen. Die theoretische Auslegung der beobachteten Erscheinungen, die von einer Erweiterung der LANGEVINSchen Elektronentheorie des Magnetismus ausgeht, entzieht sich einer auszugsweisen Wiedergabe. (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 90. 395—97. 1/7. [29/1.\*] Cambridge. Trinity Coll.) BUGGE.

W. M. Hicks, *Über die Wirkung des Magnetonen bei der Streuung der  $\alpha$ -Strahlen.* Vf. zeigt, daß den von WEISS entdeckten molekularen Magnetfeldern eine wirksame Rolle bei der Streuung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Teilchen zukommt. Zu diesem Zweck wird der einfache Fall betrachtet, daß sich geladene Teilchen in der äquatorialen Ebene eines feststehenden magnetischen Dupletts bewegen, ohne daß einer zentralen Kernladung Rechnung getragen wird. Die Lsg. dieses Problems gestattet eine angenäherte Schätzung der Größe des eintretenden Effekts. Eine auszugsweise Wiedergabe der mathematischen Untere. ist im Referat nicht möglich. (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 90. 356—64. 1/7. [21/5.\*]) BUGGE.

W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff, *Die Unveränderlichkeit der Uranstrahlung.* Verss. ergaben, daß die Bestrahlung von  $U_3O_8$  mit Kathodenstrahlen keine Aktivitätserhöhung zur Folge hat. Die bestrahlten Präparate waren schwarz, die nicht bestrahlten graubraun; es findet während der Bestrahlung eine teilweise Reduktion des  $U_3O_8$  zu  $UO_2$  statt. (Chemisch Weekblad 11. 832—37. 12/9. Leiden.) SCHÖNFELD.

R. Nasini und U. Bresciani, *Neue Untersuchungen über die Materie im überschmolzenen Zustande.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 43. II. 281; C. 1913. II. 1845.) Vf. gibt experimentelles Material für die Überschmelzung bei zwei Substanzen, die diese Erscheinung in hervorragendem Maße zeigen, nämlich dem *Triphenylmethan* und dem *Trimethylcarbinol*; doch besitzen beide nicht den Moreschinieffekt. Der fl. S gibt bei seiner Erstarrung keinerlei Anomalie. Beim *Natriumthiosulfat* bleibt ein Widerspruch zwischen den von BRUNER (C. r. d. l'Acad. des sciences 121. 60) bestimmten spezifischen Wärmen und der Form der von den Vf. gefundenen Abkühlungskurven bestehen. Beim *Thymol* existiert im überschmolzenen Zustand kein Kristallisationskern. Ultramikroskopische Beobachtungen ergeben bei der *Essigsäure* und beim *Anethol*, daß beim F. keine Veränderung eintritt, insbesondere daß diese Substanzen auch in überschmolzenem Zustand als optisch leere Fl. angesehen werden dürfen. (Gazz. chim. ital. 44. II. 1—18. 18/7. Pisa. Universitäts-Institut f. allgemeine Chemie.) BYK.

### Anorganische Chemie.

Luigi Rolla, *Über den Schmelzpunkt des Arsens.* (Vgl. S. 19.) Aus den FF. von Sb-As-Legierungen berechnet Vf. mit Hilfe der Atomfrequenzkurve den F. des As zu 1202° absol. GOUBAN fand (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 121; C. 1914. I. 851) experimentell 1090°. (Gazz. chim. ital. 44. II. 38—42. 18/7. Genua. Universitäts-Institut f. allgemeine Chemie.) BYK.

D. N. Artemjew, *Krystallisation einer Kugel von  $K_2Cr_2O_7$ .* Eine Fortführung der Ztschr. f. Krystallogr. 48. 417; C. 1911. I. 93 beschriebenen Verss. Die Flächen, welche sich in gesättigter Lsg. bei 20° bilden, werden aufgezählt. Nach 2 $\frac{3}{4}$  Stdn. erschien noch (011), während (023) zu verschwinden begann u. nach 5 Stdn. vollständig verschwunden war. Wurde die Kugel dann in stark übersättigte Lsg. getaucht, so erschien (023) wieder und noch (012). (Annales de l'Inst. des mines à St. Pétersbourg 1. 399; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 174. 14/7. Ref. FEDOROW.) ETZOLD.

Ernest Wilson, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Eigenschaften von magnetisch geschütztem Eisen.* (Vgl. S. 110.) Die vom Vf. ausgeführten Versuche zeigen, daß die Permeabilität von Eisen („stalloy“) in Ringform durch Erhitzen stark erhöht werden kann, wenn man das Material, während es der Wrkg. des Erdmagnetismus entzogen und einer magnetisierenden Kraft unterworfen ist, auf die Temp. herabkühlt, bei der es eine magnetisierbare Substanz wird. Hierbei wurden für die Permeabilität Werte >10000 erhalten. Charakteristisch für die Kurve der Permeabilität und magnetischen Induktion ist die Tatsache, daß die Permeabilität bei den höheren Induktionswrkkg. um so niedriger ist, je höher die maximale Permeabilität ist. Die Energiezerstreuung durch magnetische Hysteresis ist für einen gegebenen Wert der Induktion geringer als bei einem normalen Eisenstück. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 343—49. 1/7. [7/5.\*] London. Univ. King's Coll. Sir WILLIAM SIEMENS Electrical Engineering Lab.) BUGGE.

Robert Kremann und Josef Lorber, *Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung.* IV. Mitteilung: *Über Versuche zur Abscheidung von Eisen-Magnesium-Legierungen aus wässerigen Lösungen.* (Forts. von KREMANN, LORBER, MAAS, S. 1033.) Vf. untersuchten das elektromotorische Verhalten der wässerigen  $MgCl_2$ - $FeSO_4$ -Lösungen mit u. ohne Zusatz von KCl, sowie das Verhalten der kathodischen Abscheidungen. Vf.



konnten Fe-Mg-Legierungen mit einem Mg-Gehalt bis 3% erhalten. Bei hohem Mg-Gehalt enthalten die Legierungen auch etwas Ferrohydroxydul (und vielleicht etwas Magnesiumhydroxyd) und zeigen (besonders beim Erwärmen auf 200—300°) pyrophore Eigenschaften (infolge des Gehaltes von Ferrohydroxyd, der B. von Fe-Mg-Legierung oder der Abscheidung von feinverteiltem Fe). Bei einer Stromdichte von etwa 1,25 Ampère ist der Mg-Gehalt ein Maximum. Ebenso geht bei einem bestimmten Verhältnis von  $MgCl_2$  und  $FeSO_4$  (geringem  $MgCl_2$ -Gehalt) in der Lsg. sowohl der Mg-Gehalt als auch der Oxydulgehalt der kathodischen Abscheidung durch ein Maximum. Zusatz von KCl wirkt ungünstig. Die Fe-Mg-Legierungen zeigen bedeutendes Reduktionsvermögen; verd.  $H_2SO_4$  wird h. zu  $SO_2$ , k. zu S und  $H_2S$ ,  $HNO_3$  zu  $NH_4NO_3$  reduziert. Bei fortlaufender Verwendung desselben Bades steigt im allgemeinen der Mg-Gehalt und in stärkerem Maße der Oxydulgehalt der kathodischen Abscheidung. Mit h. W. entwickeln die Legierungen  $H_2$  in Abhängigkeit von ihrem Mg-Gehalt. Frische Fe-Mg-Legierung zeigt ein unedleres Potential als passives Eisen, aber ein bedeutend edleres als reines Mg; beim Liegen in  $FeSO_4$ -MgCl<sub>2</sub>-Lsg. nähert sich der Wert dem des passiven Fe, während er beim Liegen an der Luft wie bei reinen Eisenkathoden zunächst edler als bei gewöhnlichem passiven Fe ist. Die metallographische Unters. und die Ritzhärtebest. führt ebenfalls zu der Annahme, daß bei der Elektrolyse wässriger Fe-Mg-Lsgg. feste Lsgg. von Fe-Mg abgeschieden werden. (Monatshefte f. Chemie 35. 603—34. 8/7. [19/2.\*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Robert Kremann und Rudolf Maas, *Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung*. V. Mitteilung: *Die bei höherer Temperatur aus Sulfatbädern abgeschiedenen Nickel-Eisen-Legierungen*. (Vgl. vorst. Ref.; ferner besonders KREMANN, SUCHY, MAAS, Monatshefte f. Chemie 34. 1757; C. 1914. I. 1400.) Vf. untersuchten die *kathodische Abscheidung von Ni-Fe-Legierungen aus wässrigen  $NiSO_4$ - $FeSO_4$ -Lösungen* bei 75°, mit und ohne Zusatz von Kaliumoxalat, bzw. Citronensäure, sowie das Verhalten der Kathodenprodd. Das Kathodenmaterial beeinflußte nur die Form der Abscheidung, nicht die Zus. Die Konsistenz der Abscheidungen wird durch die höhere Temp. nicht wesentlich verbessert; die Schlammbildung scheint sich besonders bei Zusatz von Kaliumoxalat mit Erhöhung der Temp. zu verstärken. Mit höherem Ni-Gehalt, besonders bei Zusatz von Citronensäure, nimmt die Konsistenz der Legierungen zu. Bezüglich der Abhängigkeit der Zus. der Legierungen von der Zus. des Bades herrschen die gleichen Verhältnisse wie bei Zimmertemp., nur nimmt mit steigender Temp. der Ni-Gehalt der Legierung enorm zu. Die Härte ist größer als bei den bei Zimmertemp. abgeschiedenen Legierungen, obwohl der  $H_2$ -Gehalt geringer ist. Die Struktur zeigt häufiger zentrische Schichtungen, sowie Hohlräume als bei den bei gewöhnlicher Temp. hergestellten Legierungen; die Abscheidung erfolgt nach Ansicht der Vf. in wellenförmigen Schichten um Blasen von  $H_2$  herum. Das elektrolytisch abgeschiedene Nickeleisen zeigt elektromotorisch sofort beim Eintauchen ein abnorm edles Verhalten, besonders aus neutralen Bädern; das Potential steigt nach einiger Zeit zu dem Normalwert an. Nach Ansicht des Vf. wird die Passivität dadurch veranlaßt, daß sich in der Nähe der Abscheidung eine lokale Alkalität einstellt. (Monatshefte f. Chemie 35. 731—53. 8/7. [5/3.\*] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Otto Ruff und Walter Bormann, *Arbeiten im Gebiete hoher Temperaturen*. V.: *Mangan und Kohlenstoff*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3139. 46. 394; C. 1912. II. 2028. 1913. I. 1090.) Es wurde die Löslichkeit von C als solchen in den an C gesättigten *Mn-Schmelzen* (unter 30 mm Druck), die Zus. der aus einer

solchen Schmelze entweichenden Dämpfe und der *Kp. des reinen Mn* bestimmt. Die *Temperatur-Konzentrationsdiagramme* wurden zu einem einheitlichen Diagramm vereinigt. Die Verss. wurden in einem Kohlerohrstandsofen (s. Abb. im Original) in H-Atmosphäre ausgeführt. Temp. bis zu 1500° wurden mit einem Thermoelement, Temp. darüber hinaus mit einem Wannerpyrometer gemessen. Der *Kp. der C-Metallschmelzen* wurde im Graphittiegel, der *Kp. der reinen Metalle* im Zirkontiegel bestimmt. Die *Zus. des Dampfes* der an C gesättigten Metalle wurde durch *Unters. des Rückstandes* ermittelt. Beginn des Siedens der an C gesättigten Mn-Schmelze = 1526°, starkes Spritzen bei 1580° (30 mm Druck); der C-Gehalt beträgt 7,12%. Für reines Mn fanden die Vff.: Beginn des Siedens 1510° (30 mm Druck). Der Dampf (bei 1525°) enthielt 1,94% C. Im Rückstand hinterbleibt Graphit. Der C ist im Dampf als Carbide enthalten; die Mn-C-Schmelzen enthalten wahrscheinlich neben  $Mn_3C$  noch ein C-reicheres Carbide. Daß der *ungebundene C in Mn swl. ist*, ergibt sich aus dem Umstande, daß sich alle unters. Mn-Schmelzen, wenn hinreichend energisch abgeschreckt, in HCl ohne C-Ausscheidung auflösten. Die Tatsache, daß die Ggw. von verdampfendem Mn in den Graphitöfen die Graphitierung von amorphem C begünstigt, findet ihre Erklärung in einer intermediären B. von Mn-Carbid. Die geringe Siedepunktserhöhung, die durch Mn-Carbid veranlaßt wird, legt den Schluß nahe, daß der Partialdampfdruck dieser Carbide von demjenigen des Mn bei ähnlichen Temp. nicht beträchtlich abweichen kann. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 365—85. 15/9. [23/5.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. Kgl. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Otto Ruff und Walter Bormann, *Arbeiten im Gebiete hoher Temperaturen*. VI.: *Nickel und Kohlenstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird das *Temperaturkonzentrationsdiagramm* des Systems Ni-C angegeben. Temp. der eutektischen Erstarrung 1311° (C-Gehalt etwa 0,35%). Die *Löslichkeit von C in Ni* wurde durch Einschmelzen von Ni im Kohletiegel bei 1400—1432° u. darauffolgendes Abschrecken bestimmt; der C-Gehalt des Regulus betrug 2,3%. Beginnendes Sieden einer an C gesättigten Nickellösung bei 30 mm Druck = 2490°; C-Gehalt der Schmelze 6,3%.  $Kp_{30}$  des Ni = 2340°. C-Gehalt des Dampfes der Ni-Schmelze  $0,28 \pm 0,017\%$ . Eine Haltezeit konnte mit Sicherheit noch bei einem C-Gehalt von 0,5% festgestellt werden. Der C ist im Dampf wahrscheinlich in Form des Carbids enthalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 386—96. 15/9. [23/5.] Danzig.) SCHÖNFELD.

Otto Ruff und Walter Bormann, *Arbeiten im Gebiete hoher Temperaturen*. VII.: *Eisen und Kohlenstoff*. (Vgl. Metallurgie 8. 417 u. 456; C. 1911. II. 1417. 1418) Die von WITTORF und HANEMANN erhaltenen Linienzüge des *Temperaturkonzentrationsdiagramms* der Fe-C-Legierungen beruhen auf nicht ganz einwandfreien Verss. Löslichkeitsbest. von C in Fe ergaben eine vollkommene Übereinstimmung in bezug auf die Löslichkeitslinie B D H Y (vgl. l. c. u. Abb. im Original). Die Richtungsänderungen der Linie bei D und H verdanken ihre Entstehung nicht einem Zufall; mit deren Vorhandensein muß gerechnet werden; Zweifel sind nur bezüglich ihrer Deutung möglich. Beginn des Siedens des an C gesättigten Fe bei 36,3 mm. Druck = 2652°; der C-Gehalt dieser Schmelze beträgt 7,4%.  $Kp_{30}$  (beginnendes Sieden) von reinem Fe (schwedisches Hufnagleisen, ausgeführt im Zirkontiegel) ca. 2400°; ein richtiges Sieden ließ sich nicht feststellen. Der C-Gehalt des Dampfes der unter ca. 36 mm sd., an C gesättigten Eisenschmelze betrug  $0,92 \pm 0,04\%$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 397—409. 15/9. [23/5.]) SCHÖNFELD.

Otto Ruff und F. Keilig, *Arbeiten im Gebiete hoher Temperaturen*. VIII.: *Kobalt und Kohlenstoff*. Die Vff. verfolgten den Verlauf der Löslichkeitslinie für



Graphit bis zum Kp. der gesättigten Co-Schmelze, ermittelten den Kp. von reinem Co und die Zus. der von der sd. Co-C-Lsg. entwickelten Dämpfe; die Ergebnisse sind im Temperaturkonzentrationsdiagramm (vgl. im Original) eingetragen (vgl. BOECKER, Metallurgie 9. 296; C. 1912. II. 17). Zur Best. der Löslichkeit diente granuliertes Co mit 99,35% Co. Bis 2450° wurde die Schmelze im elektrischen Vakuumofen hergestellt. Oberhalb dieser Temp. wurde in H unter Atmosphärendruck gearbeitet. Der Gehalt an C war in allen Legierungen (von über 1500 bis 2739°) sehr klein und schwankte zwischen 0,1—0,3%. Gegen 2100° zeigt die Löslichkeitskurve eine auffällige Inflexion; sie liegt nahe an dem Punkte, wo die Schmelze die Zus. eines Trikobaltocarbids hat. Sie erinnert an die noch schärfer ausgesprochene Inflexion im Fe- und Ni-C-System (vgl. vorst. Ref.). Die Metall-C-Schmelzen enthalten im Falle dieser ausgesprochenen knickartigen Inflexion praktisch nur eine einzige Molekülart, und zwar das Carbide mit der Zus. der Schmelze bei der Inflexion. Ist die Inflexion weniger ausgesprochen, so ist die Möglichkeit dieser Schlußfolge geringer. Im vorliegenden Fall (Co-C) weist die Inflexion auf ein Carbide mit etwa 6% C hin. Die weitere Zunahme des C-Gehaltes jenseits der Inflexion wird wohl durch die B. eines C-reicheren Carbids veranlaßt. Die Bruchfläche der Reguli mit etwa 2,5% C war grau und feinkristallinisch. Mit Zunahme des C-Gehaltes wurde die Bruchfläche dunkler und poröser. Über 5% C war der Graphit im Metall mit bloßem Auge zu erkennen (vgl. Abb. im Original). Das in den Schmelzen vorhandene Trikobaltocarbide zerfällt beim Erkalten sehr rasch in Co und Graphit. Gegen 2400° (u. 30 mm Druck) beginnt ein leichtes Aufstoßen des an C gesättigten Co und gegen 2500° ein stoßweises Aufwallen der ganzen Schmelze. Die Vff. lassen die Löslichkeitslinie (30 mm) bei 2415° enden, bei Atmosphärendruck bei ca. 2700°. Kp.<sub>30</sub> von reinem Co wurde mit etwa 2375 ± 40° angenommen. Der Dampf der unter 30 mm sd. an C gesättigten Co-Lsg. enthielt 2,0 ± 0,6% C. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 410—23. 15/9. [24/5.])

SCHÖNFELD.

Adolf Heydweiller, *Einige physikalische Eigenschaften des Indiumtribromids in Wasser*. Es wurden das elektrische Leitvermögen, die Dichte, die spezifische Wärme, die Lichtbrechung und Dispersion, die Refraktion und die elektromagnetische Rotationspolarisation von *Indiumtribromide* in wss. Lsgg. von verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Vergleicht man die Äquivalentleitfähigkeiten mit denen anderer Bromide mit zwei- und dreiwertigen Kationen, so fallen die verhältnismäßig niedrigen Werte auf; nur CdBr<sub>2</sub> besitzt noch eine etwas kleinere Äquivalentleitfähigkeit als InBr<sub>3</sub>, die auf B. von Komplexionen zurückzuführen ist. Es liegt der Schluß nahe, daß Indium die Eigenschaft der Komplexionenbildung in den Halogenverb. mit dem Cd, wenn auch in geringerem Maße, teilt. Die beobachteten Werte der Refraktionsäquivalente im sichtbaren Licht, die sich nur wenig mit der Konzentration ändern, wurden auf lange Wellen reduziert. Aus dem so erhaltenen Mittelwerte wurde das Refraktionsäquivalent des Kations ermittelt. Dieser Wert würde das wahre Atomvolumen des Indiums darstellen. Aus vergleichenden Unterss. mit Cadmiumsalzen hat sich aber gezeigt, daß die Werte der Atomrefraktion durch die Komplexbildung etwas zu klein ausfallen. Durch Anwendung einer Korrektur wurde der Wert der Atomrefraktion des Indiums für lange Wellen ermittelt zu  $R_{\infty} = 6,61$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 103—7. 10/7. [9/6.] Physik. Inst. Rostock.)

JUNG.

G. Scagliarini und A. Guida, *Beitrag zum Studium des zweiwertigen Silbers*. Salze des zweiwertigen Silbers, z. B. das Salz Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das keinen Peroxydcharakter besitzt, u. das Salz Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · 4C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, sind von G. A. BARBIERI (vgl. Atti R. Accad.

dei Lincei, Roma [5] 15. I. 508; 16. II. 72; 22. I. 560; C. 1906. II. 412; 1907. II. 1224; 1912. II. 94) bereits dargestellt worden. Vf. haben versucht, ein einfaches, nicht komplexes Salz herzustellen, u. sich dazu des neutralen arsensauren Silbers, das in überschüssiger Arsensäure l. ist, bedient. Diese Lsg. nimmt bei der Elektrolyse an der Anode eine intensive braune Färbung an, und nach mehrstündigem Durchleiten des Stromes erhält man auf Zusatz von Kaliumarseniat eine amorphe, dunkelsepiabraune Fällung. Best. des Verhältnisses Ag zu aktivem O ergab einen

Wert, der sehr nahe an  $\frac{2\text{Ag}}{\text{akt. Sauerstoff}}$  lag. Daß nicht ein Gemisch von 1-wertigem mit 3-wertigem Silber vorlag, bewies, daß auch bei verschieden langer Dauer der Elektrolyse der Wert  $\frac{\text{Ag}}{\text{akt. Sauerstoff}}$  konstant blieb. Das Verhältnis  $\frac{\text{Ag}}{\text{As}}$  wurde

(in der noch feuchten Substanz) annähernd zu 3 Ag zu 2 As gefunden. Damit ergibt sich, daß es sich bei der Verb. um ein normales Salz des 1-wertigen Silbers mit Arsensäure von der Formel  $\text{Ag}_3(\text{AsO}_4)_2$ , oder viel wahrscheinlicher um den Molekularkomplex  $6\text{AgO} \cdot 4\text{H}_2\text{AsO}_4$  handelt, da auch das Silber, wie alle Metalle, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können, geringere Elektroaffinität und infolgedessen größere Tendenz, in komplexe Ionen einzutreten, besitzt.

Experimenteller Teil. Als Anodenraum diente eine Tonzelle, die gefüllt war mit der Lsg. von Silberarseniat in 65%ig. Arsensäure. Diese Tonzelle stand in einem Becherglas, gefüllt mit einer ca. 5%ig. wss. Salpetersäure. Diese  $\text{HNO}_3$  sollte eine event. befürchtete Reduktion der Arsensäure zu Arsenwasserstoff während der Elektrolyse verhindern. Die Strommenge betrug 2,5 Ampère bei 20 Volt Spannung, die Temp. unterhalb  $10^\circ$ . Nach wenigstens 3-stdg. Dauer der Elektrolyse wurde die dunkelbraun gefärbte Anodenfl. in ein Becherglas gegossen und unter Eiskühlung mit einer konz. Lsg. von Kaliumarseniat gefällt. Nach vielstdg. Stehen hatte sich der dunkel sepiabraune Nd. völlig abgesetzt, die überstehende Fl. war farblos geworden. Der mit Eiswasser wiederholt ausgewaschene Nd. wurde noch feucht analysiert. Zur Best. des Verhältnisses Ag : akt. O wurde eine Probe mit k. überschüssiger verd.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. von bekanntem Gehalt behandelt und der Überschuß mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lsg. zurücktitriert. In der Lsg. wurde dann das Ag als Chlorid gefällt u. gewogen. In einer anderen Probe wurde durch Behandeln mit verd.  $\text{HCl}$  unter  $\text{Cl}$ -Entw. das Ag als Chlorid gefällt u. im Filtrat die Arsensäure als  $\text{As}_2\text{S}_5$  nach der Methode von FR. NEHER bestimmt. Es ergab sich so das Verhältnis Ag : As. (Analysergebnisse s. Original.) Die Prüfung auf K in dem Nd. ergab selbst bei Anwendung beträchtlicher Mengen des Präparates nur ganz geringe Spuren, ein komplexes Salz mit Kalium ist also nicht entstanden. (Gazz. chim. ital. 44. I. 574—78. 18/5. Bologna. Allgem. Chem. Lab. der Univ.)

CZENSNY.

## Organische Chemie.

W. Marshall Watts, *Über die Spektren, welche der Kohlenstoff und einige seiner Verbindungen geben, und insbesondere das Swansche Spektrum.* Vf. gibt einleitend eine ausführliche Übersicht über die bisherigen Unterss. des Kohlenwasserstoffspektrums von SWAN und die von verschiedenen Forschern gemachten Verss. zu seiner Erklärung. Er beschreibt eigene Verss., bei denen das SWANSche Spektrum unter Bedingungen beobachtet wurde, welche die Ggw. von Sauerstoff, soweit es möglich war, ausschlossen. Die untersuchten KW-stoffe (Hexan, Heptan, Octan, Kohlenstofftetrachlorid u. Chlorbenzol), die durch Destillation über  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Quarzgefäßen gereinigt waren, befanden sich in einem Entladungsgefäß aus Flußspat, das in einem evakuierten Glasrohr enthalten war. Beim Durchgang des Funkens



durch die Fl. wurden die gleichen Resultate erhalten wie mit weniger gründlich gereinigten, nicht unter Sauerstoffabschluß behandelten Fl. *Heptan* gab ein intensives SWANSches Spektrum, in dem die Gruppen  $\gamma$  (9635 etc.),  $\delta$  (5165 etc.),  $\epsilon$  (4737 etc.) und  $f$  (4315 etc.) identifiziert werden konnten. Ebenso verhielten sich *Hexan*, *Octan*,  $CCl_4$  u. *Chlorbenzol* (bei den letzteren zwei Verb. sind die Beobachtungen schwieriger). Vf. erörtert die numerischen Beziehungen zwischen den Wellenlängen der Linien des SWANSchen Spektrums und stellt eine Formel auf, welche besser als die Formeln von DESLANDRES den Tatsachen entspricht. Was den Ursprung des SWANSchen Spektrums anbetrifft, so schließt sich Vf. der Anschauung von J. J. THOMSON an, wonach dieses Spektrum weder dem Kohlenoxyd, noch dem Kohlendioxyd zukommt, sondern auf das negativ geladene Kohlenstoffatom zurückzuführen ist. (Philos. Magazine [6] 28. 117—28. Juli.) BUGGE.

Heinrich Goldschmidt, *Das Gleichgewicht Wasserstoffion-Alkohol-Wasser*. In früheren Arbeiten war gezeigt worden, daß die katalytische Wrkg. starker SS. in A. auf die Esterbildung durch den Zusatz von W. gehemmt wird, u. es war zur Erklärung angenommen worden, daß das katalytisch wirkende Kation  $C_2H_5OH \cdot H^+$  sich mit W. umsetzt nach der Gleichung  $C_2H_5OH \cdot H^+ + H_2O = H_2O \cdot H^+ + C_2H_5OH$ . Aus der Abnahme der Rk.-Geschwindigkeit war auch die Konstante dieses Gleichgewichts berechnet worden. Die Rechnung ist jedoch unrichtig, weil sich später herausstellte, daß auch die ungespaltene Säuremolekel katalytisch wirksam ist. Zur Neubest. dieser Gleichgewichtskonstanten hat der Vf. daher einen neuen Weg eingeschlagen, nämlich die Bestimmung des *Grenzleitvermögens* der S. in reinem A. und in Lsgg., die einen konstanten W.-Gehalt  $n$  besitzen. Bezeichnet man nämlich die Beweglichkeit des Anions mit  $v$ , die des Alkohol- $H^+$ -Ions mit  $u$  und die des W.- $H^+$ -Ions mit  $u'$ , ferner die Gleichgewichtskonstante obiger Rk. mit  $r$ , so gilt für das Grenzleitvermögen der rein alkoholischen Lsg. die Gleichung  $\lambda_0 = u + v$ , für einen W.-Gehalt von  $n$  Mol/Liter die Gleichung:

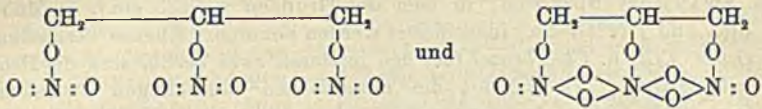
$$\lambda_n = \frac{r}{r+n} u + \frac{n}{r+n} u' + v.$$

Aus drei solchen Gleichungen kann man dann  $r$  und die Größe  $u - u'$  berechnen, und zwar ergab sich für HCl als Elektrolyt  $u - u' = 43$  und  $r = 0,058$ .

Diese Zahlen wurden durch die entsprechende Unters. der Leitfähigkeiten anderer SS. in reinem A. und in A.-W.-Gemischen gut bestätigt. Die Beweglichkeit des Anions konnte auch aus dem Grenzleitvermögen der Na-Salze ermittelt werden, und man konnte dazu übergehen, bei schwachen SS. die Dissoziationskonstante und ihre Beeinflussung durch den W.-Zusatz zu bestimmen. Hierbei ergab sich, daß die Dissoziationskonstante etwa proportional mit dem W.-Gehalt ansteigt. Die Unters. erstreckte sich auf die SS. *Sulfosalicylsäure*, *Pikrinsäure*, *Trichloressigsäure*, *Trinitrobenzoesäure*, *Trichlorbuttersäure*, *Dichloressigsäure*, *Salicylsäure*. Auch die katalytische Wirksamkeit dieser Säuren ließ sich durch die aus den Leitfähigkeiten neubestimmten Konstanten rechnerisch gut darstellen. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 473—78. 1/8. [23/5.\*] Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Leipzig-Kristiania.) SACKUR.

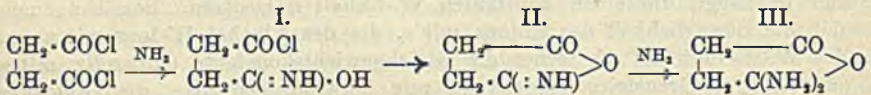
Harold Hibbert, *Beiträge zur Kenntnis des Nitroglycerins*. III. Mitteilung. *Über die Natur der Isomerie bei Nitroglycerin und die Empfindlichkeit des gefrorenen Produkts gegen Stoß*. (I. u. II. Mitteilung vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 9. 83. 126; C. 1914. I. 2094.) Vf. vergleicht die bei den früher beschriebenen Isomeren des *Nitroglycerins* beobachteten Erscheinungen mit anderen in der chemischen Literatur beschriebenen Umwandlungserscheinungen u. gelangt zu der Ansicht, daß zwischen dem festen labilen u. dem festen stabilen Nitroglycerin eine

chemische Isomerie vorhanden sein dürfte. Eine solche wäre im Sinne der beiden folgenden Formeln denkbar:



Beide Isomere können auch in flüssigem Zustande ihre Struktur behalten. Das frisch hergestellte Nitroglycerin wird meist aus einem Gemenge viel fl. labilen u. wenig fl. stabilen Isomeren bestehen. Zur Erklärung der früher mitgeteilten Beobachtungen, insbesondere auch zur Erklärung der Empfindlichkeit des gefrorenen Dynamits gegen Stoß, entwickelt Vf. eine Reihe von Vorstellungen, bezügl. deren auf das Original verwiesen werden muß. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 9. 305—7. 15/8. 321—22. 1/9. E. I. DU PONT DE NEMOURS POWDER CO. Wilmington, Delaware.) PRAGER.

George Francis Morrell, *Studien in der Bernsteinsäurereihe*. Teil I. *Die Chloride der Bernsteinsäure- und Methylbernsteinsäure und ihre Konstitution*. Bernsteinsäurechlorid, und ähnlich Methylbernsteinsäurechlorid, gibt mit Anilin nur das symm. Anilid; mit  $\text{NH}_3$  entsteht aber nur 5%, mit Methylamin nur 25% der symm. Verb., während der größere Teil in die asymm. Verb. verwandelt wird. Zur Erklärung dieser Erscheinungen ist es unnötig, die Chloride als Dichlorlactone aufzufassen, da dieselbe auch durch das Schema:



gegeben werden kann. Der Unterschied im Verhalten der Basen wird darauf beruhen, daß nur eine hinreichend starke Base aus I. HCl unter Ringschluß (II.) abspaltet u. damit zur B. des asymm. Amids (III.) Veranlassung gibt. In einigen Fällen wurden Anzeichen für die Existenz von Verb. des Typus II. gefunden. — *Bernsteinsäurechlorid*, aus der S. u.  $\text{PCl}_5$ , Tafeln, F. 20°, Kp.<sub>18</sub> 87—88°, l. in Bzl., unl. in PAe. — *Methylbernsteinsäurechlorid*, aus 1 Mol. Methylbernsteinsäure und 2 Mol.  $\text{PCl}_5$ , farblose Fl., Kp.<sub>11</sub> 83—84°, l. in Bzl., PAe. — *Bernsteinsäureanilid*, aus 4 Mol. Anilin und Bernsteinsäurechlorid in k. Bzl., Nadeln aus A., F. 230°. — *Methylbernsteinsäureanilid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Anilin und dem Säurechlorid in Bzl., Nadeln aus A., F. 200°. — Beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine Lsg. von Bernsteinsäurechlorid entsteht neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nur das sehr zerfließliche *asymm. Bernsteinsäureamid* (III.) von AUGER; beim Eintropfen des Chlorids in konz., wss.  $\text{NH}_3$  entsteht außerdem etwa 5% des *symm. Bernsteinsäureamids*, F. 260°. — Beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine Lsg. von Methylbernsteinsäurechlorid in Bzl. erhält man einen hygroskopischen Nd., der bis auf das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in A. l. ist; aus der alkoh. Lsg. fällt Ä. etwas *Methylbernsteinsäureamid*, Nadeln aus W., F. 225°, während in der Lsg. eine sll. Verb.  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  bleibt, die wahrscheinlich ein unsymm. Imid vom Typus II. ist, an deren Stelle beim Arbeiten mit überschüssigem, konz., wss.  $\text{NH}_3$  das auch durch Ä. fällbare, ölige und zerfließliche *asymm. Methylbernsteinsäureamid* entsteht. — Läßt man Bernsteinsäurechlorid in konz., wss. Methylamin eintropfen und die Mischung im Vakuum eindunsten, so kann man den Rückstand etwa 25% *symm. Bernsteinsäuredimethylamid* durch sd. Bzl. entziehen; aus der alkoh. Lsg. des gebliebenen Rückstandes krystallisiert Methylaminhydrochlorid und nach Zusatz von Essigester *asymm. Bernsteinsäuredimethylamid*, zerfließliche Schuppen, beginnt bei ca. 120° zu schm., ist aber bei 200° noch nicht völlig geschm., unl. in

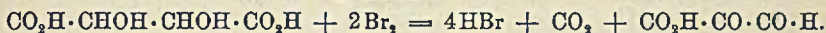


Bzl.; in der Mutterlauge bleibt *Verb.*  $C_6H_7O_2N$  (vgl. II.), weiße Nadeln aus Essigester, F. 105—107°, ll. in W., A. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1733—39. Juli. London. The Sir JOHN CASS Techn. Inst. Chem. Abt.) FRANZ.

R. Ciusa und A. Piergallini, *Oxydationen mit Brom unter der Einwirkung des Lichtes.* Diese Rk. haben bereits CIAMICIAN und SILBER (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 716; C. 1911. II. 666), sowie CIUSA und MILANI (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 682; C. 1914. I. 957) zur Umwandlung von Dimethylglykol in Diacetyl angewendet. Vff. haben die Rk. auch auf andere hydroxylhaltige Körper ausgedehnt. Im Dunkeln übt das Brom keine oder nur eine ganz geringe Wrkg. aus. Das Halogen kam in wss. Lsg. zur Anwendung. Gleichzeitig wurde ein Parallelvers. angestellt, indem eine gleiche Flasche, die dieselbe Menge der Reaktionslg. enthielt, mit schwarzem Karton bedeckt, dem Licht ausgesetzt wurde. Die Experimente fanden in den Monaten Juni und Juli statt.

*Milchsäure.* 9 g, in 640 ccm 2,5%ig. Bromwasser gel., wurden einen Tag dem Lichte ausgesetzt. Das von noch anwesendem Brom gelblich gefärbte Reaktionsprod. enthielt *Brenztraubensäure*, die als *Phenylhydrazon*,  $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ , Krystalle aus A., F. 182—183°, isoliert wurde. Quantitative Verss. ergaben, daß nach 24 Stdn. 23,0, nach 48 Stdn. 34,56% der Milchsäure oxydiert worden waren. Der im Dunkeln angestellte Parallelvers. ergab nach 30-stdg. Aussetzen ein Reaktionsgemisch, das mit Phenylhydrazin keinen Nd. lieferte.

*Weinsäure.* 24 g wurden mit 1950 ccm Bromwasser dem Lichte 5 Stdn. ausgesetzt, wobei eine Gasentw. auftrat. Die Reaktionsflüssigkeit enthielt *Formylglyoxyssäure*, die als *Diphenylhydrazon*,  $CO_2H \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)H$ , vom F. 209° isoliert wurde, dabei entstand als Nebenprod., intermediär offenbar durch die Einw. des Natriumacetats, das Natriumsalz des Diphenylhydrazons der Formylbrenztraubensäure. Der Dunkelvers. ergab auch hier eine Reaktionsflüssigkeit, die mit Phenylhydrazin keinen Nd. lieferte. Die Oxydation durch Bromwasser spielt sich also nach der Gleichung ab:



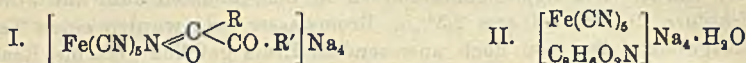
*Mandelsäure* liefert bei der Oxydation mit Bromwasser am Licht  $CO_2$ , Benzaldehyd, sowie ziemlich viel Benzoesäure und *Phenylglyoxyssäure* (*Phenylhydrazon*,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ , Krystalle aus A., F. 176°), bei der Oxydation im Dunkeln werden nur sehr wenig Benzoesäure, viel Benzaldehyd u. weniger Phenylglyoxyssäure gebildet, als im Licht.

*Glycerin* wird im Licht zu Glycerose oxydiert (Osazon,  $C_{15}H_{18}ON_4$ , Krystalle aus Lg. + Bzl., F. 134°), die im Dunkeln erhaltene Reaktionsflüssigkeit gab mit Phenylhydrazin keinen Nd. — *Mannit* lieferte sowohl im Licht wie im Dunkeln Mannose (Osazon,  $C_{18}H_{22}O_4N_4$ , Krystalle aus A., F. 205—206°), doch war die Ausbeute im Licht erheblich viel größer.

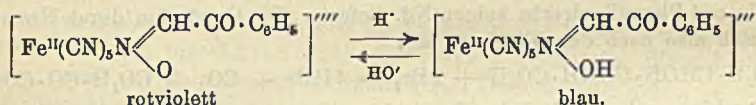
*Citronensäure* wird nach CLOTEZ (vgl. Jahresberichte 1861. 370) von Br im Licht nicht angegriffen, dagegen liefert die Einw. von Cl Perchloraceton. Vff. fanden, daß auch die Einw. von Br analog verläuft. Wird das Gemisch von Citronensäure mit Bromwasser von einem Sonnenstrahl getroffen, so trübt es sich augenblicklich unter B. eines weißen, krystallinischen Nd. Die Verb. ist *Pentabromaceton*,  $CH_3OBr_5$ , Krystalle aus A., F. 75°. Im Dunkeln beginnen sich erst nach sehr langem Stehen (2 Monate ca.) die ersten Krystalle von Pentabromaceton abzuscheiden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 821—25. 17/5. Bologna. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZESZNY.

Livio Cambi, *Über die Reaktion des Nitroprussids mit einigen Ketonen.* II. Mitteilung. (I. Mitt. s. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 376; C. 1913.

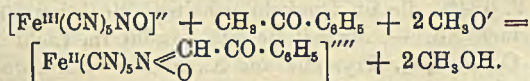
I. 1756.) Mit Nitroprussiat bilden einige Ketone gefärbte Komplexe, welche leicht unter B. des entsprechenden Isonitrosoketons spalten (s. Mitteilung I., l. c.). Zur Best. der Natur der dabei entstehenden Prodd. hat Vf. die Rk. in absol. methylalkoh. Lsg. unter Zufügung von Natriumalkoholat (-methylat oder -äthylat) angestellt, da einerseits das Nitroprussiat mit Natriumalkoholat in der Kälte nicht reagiert, andererseits das entstandene Nitritocyanid in diesem Lösungsmittel unl. ist. Auch begünstigt bekanntlich die Anwesenheit von Alkoholat derartige Kondensationsrkk. Eine Farbänderung wird bei Ausführung der Rk. unter diesen Bedingungen nicht beobachtet, ein Beweis dafür, daß auch unter diesen Bedingungen die Rk. normal verläuft. In den drei untersuchten Fällen, mit *Acetophenon*, *Acetobromphenon*,  $C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_3$ , und *Acetylaceton* schied sich ein Salz ab, das ganz dieselben Eigenschaften wie das aus der wss. Lsg. gewonnene zeigte. Seine Zus. entspricht dem Schema I. Es ist ein Ferrocyanid, welches auf jede  $Fe(CN)_5$ -Gruppe



ein Molekül oder ein Radikal des Isonitrosoketons enthält. Im Falle der beiden Acetophenone werden diese Salze leicht durch einfache Einw. des W. in das Natriumsalz des Isonitrosoketons u. in das Ferroaquopentacyanid von K. A. HOFFMANN  $[Fe(CN)_5 H_2O] Na_3$  gespalten. Unter günstigen Bedingungen kann diese Rk. sogar quantitativ werden. Daß die Färbung verschieden ausfällt, je nachdem sich die Rk. in alkal. oder schwach saurer Lsg. abspielt, deutet darauf hin, daß in beiden Fällen auch verschiedene Prodd. entstehen. Im Falle des Acetophenons hat Vf. auch das durch Einw. von verd. S. auf das aus Nitroprussiat direkt erhaltene Prod. entstehende Salz isoliert, es entspricht der Formel  $[Fe(CN)_5 C_6H_4 O_2 N] Na_3$ . Man hat also eine Umwandlung nach dem folgenden Schema:



Das durch direkte Kondensation entstandene Prod. gehört also in die Reihe der Ferrocyanide, welche in dem komplexen Ion an Stelle der CH-Gruppen ein davon verschiedenes Anion enthalten, das saure Salz dagegen zur Gruppe der Ferrocyanide, welche an Stelle des CN-Radikals ein sogenanntes neutrales Molekül enthalten. Die gesamte Rk. kann man durch das Schema ausdrücken:



**Experimenteller Teil.** Zur Verwendung kam Nitroprussidnatrium, das durch Erwärmen auf 115° etwa der Hälfte seines Wassergehalts beraubt war. (Weiteres Entwässern erschien gefährlich, da dann merkbare Zers. eintrat.) Bei Acetophenon und Acetobromphenon wurde zum Vergleich mit früheren Verss. außerdem auch bei 100° getrocknetes Salz verwendet, was aber dieselben Resultate ergab. Das *Acetobromphenon* wurde nach den Angaben von SCHWEITZER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 550) aus Acetylchlorid und Brombenzol hergestellt u. schmolz, aus A. gereinigt, bei 54° (SCHWEITZER, F. 52°).

*Acetophenon:* Einer Lsg. von Nitroprussiat und Acetophenon in absol. Methylalkohol wurde bei 0° eine methyl- oder äthylalkoh. Lsg. von Natriumalkoholat zugefügt. Die alsbald eintretende Fällung eines dunkelroten Nd. ist nach 2–3-stdg. Stehen bei 0° beendet. Der Nd. hat die Zus. II. Das W. ist schwierig zu ent-



fernen, da sich die Verb. beim Erwärmen und sogar im Exsiccator bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temp. zers. Das Salz ist ein zerfließliches, lebhaft rotes Pulver, ll. in W., die Lsg. ist intensiv rotviolett, l. in wasserhaltigem Methylalkohol (selbst mit wenigen % W.), unl. in absol. Methyl- und Äthylalkohol. Die wss. Lsgg. geben mit Ferrisalzen einen dunkelblauen, mit Ferrosalzen einen violetten, mit Cu-Salzen einen ebenfalls violetten Nd. — Cu-Salz,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]_2\text{Cu}_2$ . — Die wss.-alkoh. Lsgg. des Na-Salzes nehmen langsam eine dunkelgelbe Farbe an, wobei Zers. in Ferroaquopentacyanid,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{K}_2\text{O}$  und Na-Salz des Isonitrosoacetophenons (Nitrosoketon, F. 126°) eintritt. Eine analoge Spaltung  $[\text{in } \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaON} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$  erleidet das violette Salz auch bei längerem Aufbewahren unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit, wobei es sich in eine gelblich-grüne, schmierige M. umwandelt, die beim Aufnehmen mit essigsäurem W. eine dunkelgelbe Lsg. und einen Rückstand von Isonitrosoketon liefert. Die wss. Lsg. verliert ihre violette Färbung auch bei langem Stehen nicht vollständig, man muß also ein Gleichgewicht zwischen dem komplexen Ion des unzersetzten Salzes und seinen Zers.-Prodd. annehmen. Dasselbe Gleichgewicht kann natürlich auch von der anderen Seite erreicht werden, da auch eine Mischung der (dunkelgelben) Lsg. des Pentacyanids mit derjenigen des Na-Salzes des Isonitrosoacetons nach einiger Zeit mehr oder weniger intensiv die charakteristische violette Färbung des komplexen Ions annimmt. — Saures Salz,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]\text{Na}_3$ , durch Zufügen der berechneten Menge methylalkoh. Schwefelsäure oder Essigsäure bei 0° zu einer ca. 10%ig. methylalkoh. Lsg. des neutralen Salzes u. Fällen der filtrierten Mischung mit Ä., violettes Pulver, ll. in W. mit blauer Farbe, gereinigt durch Lösen in 90%ig. Methylalkohol und Fällen mit Ä., zerfließlich, unl. in absol. Methylalkohol, hat Ferrocyanidcharakter, macht aus KJ-Lsg. kein J frei. Zers. sich langsam (in analoger Weise wie das neutrale Salz) an feuchter Luft unter Gelbgrünfärbung.

*Acetobromphenon* [sein Isonitrosoderivat ist in W. (besonders in angesäuertem) viel weniger l. als das entsprechende Acetophenonderivat] verhält sich bei der Rk. mit Nitroprussidnatrium ganz wie Acetophenon. Isoliert wurde das bei der Zers. des komplexen Rk.-Prod. entstehende *Isonitrosobromacetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}$ , Krystalle, F. 162—164°, unter Zers., l. in A., wl. in Ä., wl. in W.

*Acetylaceton*. Die Rk. wurde in der oben beschriebenen Weise unter Verwendung von Na-Alkoholat angestellt. Das dunkelrote Rk.-Prod.,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}]\text{Na}_4$ , ist schmierig u. scheidet sich nur schwierig ab. Es ist zerfließlich, ll. in W. mit roter Farbe, die auf Zusatz von schwachen Säuren in Rotviolett umschlägt, gibt mit Ferrisalzen eine Blaugrünfärbung, mit Ferrosalzen und mit Cu-Salzen einen dunkelroten Nd. Die neutrale Lsg. ist ziemlich haltbar, die alkal. Lsg. dagegen wird rasch zers., wobei auch das intermediär entstehende Isonitrosoacetylaceton in Isonitrosoacetone u. Essigsäure zerlegt wird. Zum Schluß bemerkt Vf., daß wahrscheinlich alle Verb., welche Isonitrosoderivate zu liefern imstande sind, derartige Farbrkk. mit Nitroprussidnatrium geben werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 812—20. 17/5. Mailand. Elektrochem. Lab. des Inst. der techn. Hochschule.)

CZENSNY.

Clarence Smith, *Die Existenz von racemischen Verbindungen im flüssigen Zustande*. Teil II. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 489; C. 1913. I. 2123.) Auch bei assoziierten Stoffen müßte die d,l-Form, falls sie ein fl. Racemat wäre, einen erheblich anderen *k*-Wert haben als die aktiven Formen. Von den vermutlich assoziierten HO-Verb. erwiesen sich aber  $\beta$ -Phenyläthylmethylcarbinol, Methylhexylcarbinol, Phenyläthylcarbinol u.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäuremethylester durch die Unabhängigkeit von *k* von der Temp. im Intervall von 0—90° als unassoziiert; gleichzeitig folgt aber die Nichtexistenz eines Racemats aus der Übereinstimmung

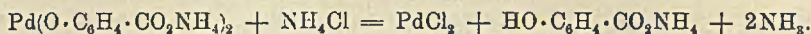
der  $k$ -Werte der aktiven und inaktiven Formen, was auch durch gleiche DD. bei gleichen Temp. bestätigt wird. Die Anwendung von LONGINESCUS empirischer Formel ergibt ebenfalls das Fehlen von Assoziation. Dagegen ist Butan- $\beta$ -ol assoziiert, doch haben die  $d$ - und die  $d,l$ -Form dieselben Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie, die sich mit der Temp. auch gleichmäßig ändern, so daß auch hier keine Racemverb. existiert.  $d,l$ -Phenyläthylmethylcarbinol erhält man bei der Reduktion von Styrylmethylketon mit H in Ggw. von Palladchlorid und Gummi arabicum zu  $\beta$ -Phenyläthylmethylketon, das mit A. und Na weiter reduziert wird,  $Kp_{706}$  239,5°,  $D_{14}$  = 0,9934 (1—0,000 8065  $t$ ), capillare Steighöhe:  $h_c$  = 3,075 (1—0,001 812  $t$ ). —  $d$ - $\beta$ -Phenyläthylmethylcarbinol,  $D_{14}$  = 0,9934 (1—0,000 8065  $t$ ),  $h_c$  = 3,053 (1—0,001 666  $t$ ). —  $l,\beta$ -Phenyläthylmethylcarbinol,  $D_{14}$  = 0,9939 (1—0,000 796  $t$ ),  $h_c$  = 3,0705 (1—0,001 788  $t$ ). —  $d,l$ -Methylhexylcarbinol,  $D_{14}$  = 0,8393 (1—0,000 9697  $t$ ),  $h_c$  = 2,666 (1—0,002 306  $t$ ). —  $d$ -Methylhexylcarbinol,  $D_{14}$  = 0,8377 (1—0,000 9596  $t$ ),  $h_c$  = 2,655 (1—0,002 231  $t$ ). —  $l$ -Methylhexylcarbinol,  $D_{14}$  = 0,8393 (1—0,000 9697  $t$ ),  $h_c$  = 2,640 (1—0,002 151  $t$ ). —  $d,l$ -Phenyläthylcarbinol,  $Kp_{40}$  128—128,4°,  $D_{14}$  = 1,0136 (1—0,000 8327  $t$ ),  $h_c$  = 2,872 (1—0,001 910  $t$ ). —  $l$ -Phenyläthylcarbinol,  $[\alpha]_D^{17}$  = -27,07°,  $D_{14}$  = 1,0129 (1—0,000 831  $t$ ),  $h_c$  = 2,849 (1—0,001 863  $t$ ). —  $d,l$ - $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäuremethyl-ester,  $Kp_{17-18}$  158—161°,  $D_{14}$  = 1,1547 (1—0,000 7807  $t$ ),  $h_c$  = 2,882 (1—0,001 735  $t$ ). —  $d$ - $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäuremethylester,  $[\alpha]_D$  = +14,1° ( $c$  = 4,717 in A.),  $D_{14}$  = 1,1557 (1—0,000 7724  $t$ ),  $h_c$  = 2,905 (1—0,001 777  $t$ ). —  $d,l$ -Butan- $\beta$ -ol,  $Kp.$  98°,  $D_{14}$  0,8127,  $D_{544}$  0,7777,  $D_{771}$  0,7554. —  $d$ -Butan- $\beta$ -ol,  $D_{127}$  0,8129. — Die Konstanten der molekularen Oberflächenenergie sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1703—10. Juli. East London College.) FRANZ.

Giacomo Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen*. XIX. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 859—67. 6/6. — C. 1914. II. 771.) CZENSNY.

G. A. Barbieri, *Palladosalicylate*. Bereits 1855 sind von PIRIA (vgl. Annalen der Chemie u. Pharmacie 93. 262) Kupfersalicylate von der Formel z. B.  $Cu_2C_6H_4O_9 \cdot K_2C_7H_4O_9 \cdot 4H_2O$  durch Einw. von Salicylsäure auf Kupfertartrat in Ggw. von KOH dargestellt worden, deren Konstitution dann später (vgl. WOLFF, Bull. Chim. de sucrerie et distillerie 18. 1025 und LEY u. ERLER, Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 404) als Salze einer Cuprisalicylsäure der Formel  $Cu \left\langle \begin{array}{l} O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \end{array} \right\rangle$  erkannt worden ist. Analog wie das Kupfer verhält sich auch das Palladium. So erhält man z. B. durch Einw. von Kaliumchloropalladit auf Kaliumsalicylat in Ggw. von  $K_2CO_3$  die Verb.  $Pd(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2K)_2 \cdot 3H_2O$ , die sich von der entsprechenden Kupferverb. nur durch einen Mindergehalt von 1 Mol. W. unterscheidet. Eine analoge Zus. weist das Na-Salz auf, das ebenfalls mit 3 Mol. W. krystallisiert. Durch Zufügen von Ca-, Ba- u. Ag-Salzen zu den Lsgg. dieser Alkalisalze werden die entsprechenden Palladosalicylate des Ca, Ba und Ag als krystallinische Ndd. erhalten. Diese doppelten Umsetzungen beweisen, daß das Palladium in allen diesen Salzen einen Teil des Anions ausmacht. Auch die freie Palladosalicylsäure,  $Pd(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2 \cdot 2H_2O$ , wurde durch Ansäuern der Lsg. eines Alkalisalzes mit Essigsäure als Nd. erhalten. Im Gegensatz dazu ist die freie Cuprisalicylsäure nicht beständig, die Salze werden durch Essigsäure zers. Der Komplex mit Palladium ist also stabiler als der mit Kupfer. Das Ammoniumsalz,  $Pd(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2NH_4)_2 \cdot 2H_2O$ , wurde durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Ammoniumsulfat in der Kälte erhalten. Wendet man statt des  $(NH_4)SO_4NH_4Cl$  an und arbeitet in der Wärme, so erhält man statt des erwarteten Ammoniumsalzes eine in violetten Nadeln krystallisierende Verb., das VAUQUELINSche Salz, das Chloropalladit des Palladotetramins,  $Pd(NH_4)_4 \cdot$



$\text{PdCl}_4$ , welches bei weiterem Erwärmen in ein orangegelbes krystallinisches Pulver, Palladosaminchlorid,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , übergeht. Das primär entstehende Ammonium-palladosalicylat verhält sich nämlich dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gegenüber wie ein Palladiumphenolat, und es findet die folgende Rk. statt:



Das so entstehende Ammoniak regiert seinerseits wieder sofort mit dem  $\text{PdCl}_2$  unter B. des VAUQUELINSchen Salzes, das in der Wärme weiter in 2 Moleküle Palladosaminchlorid zerfällt.

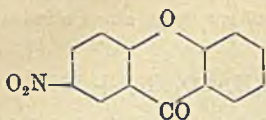
Experimenteller Teil. *Kaliumpalladosalicylat*,  $\text{Pd}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{K})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . B. Man kocht 5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 5 g Salicylsäure mit 20 ccm W. und fügt tropfenweise eine Lsg. von 3 g Kaliumchloropalladit in 15 ccm W. zu. Schwach gelbe, mkr. Nadeln, wl. in W. in der Kälte, leichter l. in der Wärme, Kaliumsalze vermindern die Löslichkeit. Die Lsgg. werden in der Kälte langsam braun, in der Wärme bräunen sie sich rasch unter Abscheidung von metallischem Pd oder eines schwarzen, basischen Salicylats. Zur Best. des Pd wird die Substanz erst im HCl, dann im  $\text{H}_2$ -Strom erhitzt, der Rückstand mit W. ausgewaschen und von neuem im  $\text{H}_2$ -Strom erhitzt. — *Natriumpalladosalicylat*,  $\text{Pd}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{Na})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sehr ähnlich dem Kaliumsalz aber leichter l. in W. — *Calciumpalladosalicylat*,  $\text{Pd}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , gelber, krystallinischer Nd. — *Bariumpalladosalicylat*,  $\text{Pd}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gelber, krystallinischer Nd. — *Silberpalladosalicylat*,  $\text{Pd}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{Ag})_2$ , gelber Nd., fast unl. in W. — *Palladosalicylsäure*,  $\text{Pd}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , weißlicher Nd., wl. in W., l. in A. u. in Lsgg. der Alkalicarbonate unter Orangerotfärbung; wird im Gegensatz zu den Salzen am Licht gebräunt. — *Ammoniumpalladosalicylat*,  $\text{Pd}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hellgelber, krystallinischer Nd., wird von konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. in das VAUQUELINSche Salz übergeführt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 880—85. 6/6. Ferrara. Allg. Chem. Lab. d. Univ.)

CZENSNY.

Attilio Purgotti, *Über Aryldi-m-nitrosalicylsäuren, Arylmono-m-nitrosalicylsäuren und m-Nitroxanthon und seine Derivate*. Aryldi-m-nitrosalicylsäuren,  $(\text{HO}_2\text{C})^1\text{C}_6\text{H}_3(\text{OAr})^2(\text{NO}_2)^{3,5}$ , entstehen beim Erhitzen des Natriumsalzes der 3,5-Dinitro-2-chlorbenzoesäure mit Natriumphenolaten auf Temperaturen bis  $140^\circ$ . Es wurden die folgenden Verbb. dargestellt: *Phenyldi-m-nitrosalicylsäure*,  $(\text{HO}_2\text{C})^1\text{C}_6\text{H}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)^2(\text{NO}_2)^{3,5}$ . Hellgelbe Krystalle aus Bzl.; F.  $148^\circ$ ; sl. in A., Essigester; zl. in W., Bzl. Der *Äthylester* schm. bei  $98^\circ$ . — *o-Kresyldi-m-nitrosalicylsäure*, Hellgelbe Krystalle; F.  $130^\circ$ ; ll. in A., Ä.; zl. in Bzl. Der *Äthylester* schm. bei  $88^\circ$ . — *m-Kresyldi-m-nitrosalicylsäure*. Gelbliche Nadeln; sl. in A., Ä.; F.  $164^\circ$ . — *p-Kresyldi-m-nitrosalicylsäure*, F.  $157,5^\circ$ . — *Sulfophenyldi-m-nitrosalicylsäure*,  $(\text{HO}_2\text{C})^1\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)^{3,5}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H})^2$ , entsteht beim Erhitzen von Phenyldi-m-nitrosalicylsäure mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf ca.  $150^\circ$ . Blättchen; F. oberhalb  $350^\circ$  (Zers.); l. in sd. Eg.

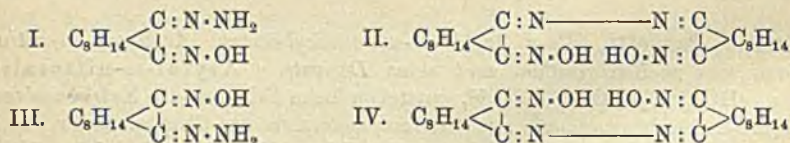
Arylmono-m-nitrosalicylsäuren,  $(\text{HO}_2\text{C})^1\text{C}_6\text{H}_3(\text{OAr})^2(\text{NO}_2)^5$ , entstehen aus 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure und Phenolen analog den dinitrierten Säuren; die Rk. bedarf indessen der Ggw. von Kupferpulver als Katalysator und des Erhitzens auf ca.  $170^\circ$ . Dargestellt wurden die folgenden Verbb.: *Phenyl-m-nitrosalicylsäure*,  $(\text{HO}_2\text{C})^1\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)^2(\text{NO}_2)^5$ . Weiße Nadeln; F.  $163^\circ$ ; sl. in A., Ä., Chlf. — *o-Kresyl-m-nitrosalicylsäure*. Weiße Blättchen; F.  $187$ — $188^\circ$ ; sl. in A., Ä., Chlf. — *m-Kresyl-m-nitrosalicylsäure*, F.  $172^\circ$ . — *p-Kresyl-m-nitrosalicylsäure*, F.  $165^\circ$ . — *Thymyl-m-nitrosalicylsäure*. Weiße Blättchen; F.  $177^\circ$ ; sl. in A. — *Resorcin-m-nitrosalicylsäure*,  $(\text{HO}_2\text{C})^1\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^5(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})^2$ . Gelbliche Krystalle; F.  $212^\circ$ ; zl. in A.; wl. in Ä.

*m*-Nitroxanthon (s. nebenstehende Formel) entsteht beim Erhitzen von 1 Teil Phenyl-*m*-nitrosalicylsäure mit 10 Tld. konz.  $H_2SO_4$  in sd. Wasserbade. Grauweißes Krystallpulver, fast unl. in den gewöhnlichen Solvenzien; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. Von Schwefelammonium wird es zum entspr. *m*-Aminoxanthon,  $C_{18}H_{10}O_2N$ , reduziert. Dieses krystallisiert aus A. in citronengelben Blättchen vom F.  $205^\circ$ ; zl. in h. A.; wl. in Ä., Bzl. Sein *N*-Acetylderivat,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{18}H_7O_2$ , bildet weiße Nadeln, F.  $178^\circ$ ; zl. in Essigester. Aus dem *m*-Aminoxanthon läßt sich durch Diazotieren und Verkoehen der Diazoverb. das bereits bekannte *m*-Oxyxanthon vom F.  $231^\circ$  erhalten. Die Diazoverb. aus *m*-Aminoxanthon läßt sich mit Phenolen in bekannter Weise zu Azokörpern verknüpfen. (Gazz. chim. ital. 44. I. 641—46. 18/6. Portici. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.)



PRAGER.

Martin Onslow Forster und Ernst Kunz, *Studien in der Camphanreihe*. Teil XXXV. *Isomere Hydrazoxime des Campherchinons und einige Derivate des Aminocamphers*. (Teil XXXIV: Journ. Chem. Soc. London 103. 662; C. 1913. II. 261.) Von den acht möglichen Campherchinonhydrazoximen konnten nur zwei strukturisomere erhalten werden; da beide aus anti-Oximen gewonnen wurden und nicht in stabilere Formen umgelagert werden können, haben sie vielleicht beide die amphi-Konfiguration. Ebenso wurden nur die beiden entsprechenden Oximsemicarbazone erhalten. Die Beobachtung, daß Benzolsulfoaminocampher durch wss. Alkali in Campherchinon,  $NH_3$  und Benzolsulfonsäure zerlegt wird, ließ sich für die Gewinnung des Epihydrazons u. Epiphenylhydrazons des Campherchinons nicht ausnutzen, da die Hydrazinderivate alkalibeständig sind. Als Campherchinonmonohydrazon zwecks Darst. des Dihydrazons mit Hydrazinhydrat auf  $150^\circ$  erhitzt wurde, entstand *Campherhydrazon*.



Experimentelles. *Campherchinonhydrazoxim*,  $C_{10}H_{17}ON_3$  (I.), aus 10 g  $\beta$ -Isonitrosoepicampher in 50 ccm A. u. 5 g Hydrazinhydrat in 15 Stdn. oder aus  $\alpha$ -Isonitrosoepicampher in A. bei 15-stdg. Erhitzen mit Hydrazinhydrat, farblose Nadeln aus Bzl., F.  $130^\circ$ , unl. in Lg., wl. in sd. W., ll. in A., Bzl., Essigester,  $[\alpha]_D = +149,0^\circ$  (0,2593 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.),  $= 103,8^\circ$  (0,2637 g in 25 ccm 2%ig. wss. NaOH); amphoter; die alkal. Lsg. ist gelblich; reduziert k. FEHLINGSche Lsg. und h. ammoniakal. Ag-Lsg. — *Benzoylderivat*,  $C_{17}H_{21}O_2N_3 = C_{10}H_{14}(:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot OH$ , aus  $\beta$ -Isonitrosoepicampher u. Benzoylhydrazin in wss. A., Krystalle aus A., F.  $214^\circ$ , sll. in A.,  $[\alpha]_D = +130,5^\circ$  (0,2107 g in 25 ccm alkoh. Lsg.). — *Benzalderivat*,  $C_{17}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{14}(:N:N:CH \cdot C_6H_5):N \cdot OH$ , aus den Komponenten in verd. A., gelbliche Prismen, F.  $118^\circ$ , sll. in A., Bzl., wl. in PAe.,  $[\alpha]_D = +94,5^\circ$  (0,2600 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.). — *Phenylcarbaminophenylurethan*,  $C_{24}H_{27}O_2N_5 = C_{10}H_{14}(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5):NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , in Bzl. dargestellt, Blättchen aus A., F.  $217^\circ$  (Zers.),  $[\alpha]_D = +137,7^\circ$  (0,2300 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.). — *Diacetylderivat*,  $C_{14}H_{21}O_4N_3$ , aus dem Hydrazoxim beim Lösen in Acetanhydrid, Krystalle aus Bzl. + PAe., F.  $184^\circ$ , ll. in Bzl., zl. in A.,  $[\alpha]_D = +177,0^\circ$  (0,2056 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.),  $= +87,7^\circ$  (0,2138 g in 25 ccm 2%ig. wss. NaOH). — *Monoacetylderivat*,  $C_{12}H_{19}O_2N_3 = C_{10}H_{14}(:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3):N \cdot OH$ , aus der



alkal. Lsg. des Diacetylderivats durch HCl gefällt, Krystalle aus W., F. 193°, reduziert sd. ammoniakal. Ag-Lsg. nur schwach. —  $\beta$ -Isonitrosoepicamphersemicarbazon,  $C_{11}H_{18}O_2N_4 = C_{10}H_{14}(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2):N \cdot OH$ , aus  $\beta$ -Isonitrosoepicampher und Semicarbazidacetat, Prismen aus verd. Eg., F. 221° (Zers.), swl. in A., fast unl. in Bzl., PAe.,  $[\alpha]_D = +135,6^{\circ}$  (0,2642 g in 25 ccm 2% ig. wss. NaOH). — Azocamphanondioxim,  $C_{20}H_{30}O_2N_4$  (II.), aus dem Hydrazoxim beim Lösen in SS., gelbe Nadeln oder Blättchen aus A., F. 265° (Zers.), 0,2 g lösen sich in 40 ccm h. A.

Campherchinonhydrazoxim,  $C_{10}H_{17}ON_3$  (III.), aus 100 g Isonitrosoepicampher in einer Lsg. von 30 g NaOH in 1000 ccm W. u. 100 g Hydrazinhydrat in 3 Monaten, Blättchen mit Krystallbenzol aus Bzl., F. 142° (nach dem Trocknen im Vakuum),  $[\alpha]_D = -52,4^{\circ}$  (0,2597 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); die Lsg. in 2% ig. NaOH ist inaktiv; reduziert. — Benzoylderivat,  $C_{17}H_{21}O_3N_3$ , Krystalle aus Methylalkohol, F. 226°. — Benzalderivat,  $C_{17}H_{21}ON_3$ , gelbliche Prismen aus Lg., F. 146,5°,  $[\alpha]_D = -73,8^{\circ}$  (0,2541 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.). — Phenylcarbaminoethylurethan,  $C_{24}H_{27}O_2N_5$ , Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 134–135°. — Monoacetylderivat,  $C_{12}H_{19}O_2N_3$ , aus dem Hydrazoxim in Acetanhydrid bei mehrtägigem Stehen mit W., Krystalle aus Bzl., F. 177° (Zers.). — Isopropylidenderivat,  $C_{18}H_{21}ON_3 = C_{10}H_{14}(:N \cdot OH):N:N:C(CH_3)_2$ , aus dem Hydrazoxim beim Lösen in Aceton, Krystalle aus verd. Aceton, F. 142°, ll. in A., Bzl., verd. SS., unl. in wss. NaOH,  $[\alpha]_D = -40,1^{\circ}$  (0,2546 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.), reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — Isonitrosocamphersemicarbazon,  $C_{11}H_{18}O_2N_4 = C_{10}H_{14}(:N \cdot OH):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , aus 35 g Isonitrosoepicampher in 100 ccm A., 16 g Semicarbazidhydrochlorid und 21 g Natriumacetat in 40 ccm bei 1-stdg. Erhitzen, Prismen aus A., F. 210°,  $[\alpha]_D = +52,8^{\circ}$  (0,2644 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.). — Bisisonitrosocamphanazin,  $C_{20}H_{32}O_2N_4$  (IV.), aus 50 g Hydrazinsulfat und 100 g Natriumacetat in 250 ccm h. W. und 50 g Isonitrosocampher in 250 ccm A. u. 250 ccm W. bei 36-tägigem Stehen, gelbliche Nadeln aus A., F. 203° (Zers.), unl. in Lg., ll. in h. A.,  $[\alpha]_D = -254,2^{\circ}$  (0,2584 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); beim Erhitzen mit konz. HCl entsteht Camphersäure, in Ggw. von Formaldehyd aber Campherchinon und eine Verb.  $C_{11}H_{17}ON_3$  (?), farblos, F. 260°. — Aus der Mutterlauge des Azins scheidet sich bei weiterem, 30-tägigem Stehen  $\beta$ -Camphernitrilsäurehydrazid,  $C_{20}H_{30}O_2N_4 = [C_8H_{14}(CN) \cdot CO \cdot NH]_2$ , weiße Krystalle aus A., F. 220°,  $[\alpha]_D = -36,6^{\circ}$  (0,2504 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.), ab.

Aminocampherhydrazon,  $C_{10}H_{19}N_3$ , aus 20 g Aminocampher in 25 ccm A. bei 15-stdg. Erhitzen mit 10 g Hydrazinhydrat, Nadeln aus Lg., F. 105°, ll. in A., Bzl., Chlf., W., unl. in k. Lg.,  $[\alpha]_D = +250,2^{\circ}$  (0,2415 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.), ll. in SS., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. beim Erhitzen. — Diacetylderivat,  $C_{14}H_{23}O_2N_3$ , in Bzl. dargestellt, Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 181°. — Di-p-nitrobenzalderivat,  $C_{24}H_{31}O_4N_5$ , gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 134°. — Di-p-toluolsulfofoderivat,  $C_{24}H_{31}O_4N_3S$ , aus Aminocampherhydrazon und p-Toluolsulfochlorid beim Schütteln mit 20% ig. NaOH, weißes Pulver aus A., F. 190°. — Aminocampherphenylhydrazon,  $C_{16}H_{23}N_3$ , aus Aminocampher u. Phenylhydrazinacetat in W. bei 2-stdg. Erhitzen, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 107°, ll. in A., Bzl., Chlf., unl. in Lg.,  $[\alpha]_D = +176,2^{\circ}$  (0,2377 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.), reduziert ammoniakal. Ag-Lsg.; aus der Mutterlauge scheidet sich  $C_{16}H_{23}N_3 \cdot 2H_2O$ , farblose Nadeln aus Bzl., F. 141°, ab, das vielleicht nur ein Hydrat des Hydrazons ist.  $C_{16}H_{23}N_3 \cdot HCl$ , weiße Blättchen aus A., F. 218°. — Acetylderivat,  $C_{18}H_{26}ON_3$ , farblos, F. 194°. — Benzoylderivat,  $C_{22}H_{27}ON_3$ , in Pyridin dargestellt, Krystalle aus A., F. 125°. — p-Toluolsulfofoderivat,  $C_{23}H_{30}O_2N_3S$ , aus dem Phenylhydrazon und p-Toluolsulfochlorid in Ggw. von Alkali oder aus p-Toluolsulfaminocampher u. Phenylhydrazinacetat in A., weiße Nadeln aus verd. A., F. 184–185°. — Aminocamphersemicarbazon,  $C_{11}H_{20}ON_4$ , aus Aminocampher u. Semicarbazidacetat in verd. A. in 14 Tagen, Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 141°; liefert beim Kochen mit 5 Thn. Anilin in 10 Minuten Aminocampherphenylsemicarbazon.

azon,  $C_{17}H_{24}ON_4$ , Nadeln aus Alkohol, ll. in Methylalkohol, wl. in Chloroform, Bzl., unl. in Lg.

*Benzolsulfoaminocampher*,  $C_{18}H_{21}O_3NS$ , aus Aminocampher u. Benzolsulfochlorid beim Schütteln mit 20%ig. NaOH und Einleiten von  $CO_2$ , Krystalle aus verd. A., F.  $121^\circ$ , ll. in organischen Fl. außer Lg.,  $[\alpha]_D = +85,6^\circ$  (0,2482 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); bei langem Kochen von 5 g mit 2 g NaOH in 250 ccm W. verflüchtigen sich Campherchinon und  $NH_3$ , während in der Lsg. Benzolsulfinsäure bleibt. — *p-Toluolsulfoaminocampher*,  $C_{17}H_{23}O_3NS$ , Nadeln aus Lg., F.  $108^\circ$ , ll. in A., Bzl.,  $[\alpha]_D = +87,3^\circ$  (0,2673 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); beim Kochen mit verd. wss. NaOH entsteht Campherchinon,  $NH_3$  u. p-Toluolsulfinsäure, die sich zur Sulfosäure oxydiert. —  $\beta$ -*Camphersulfoaminocampher*,  $C_{20}H_{31}O_4NS$ , aus Aminocampher und  $\beta$ -Camphersulfochlorid, weißes Krystallpulver aus A., F.  $169^\circ$ , sll. in organischen Fl. außer Lg.,  $[\alpha]_D = -35,2^\circ$  (0,2592 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); wss. NaOH hydrolysiert zu  $NH_3$  u. Campherchinon. — *Dioxim*,  $C_{20}H_{33}O_4N_2S$ , farblose Nadeln aus Bzl. + Lg., F.  $179,5^\circ$ . — *Benzolsulfomethylaminocampher*,  $C_{17}H_{23}O_3NS$ , aus Methylaminocampher und Benzolsulfochlorid in Ggw. von 20%ig. NaOH, farblose Prismen aus Lg., F.  $110-111^\circ$ , ll. in A., Bzl., unl. in k. Lg.,  $[\alpha]_D = +85,3^\circ$  (0,2565 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); bei der Hydrolyse mit verd. NaOH entsteht Campherchinon, Methylamin und Benzolsulfinsäure. — *p-Toluolsulfomethylaminocampher*,  $C_{18}H_{25}O_3NS$ , farblose Prismen aus A., F.  $88^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +81,6^\circ$  (0,2552 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.). — *Benzolsulfoaminocampher*,  $C_{18}H_{21}O_3NS$ , farbloses Krystallpulver aus verd. A., F.  $231^\circ$ , ll. in organischen Fl. außer Lg. — *p-Toluolsulfoaminocampher*,  $C_{17}H_{23}O_3NS$ , Prismen aus verd. A., F.  $177^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -16,6^\circ$  (0,2500 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.); auch diese Derivate des Aminocamphers werden durch verd. Alkali zu Campherchinon hydrolysiert.

*Acetylderivat des Campherhydrazons*,  $C_{12}H_{20}ON_2$ , Nadeln aus A., F.  $205^\circ$ . — *p-Nitrobenzoylderivat*,  $C_{17}H_{21}O_5N_3$ , gelbe Prismen aus A., F.  $185^\circ$ . — *p-Nitrobenzalderivat*,  $C_{17}H_{21}O_5N_3$ , gelbe Krystalle aus Lg., F.  $118^\circ$ , ll. in h. Lg., A., Bzl. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1718—33. Juli. The DAVY-FARADAY Lab. of the Royal Institution. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

George Gerald Henderson und Maggie Millen Jeffs Sutherland, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil XVIII. *Camphenansäure und ihre Isomeren*. *Camphenilansäure*, *Isocamphenilansäure* u. *Camphenansäure* (Journ. Chem. Soc. London 103. 1544; C. 1913. II. 1574), welche alle die Formel  $C_9H_{15}\cdot CO_2H$  haben, sind definierte Verb., denn sie können aus ihren Methylestern zurückgewonnen werden, während der aus *Isocamphenansäure* erhaltene Ester ein Gemisch von Camphenilansäure u. *Isocamphenilansäure* liefert; hieraus folgt noch nicht, daß *Isocamphenansäure* nicht einheitlich ist, da sie beim Verestern in die beiden Isomeren umgelagert sein kann. Die vier Ester werden durch Na und A. zu einem neuen A.  $C_9H_{15}\cdot CH_2\cdot OH$ , Camphenilanol, reduziert; in allen Fällen entsteht *Isocamphenilansäure* als Nebenprodukt. — *Camphenansäuremethylester*,  $C_9H_{15}\cdot CO_2CH_3$ , aus 10 g Camphenansäure in konz. wss. KOH und 20 g Methylsulfat, farbloser Sirup, Kp.<sub>22</sub>  $104^\circ$  unter geringer Zers., l. in organischen Fl.; bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH entsteht wieder Camphenansäure. — *Camphenilansäuremethylester*,  $C_9H_{15}\cdot CO_2CH_3$ , farblose, zähe Fl., Kp.<sub>22</sub>  $104^\circ$ . — *Isocamphenilansäuremethylester*,  $C_9H_{15}\cdot CO_2CH_3$ , Kp.<sub>22</sub>  $103-104^\circ$ . — *Isocamphenansäuremethylester* (?), farbloser Sirup, Kp.<sub>22</sub>  $104^\circ$ , liefert mit methylalkoh. KOH Camphenil- und *Isocamphenilansäure*. — *Camphenilanol*,  $C_9H_{15}\cdot CH_2\cdot OH$ , aus 10 g Camphenansäuremethylester in 40 g A. und 8 g Na bei  $110-115^\circ$  in 7 Stdn., farblose Prismen aus Bzl., F.  $77^\circ$ , swl. in W., sll. in organischen Fl., ist gesättigt; entsteht ebenso aus Camphenil-, *Isocamphenil-* und *Isocamphenansäuremethylester*, wobei stets auch *Isocamphe-*



*nilansäure* erhalten wird. — *Saurer Phthalsäureester*,  $C_{18}H_{22}O_4$ , aus gleichen Teilen Camphenilanol und Phthalsäureanhydrid in wenig Bzl. auf dem Wasserbade in mehreren Stunden, farblose Tafeln aus Bzl., F. 153°, ll. in Chlf., Ä., l. in A., Bzl., fast unl. in PAe. — *p-Nitrobenzoylderivat*,  $C_{17}H_{21}O_4N$ , aus Camphenilanol in 20 Tln. Pyridin u. p-Nitrobenzoylchlorid in 3 Tagen, schwach gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 89–90°, ll. in Ä., Bzl., h. A., swl. in k. A. — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert Camphenilanol *Camphenilanaldehyd* und Isocamphenilansäure. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1710–18. Juli. Glasgow. The Royal Technical College. Chem. Abt.)

FRANZ.

A. Reclaire, *Fortschritte auf dem Gebiet der Terpene und ätherischen Öle für die Jahre 1912 und 1913*. (Chem.-Ztg. 38. 729–31. 9/7. 770–71. 16/6. 783–84. 18/6. 874–77. 9/7. 939–41. 23/7.)

PFLÜCKE.

A. W. Schorger, *Das Öl des Port Orford-Zedernholzes und einige Beobachtungen über d- $\alpha$ -Pinen*. Die Port Orford-Zeder, *Chamaecyparis lawsoniana*, bildet große Bestände an der Pacificküste. Das Holz lieferte bei der Dest. ca. 10% Öl.  $D_{20}^{15}$  0,891,  $n_D^{15} = 1,477$ . Bei einer Redest. des Rohöles verblieb ein blauroter Rückstand. Das Öl wurde mit 10% ig. Sodalsg. geschüttelt und über Sodalsg. mit Wasserdampf destilliert. Das rektifizierte Öl hatte folgende Konstanten:  $D_{20}^{15}$  0,8905,  $n_D^{15} = 1,4758$ ,  $\alpha_D^{25} = +39,60^\circ$ , SZ. 0,30, die EZ. vor und nach der Acetylierung ergab Werte, die 11,48% Bornylacetat und 10,90% freiem Borneol entsprachen. Fraktionierte Dest. ergab bei einer Temp. von 155–157° eine Ausbeute von 60,5%, bei 157–170° 3%, bei 170–180° 4%, der Rückstand bei 15 mm Druck weiterdestilliert bei 100–130° 20,5%, bei 130–160° 7%, bei 160–190° 1%. — Die Pinenfraktion (155–157°) ergab bei der Verarbeitung keine Spur von Pinennitroschlorid. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in der Kälte scheidet sich *Pinolhydrat*, F. 144–145° (aus W. umkrystallisiert), aus. Das Filtrat der Oxydationslg. ergab beim Extrahieren mit Ä. und folgender Rektifizierung in guter Ausbeute krystallisierte *d-Pinonsäure*, F. 68–69°,  $[\alpha]_D^{25} = +92,39^\circ$ , deren Semicarbazon F. 203–205° hatte. Außerdem wurde eine *fl. Pinonsäure*, Kp.<sub>17</sub> 187–188°, isoliert, deren Semicarbazon bei 203° schmilzt. Die Gesamtausbeute an Pinen betrug 60–61%. Außerdem war es möglich, 6–7% *Dipenten*, 11% freies *l-Borneol*, 11,5% Ester als *Bornylacetat* und 6–7% *Cadinen* zu isolieren und zu identifizieren. Das gebundene Borneol liegt hauptsächlich als Acetat vor, jedoch waren auch das Formiat und Caprinat nachweisbar. Altes Öl enthält freie Essigsäure, Ameisensäure und Caprinsäure in deutlich nachweisbaren Mengen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 631–32. August. [4/5.] Madison. Forest Service des U. S. Dept. of Agriculture. Forest Prod. Lab.)

GRIMME.

Brojendranath Ghosh und Samuel Smiles, *Dinaphthathioxoniumsalze*. Zur Erklärung der B. von Chlornaphthathioxin bei der Einw. von Acetylchlorid auf Naphthasulfoniumchinon (Journ. Chem. Soc. London 101. 710; C. 1912. II. 507) war das Thioxoniumchlorid als Zwischenprod. angenommen worden, was durch die B. des entsprechenden Jodids, das mit  $Na_2S_2O_3$  Isonaphthathioxin (Journ. Chem. Soc. London 103. 901; C. 1913. II. 779) liefert, bestätigt wird. Der Unterschied der Rkk. mit Acetylchlorid und -jodid beruht darauf, daß Jod viel weniger leicht substituiert als Chlor; auch bei einem Vers. mit Acetylbromid wurde ein sich schnell in Bromnaphthathioxin umwandelndes Zwischenprod. beobachtet. — Aus 10 g Naphthasulfoniumchinon in 60–70 ccm Acetanhydrid und 12 g Acetyljodid erhält man bei 0° ein krystallinisches Jodid, das beim Behandeln mit konz. wss.  $Na_2S_2O_3$  *Isonaphthathioxin*,  $C_{20}H_{12}OS$ , gelbe Nadeln aus Eg., F. 154°, liefert. Di-

pikrat,  $C_{20}H_{12}OS \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , schokoladenbraune Nadeln aus Bzl., F. 177—178°, swl. in organischen Fl. Ferrichlorid,  $C_{20}H_{12}OS \cdot FeCl_3$ , grüne Krystalle aus Ä. — *Naphthathioxindipikrat*,  $C_{20}H_{12}OS \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ , schokoladenbraune Nadeln aus Bzl., F. 177—178°. Ferrichlorid,  $C_{20}H_{12}OS \cdot FeCl_3$ , grüne Krystalle.

*Naphthathioxinoyd* und *Chlornaphthathioxinoyd* bilden farblose Sulfoxydsalze u. stark gefärbte Thioxoniumsalze. *Naphthathioxindiperchlorat*,  $C_{20}H_{12}OS \cdot 2HClO_4$  (I.), farblose Nadeln, explodiert bei ca. 150°, verwandelt sich beim Erwärmen in Eg. in das Monoperchlorat,  $C_{20}H_{12}OS \cdot HClO_4$ , purpurne (II.) Krystalle aus Eg., wl. in



k. Eg. Sulfat,  $C_{20}H_{12}OS \cdot H_2SO_4$ , dunkelgrüne Nadeln aus Eg., zers. sich bei etwa 140°, nicht sehr beständig. — *Chlornaphthathioxoniumperchlorat*,  $C_{20}H_{11}OCIS \cdot HClO_4$ , purpurne Nadeln aus Eg., swl. in Eg. Erhitzt man das Sulfoxyd in Eg. zulange mit überschüssiger  $HClO_4$ , so entsteht das *Sulfon*  $C_{20}H_{11}O_3ClS$ , gelbliche Prismen aus Pyridin, F. 225°. — Sulfat,  $C_{20}H_{11}OCIS \cdot H_2SO_4$ , dunkelgrüne Nadeln, F. ca. 145—147° (Zers.). — *Chlornaphthathioxinoydnitrat*,  $C_{20}H_{11}O_3ClS \cdot HNO_3$ , farblose Krystalle, zersetzt sich bei etwa 210°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1739—44. Juli. London. Univ. College.)

FRANZ.

Charles Graham Hutchison und Samuel Smiles, *Die Reaktion zwischen Salpetersäure und den Sulfiden des  $\beta$ -Naphthols*. Die Einw. von  $HNO_3$  auf die beiden  $\alpha$ -Sulfide des  $\beta$ -Naphthols verläuft ähnlich wie die Rk. mit Brom (Journ. Chem. Soc. London 103. 340; C. 1913. II. 47). Das Isosulfid wird nur oxydiert und nitriert, während das stabile Sulfid S verliert und in Dinitro- $\beta$ -naphthol übergeht; allerdings entsteht aus dem Sulfid auch etwas Mononitronaphthasulfoniumchinon; da aber das Isosulfid schon durch  $FeCl_3$ , das das Sulfid unverändert läßt, zu  $\beta$ -Naphthasulfoniumchinon oxydiert wird, so ergeben sich als wichtigste Unterschiede zwischen den beiden Sulfiden die geringe Beständigkeit des S im Sulfid und die leichte Oxydierbarkeit des Isosulfids. Wegen der wechselseitigen Beziehungen der beiden Sulfide zum  $\beta$ -Naphthasulfoniumchinon und des V. zweier OH im Isosulfid muß beiden Sulfiden zunächst dieselbe Formel  $\{C_{10}H_6[OH(\beta)]\}_2S$  gegeben werden; die Unterschiede zwischen beiden wird man durch irgend eine Veränderung des Naphthalinkernes auszudrücken versuchen müssen.

Experimentelles. *Mononitronaphthasulfoniumchinon*,  $C_{20}H_{11}O_4NS = O : C_{10}H_6 : S : C_{10}H_5(NO_2) : O$ , aus 10 g Naphthasulfoniumchinon, in 50—60 ccm Eg. suspendiert, und 1 Mol.  $HNO_3$  (D. 1,42) bei 15—16° in  $\frac{1}{3}$  Stde., orange Prismen aus Aceton, F. 199°. — *Monophenylhydrazon*,  $C_{26}H_{17}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot N_2H : C_{10}H_6 : S : C_{10}H_5(NO_2) : O$ , aus dem Chinon in h. Eg. und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Phenylhydrazin bei kurzem Erwärmen, orange Nadeln aus Eg., F. 190°; ein Dihydrazon entsteht nicht, da bei überschüssigem Phenylhydrazin Reduktion eintritt. — *Dinitronaphthasulfoniumchinon*,  $C_{20}H_{10}O_6N_2S$ , aus dem Mononitroderivat und überschüssiger  $HNO_3$  (D. 1,42) in Ggw. von etwas  $H_2SO_4$  bei gewöhnlicher Temp. in mehreren Stunden, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 253°, swl. in h. Eg. — *Chlornitronaphtha-*

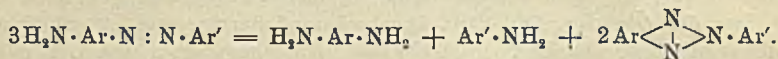
I.  $C_{10}H_5Cl \langle \text{S} \rangle C_{10}H_5 \cdot NO_2$  *thioxin*,  $C_{20}H_{10}O_3NClS$  (I.), aus 5 g Nitronaphthasulfoniumchinon bei 5-stdg. Kochen mit 60 ccm Acetylchlorid (vgl. vorst. Ref.), orangerote Nadeln aus Pyridin, F. 271°, ll. in h. Pyridin, Tetrachloräthan, sonst swl., wird durch  $HNO_3$  in das farblose Oxyd verwandelt. — Das Nitronaphthasulfoniumchinon entsteht auch bei Einw. von



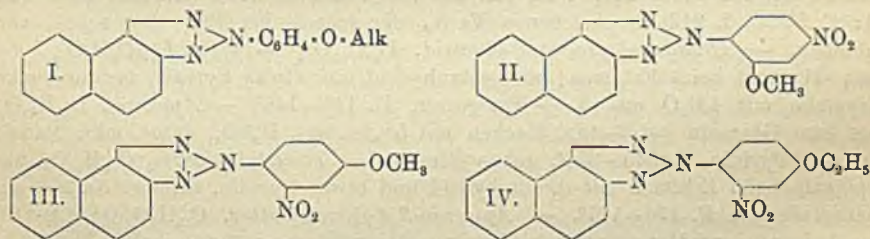
3 Mol.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) auf die Suspension von *Iso- $\beta$ -naphtholsulfid* in Eg. bei  $0^\circ$ . Behandelt man aber 5 g  *$\beta$ -Naphtholsulfid*, in 30–40 ccm Eg. aufgeschlämmt, bei  $0^\circ$  mit 5 Mol.  $\text{HNO}_3$ , so entsteht nur wenig Nitronaphthasulfoniumchinon; als Hauptprod. entsteht das in wss.  $\text{NaOH}$  l. *Dinitro- $\beta$ -naphthol*, Krystalle aus wss. A., F.  $195^\circ$ , dessen Menge bei höherer Temp. noch zunimmt. — *Naphthasulfoniumchinon*, aus 4 g *Iso- $\beta$ -naphtholsulfid* in 50 ccm Ä. und 6 g  $\text{FeCl}_3$ . — Bei der quantitativen Oxydation beider Sulfide mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  werden je 2 H fortgenommen; alkal.  $\text{KMnO}_4$  oxydiert beide zu Phthalsäure. Das Isosulfid verwandelt sich beim Auflösen in wss.  $\text{NaOH}$  langsam in das Na-Salz des Sulfids; bei Luftzutritt erfolgt teilweise Oxydation zu einem unl. amorphen Stoff, der durch  $\text{FeCl}_3$  zu Naphthasulfoniumchinon oxydiert wird. (Journ. Soc. Chem. London 105. 1744–51. Juli. London. Univ. College. Org.-Chem. Lab.)

FRANZ.

G. Ferreri, *Über einige Äther des Naphthylen-N-oxyphenyltriazols*. Es ist bekannt, daß sich o-Aminoazoverbb. in der Wärme unter B. eines Monamins, eines Diamins und eines Triazols zersetzen, gemäß dem Reaktionsschema:



Vf. hat die o-Aminoazoverbb., welche aus diazotiertem o-Anisidin, p-Anisidin, o-Phenetidin, p-Phenetidin einerseits und  $\beta$ -Naphthylamin andererseits entstehen, durch Erhitzen auf ca.  $300^\circ$  in vorbezeichnetem Sinne zerlegt und ist so zu den Naphthylen-N-alkoxyphenyltriazolen (I.) gelangt. Als Nebenprodd. wurden infolge eintretender Verseifung in geringem Betrage die entsprechenden Naphthylen-N-oxyphenyltriazole erhalten.



*Naphthylen-N-o-anisyltriazol*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ . Farblose Tafeln aus A.; F.  $13^\circ$  (? Der Referent); ll. in Chlf., Bzl.; l. in Ä.; wl. in k. A. und Eg. — *Naphthylen-N-o-oxyphenyltriazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ . Weiße Nadeln aus A.; F.  $140^\circ$ ; ll. in Eg., Bzl., Chlf., h. A. — *p-Nitro-o-methoxybenzolazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2(\text{NO}_2)^1$ . B. Aus diazotiertem 4-Nitro-2-methoxyanilin und  $\beta$ -Naphthylamin. Rote, goldglänzende Nadeln aus A.; F.  $206^\circ$ ; wl. in k. A., Bzl., Eg.; zl. in der Wärme; leichter l. in Chlf. — *Naphthylen-N-o-methoxy-p-nitrophenyltriazol* (II). B. Aus p-Nitro-o-methoxybenzolazo- $\beta$ -naphthylamin in Eg. u. wss. Chromsäurelsg. Weiße Nadeln aus A.; F.  $203^\circ$ ; l. in h. Eg., Bzl., Chlf.; wl. in der Kälte; wl. in A. — *Naphthylen-N-o-äthoxyphenyltriazol*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Tafeln aus A.; F.  $85^\circ$ ; ll. in Bzl., Chlf., Ä., h. A., h. Eg. — *Naphthylen-N-p-anisyltriazol*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ . Weiße Nadeln aus A.; F.  $129^\circ$ ; zl. in Eg., Bzl., Chlf., Ä., weniger in A., Lg. — *Naphthylen-N-p-oxyphenyltriazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ . B. Aus der vorigen Verb. durch Einw. von  $\text{AlCl}_3$  in Bzl. Weiße Nadeln aus Eg.; F.  $198$ – $199^\circ$ ; ll. in Eg. und A.; wl. in Bzl. — *2-Nitro-4-methoxybenzolazo- $\beta$ -naphthylamin*,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N} : \text{N}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)^2(\text{OCH}_3)^1$ . B. Aus diazotiertem 2-Nitro-4-methoxyanilin und  $\beta$ -Naphthylamin. Rote, goldglänzende Nadeln aus A. oder Chlf.; F.  $186^\circ$ ; wl. in Ä., k. A., Eg., Chlf., Bzl.;

mäßig l. in der Wärme. — *Naphthylen-N-2-nitro-4-methoxyphenyltriazol* (III.) B. Aus der vorigen Verb. durch Einw. von Chromsäure in Essigsäure oder aus Naphthylen-N-p-methoxyphenyltriazol durch Nitrieren. Hellgelbe Nadeln aus Bzl.; F. 220 bis 221°; ll. in Bzl.; swl. in A., leichter in Eg., Chlf. — *Naphthylen-n-p-äthoxyphenyltriazol*,  $C_{18}H_{15}ON_3$ . Weiße Nadeln aus A.; F. 141°; ll. in sd. Eg., Chlf., Bzl.; swl. in k. A.; mäßig l. in h. A. — *Naphthylen-N-2-nitro-4-äthoxyphenyltriazol* (IV.). B. Aus der vorigen Verb. durch Nitrieren. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 177°; ll. in Bzl., weniger in Eg., Chlf.; wl. in A. (*Gazz. chim. ital.* 44. I. 632—41. 18/6. Turin. Chem. Inst. d. Univ.) PRAGER.

## Physiologische Chemie.

Frederick Belding Power und Henry Browning jun., *Die Bestandteile der Blüten von Anthemis nobilis*. Bei der Dest. des alkoh. Extraktes der Blüten von *Anthemis nobilis*, die kein Enzym enthalten, mit Wasserdampf geht eine kleine Menge eines äth. Öles, Kp. 170—210°, über, während harzige und fette Stoffe neben einer dunkelbraunen, wss. Lsg. zurückbleiben. Der eingeengten wss. Lsg. entzieht Ä. neben sehr bitteren, nicht isolierten Stoffen *3,4-Dioxyzimtsäure*, gelbe Nadeln aus sehr verd. A., F. 220—223°, und Apigenin (s. unten). Hierauf gibt die wss. Lsg. an w. Amylalkohol sehr bittere, braune Stoffe ab, aus denen durch Behandlung mit viel sehr verd. A. und 30%ig. Essigsäure ein *Apigenin-d-glucosid*,  $C_{31}H_{20}O_{10} \cdot H_2O$ , gelbliche, mkr. Krystalle mit  $2H_2O$ , F. 178—180° (Zers.), das schwach adstringierend, aber nicht bitter schmeckt, erhalten wird; zieht Feuchtigkeit an, verliert bei 125—130°  $2H_2O$ ; ist von der von VONGERICHTEN (LIEBIGS Ann. 321. 71; C. 1902. I. 912) beschriebenen Verb., die jedoch bei 192—195° schm., verschieden. — *Hexaacetylapiigenin-d-glucosid*,  $C_{33}H_{32}O_{18} = C_{21}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_6$ , aus dem Glucosid beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas Pyridin, farblose, mkr. Krystalle mit  $4H_2O$  aus A. + Essigester, F. 144—146°. — *Apigenin*,  $C_{15}H_{10}O_5$ , aus dem Glucosid bei 3-stdg. Kochen mit 5%ig. wss.  $H_2SO_4$ , gelbe, mkr. Nadeln aus wss. Pyridin, F. 345—350°, neben Glucose. — *Triacetylapiigenin*,  $C_{31}H_{16}O_8$ , aus Apigenin beim Erhitzen mit Acetanhydrid und etwas Pyridin, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 176—177°. — *Apigenin-3,4'-dimethyläther*,  $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_2 \cdot OH$ , aus Apigenin und Methylsulfat in Ggw. von überschüssigem KOH, gelbliche Nadeln aus A. + Essigester, F. 168°. Außerdem enthält die wss. Lsg. nach dem Fällen mit basischem Bleiacetat einen Zucker, der d-Phenylglucosazon liefert, *Cholin* und *i-Inosit*.

Kocht man die vereinigten harzigen und fetten Stoffe mit 5%ig.  $H_2SO_4$ , so läßt sich wieder etwas Cholin aus der sauren Lsg. isolieren, was darauf hinweist, daß die Base in den Kamillenblüten zum Teil in Form einer in W. unl. Verb. vorliegt. Der in PAe. wl. Anteil des PAe.-Extraktes des Harzes erweist sich als *Taraxasterin*,  $C_{29}H_{48}O$ , farblose Nadeln mit  $2\frac{1}{2}H_2O$  aus A., F. 217—219°,  $[\alpha]_D = +95,6^\circ$  (0,2855 g wasserfreier Substanz in 25 ccm Lsg. in Chlf.). — *Acetyl-taraxasterin*,  $C_{31}H_{50}O_2$ , farblose Tafeln aus Essigester, F. 248—250°,  $[\alpha]_D = +98,7^\circ$  (0,3666 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — Der unverseifbare Anteil des PAe.-Extraktes besteht aus *Triacontan*; an Fettsäuren wurden Öl- und Linsäure, Cerotin-, Palmitin- und Stearinsäure gefunden. — Aus dem äth. Extrakt des Harzes scheidet sich ein Gemisch von *Sitosterin*- und *Stigmasteringlucosid* ab, in denen das erstere überwiegt. — Die sogenannte *Anthemsäure* dürfte keine definierte Verb. sein, während das *Anthesterin* von KLOBB (*Ann. Chim. et Phys.* [8] 24. 134; C. 1911. II. 1350) wohl unreines Taraxasterin ist. Der bittere Geschmack der Blüten



scheint nur dunklen, amorphen Bestandteilen zuzukommen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1829—45. Juli. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

Frank Tutin und Hubert William Bentley Clewer, *Die Bestandteile von Clematis vitalba*. Der alkoh. Extrakt der blühenden Zweige von *Clematis vitalba*, LINNÉ, liefert bei der Dest. mit Dampf keine nachweisbaren Mengen flüchtiger Stoffe. Der hierbei neben einem grünen Harz erhaltenen dunkelbraunen, wss. Lsg. entzieht Ä. außer amorphen Substanzen *3,4-Dioxyzimtsäure*. Hierauf entzieht Amylalkohol der wss. Lsg. *Caulosapogenin*,  $C_{42}H_{66}O_6$ , farblose, rhomboedrische Krystalle aus A., F. 323° (POWER, SALWAY, Journ. Chem. Soc. London 103. 198; C. 1913. I. 1700). Beim Benzoylieren in Pyridin wurde neben dem schon bekannten Tetrabenzoylcaulosapogenin ein Prod., Nadeln aus Essigester, F. 252°, erhalten, dessen Zus. mit keinem möglichen Benzoylderivat von  $C_{42}H_{66}O_6$  übereinstimmt; ähnliches gilt für den mittels alkoh. NaOH und  $CH_3J$  dargestellten *Caulosapogeninmethyläther*, Nadeln aus Methylalkohol, F. 229°, und dessen *Benzoylderivat*, Nadeln aus Lg., F. 187—188°. — Die wss. Lsg. enthält außerdem Cu und viel Glucose. — Aus der äth. Lsg. des PAe.-Extraktes des Harzes scheidet sich ein Gemisch von *Melissinsäure* und *Myricylalkohol* ab; der gel. bleibende Anteil wird mit alkoh. KOH verseift, wobei als Unverseifbares *Cerylalkohol*, *Hentriacontan* und eine kleine Menge eines Gemisches von *Sitosterin* und *Stigmasterin* und an Fettsäuren *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Säure*  $C_{22}H_{44}O_2$ , Krystalle aus Essigester, F. 69,5°, wahrscheinlich ein Isomeres der Behensäure, dessen *Methylester*,  $C_{28}H_{46}O_2$ , Blättchen aus Essigester, F. 51°, bildet, *Cerotinsäure* u. *Linolsäure* erhalten werden. — Der in Ä. swl. Anteil des äth. Harzextraktes enthält ein *Phytosterolin*, wahrscheinlich *Stigmasteringlucosid* oder ein Isomeres, Krystalle aus A., F. 295°, dessen *Acetyl-derivat*,  $C_{36}H_{56}O_6(C_4H_8O)_4$ , farblose Blättchen, F. 149°, bildet. — Die erhaltene äth. Lsg. gibt nach dem Waschen mit wss.  $(NH_4)_2CO_3$  an wss.  $Na_2CO_3$  ein *Caulosapogeninglucosid*,  $C_{64}H_{86}O_{16}$ , farblose, mkr. Krystalle mit  $5\frac{1}{2}H_2O$  aus A., F. 235 bis 240° (Zers.), ab, das die Eigenschaften eines Saponins hat und bei der Hydrolyse mit verd.  $H_2SO_4$  *Caulosapogenin* und 2 Mol. Dextrose liefert; es ist von dem von POWER und SALWAY beschriebenen Stoff verschieden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1845—58. Juli. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

Kshitibhushan Bhaduri, *Bestandteile von Andrographis paniculata*. Vf. gibt eine botanische Beschreibung der Stammpflanze. Das Blätterpulver gab bei erschöpfender Extraktion an PAe. 0,643%, an Ä. 0,861%, an Chlf. 3,309% und an A. 2,214%, insgesamt 7,027% Extrakt ab. An wohldefinierten Verbb. ließen sich aus dem alkoh. Extrakt neben Spuren eines äth. Öles nach näher angegebenem Verf. zwei *Bitterstoffe* (A und B) isolieren. *Bitterstoff A*. Hellgelbe Krystalle, F. 206°. Zeigt beim Erhitzen stechenden Geruch, wird mit konz.  $H_2SO_4$  gelblichbraun, mit Bichromat und  $H_2SO_4$  schwarzbraun unter Gasentw., nach beendigter Rk. grasgrün. Konz.  $H_2SO_4 + HNO_3$  erzeugen eine rötlichbraune Farbe, konz.  $H_2SO_4 + NH_4$ -Vanadat eine bräunlichrote, in Grün übergehende Farbe. Ll. in A. und Methylalkohol, wl. in Amylalkohol, swl. in Chlf. und Ä. Bzl. und PAe. lösen es auch beim Kochen nicht. Die Verb. ist weder ein Glucosid, noch ein Alkaloid, da es weder N enthält, noch bei der Hydrolyse einen Zucker liefert. Sie läßt sich acetylieren, enthält also Hydroxylgruppen. Das *Acetylderivat* ist weiß, unl. in W., F. 95°. Bei der Bromierung entsteht ein weißes *Bromprod.*, welches bei 120° anfängt sich zu zers., bei 160° wird es fl., bei höherer Temp. entweicht ein Gas. Die Analysenwerte des Bitterstoffs A entsprechen der Bruttoformel  $C_{19}H_{28}O_5$ . — *Bitterstoff B*. Weißer, amorpher, äußerst bitterer Körper ohne Geruch, F. 185°. Unl. in k. W., gibt beim Kochen mit W. an dieses saure Rk. ab. L. in A. und

Chlf. Wird mit  $H_2SO_4$  orangegelb, auf Zusatz von Bichromat geht die Farbe in Gelbgrün, dann über Grünbraun in Grasgrün über.  $H_2SO_4 + HNO_3$  färben braun,  $H_2SO_4 + NH_4$ -Vanadat zunächst braun, dann violett. Die Analyse der Verb., für welche Vf. den Namen *Kalmeghin* vorschlägt, ergab die Formel  $C_{19}H_{51}O_5$ . Durch Behandeln mit S. entsteht weiße *Kalmeghinsäure*,  $C_{14}H_{25}O_3$ , gibt Fluoresceinreaktion. (Amer. Journ. Pharm. 86. 349—54. August. Bengal. Chem. Lab. des Presidency College.) GRIMME.

V. Grafe, *Das Anthocyan in der Pflanze*. Es werden die Ergebnisse der physiologischen, biochemischen und rein chemischen Forschung auf dem Gebiete der Anthocyanfarbstoffe erörtert. (Umschau 18. 643—46. 8/8.) PFLÜCKE.

R. Burton-Opitz, *Die Viscosität lackfarbenen Blutes*. Defibriniertes Blut, welches dadurch, daß man es 8 mal gefrieren und wiederauftauen ließ, lackfarben gemacht war, zeigte stets eine geringere Viscosität als das ursprüngliche Blut. (Amer. Journ. Physiol. 35. 51—58. 1/8. New York. Columbia University.) HENLE.

W. H. Howell, *Die Gerinnung des Blutes unter dem Ultramikroskop*. Es werden die Erscheinungen beschrieben, die unter dem Ultramikroskop zu beobachten sind, wenn Lagg. von Thrombin zu Oxalatblutplasma oder zu Fibrinogensgg. hinzugesetzt werden. Das gebildete Fibrin wird nicht als Netzwerk niedergeschlagen, sondern erscheint in einzelnen wohlausgebildeten Nadeln von kristallinischem Aussehen, die zu Maschen angehäuft sind. Unter bestimmten Bedingungen ist der Vorgang unvollständig und führt zur B. von Fäden oder Stäbchen verschiedener Länge an Stelle der Nadeln. (Amer. Journ. Physiol. 35. 143—49. 1/8. Johns Hopkins University.) HENLE.

Hans Horsters, *Über Konstitution und Wirkung der Chinaalkaloide*. Kurze Besprechung des Zusammenhanges zwischen chemischem Bau u. pharmakologischer Wrkg. der Chinaalkaloide, sowie einiger Chininersatzmittel. (Die Naturwissenschaften 2. 554—58. 5/6. Charlottenburg.) PFLÜCKE.

E. Gley, *Einfluß der Nebennierensekretion auf die vasokonstriktorischen Substanzen. Die indirekten vasokonstriktorischen Substanzen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 66; C. 1913. II. 889.) Es gibt vasomotorische Wrkgg., welche nicht direkt von dem Einfluß der giftigen Substanzen des vasomotorischen Systems abhängen, sondern durch einen *Adrenalinfluß* im Blute verursacht sind. Die Gifte der Herzgefäße können in 2 prinzipielle Gruppen geteilt werden: in solche, welche auf das Muskelnervensystem der Herzgefäße direkt einwirken, und in indirekt wirkende, veranlaßt durch eine Adrenalinsekretion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 2008—11. 29/6.) SCHÖNFELD.

Giambattista Franceschi, *Über die Wirkung von Methyl- und Äthylalkohol auf lebende Organismen, ihre Umwandlungsprodukte und ihren chemisch-toxikologischen Nachweis*. Eine zusammenfassende Übersicht nach der Literatur, unterstützt durch eigene Verss. über die physiologische Wrkg. von A. und Methylalkohol und ihren Nachweis auf Grund ihrer Zersetzungsprodd. (Giorn. Farm. Chim. 63. 289—99. Juli. 337—44. August 1914. [September 1913\*.] Bologna. Chem.-pharm. u. toxikolog. Lehrstuhl d. Univ.) GRIMME.

E. E. Smith, *Physiologische Eigenschaften des Acetylens mit besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung im Bergwerksbetriebe*. Zusammenfassender Bericht



über die physiologischen Wrkgg. des Acetylens, seine Verwendungsmöglichkeiten im Bergbau, nebst Verhaltungsmaßregeln zwecks Vermeidung von Vergiftungen. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Pharm. 86. 363—73. August.) GRIMME.

J. D. Pilcher und Torald Sollmann, *Studien über das vasomotorische Zentrum. Die Wirkungen der Blutung und der Reinjektion von Blut und Salzlösung.* Verss. an Hunden ergaben, daß Blutungen das vasomotorische Zentrum zunächst erregen, dann seinen Tonus herabsetzen, und es schließlich vollständig lähmen. Die Reinjektion von Blut oder Salzlsg. vor Einsetzen der Lähmung war imstande, den vasomotorischen Tonus wiederherzustellen. (Amer. Journ. Physiol. 35. 59—69. 1/8. Cleveland, Ohio. Western Reserve University.) HENLE.

J. D. Pilcher und Torald Sollmann, *Studien über das vasomotorische Zentrum. Die Wirkungen der intravenösen Infusion normaler Salzlösung.* Bei normalen Hunden und Katzen wirkte die intravenöse Infusion von 0,9%ig. NaCl-Lsg. (10 bis 40 ccm pro kg Körpergewicht) leicht erregend auf das vasomotorische Zentrum oder ließ es ganz unbeeinflußt. (Amer. Journ. Physiol. 35. 70—72. 1/8. Cleveland, Ohio. Western Reserve University.) HENLE.

## Hygiene und Nahrungsmittellehemic.

John C. Diggs, *Eine sanitäre Besichtigung des White Rivergebietes.* Ein Bericht über eine mit sanitären Gesichtspunkten unternommene Studienreise in das Gebiet des White Rivers. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 639—40. August. [6/4.\*] Indianapolis. Indiana State Board of Health.) GRIMME.

J. C. Olsen und Wm. H. Ulrich, *Ozon in der Ventilation.* Ein zusammenhängender Bericht über die Verwendung von Ozon zur Zerstörung übler Gerüche in der Ventilationsluft mit besonderer Berücksichtigung von  $H_2S$  u.  $NH_3$ . (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 619—23. August. [17/6.\*] Brooklyn. Polytechn. Inst.) GRIMME.

J. Bosley Thomas und Edgar A. Sandman, *Über weitere Resultate der Hypochloritdesinfektion der städtischen Wasserleitung von Baltimore. Ein Vergleich des Rückganges der verschiedenen Glieder der B. Coligruppe.* In Verfolg früherer Arbeiten (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 476; C. 1913. II. 624) berichten Vff. über weitere Erfolge mit der Hypochloritdesinfektion der städtischen Wasserleitung von Baltimore. Die 4 Hauptvertreter der Coligruppe wurden durchschnittlich um 97—99° reduziert. Am meisten wurden im desinfizierten W. noch nachgewiesen *B. lactis aerogenes* und *B. acidi lactici*, während *B. Coli communis* und *communior fast* gänzlich verschwunden waren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 637—39. August. [6/4.\*] Baltimore. Water Dept.) GRIMME.

W. Ritter v. Gintl und J. Rambousek, *Zur Frage der Färbung von Nahrungs- und Genußmitteln im Hinblick auf die darüber bestehenden Vorschriften und die durch diese sich ergebenden Beanstandungen.* Nach Ansicht der Vff. ist die sowohl in Österreich als auch in Deutschland geltende Vorschrift für *Nahrungsmittelfarben*, wonach dieselben keine Spur von Schwermetallen enthalten dürfen, zu streng u. die sich daraus ergebenden gesetzlichen Entscheidungen unberechtigt. Geringe Beimengungen von Cu, As, Pb in an sich ganz ungiftigen Farben lassen

sich technisch kaum vermeiden und sind unschädlich. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 194—97. 1/8.)  
JUNG.

F. Bordas und Sig. de Raczkowski, *Einfluß der Maul- und Klauenseuche auf die Zusammensetzung von Butter und Milch*. Auf Grund eingehender Verss. auch reichlichem Material kommen die Vff. zu folgenden Schlüssen: Milch. Die Milch erkrankter Kühe erleidet in bezug auf den Gehalt an Fett und Salzen, vor allem Chloriden, eine merkliche Steigerung, während der Caseingehalt zurückgeht. Der Gehalt an Milchezucker scheint konstant zu bleiben. Hierbei konnte die Beobachtung PORCHERS bestätigt werden, daß mit steigendem Salzgehalt der Lactosegehalt zurückgeht. Das Serum bietet keine Anhaltspunkte für die Beurteilung, organische  $P_2O_5$ -Verbb. und die SZ. werden nicht beeinflusst. Bei einigen Proben wurde eine viscose, fadenziehende Konsistenz beobachtet. Milch erkrankter Tiere an Meerschweinchen verimpft, ruft keine Krankheitserscheinungen hervor. — Butter. Bei der Butter aus Milch einzelner erkrankter Tiere oder der Sammelmilch kleiner infizierter Viehhaltungen lassen sich gewisse anormale Eigenschaften erkennen, jedoch sind diese so gering, daß sie, besonders wenn es sich um Mischbutter größerer Meiereien handelt, zur Beanstandung Grund geben. (Ann. des Falsifications 7. 271—92. Juni.)  
GRIMME.

Arthur Geake, *Untersuchung über die Faktoren, welche die Zusammensetzung des Cheddarkäses bestimmen*. Teil I. Die vorliegende Unters. wurde unternommen, um den *Einfluß der Acidität auf die Molken, das Caseinogen und das Casein* zu bestimmen. Es wurde zunächst bestimmt die Löslichkeit von chemisch reinem Casein und Caseinogen in SS., wie Ameisen-, Essig-, Propion- bis Isovaleriansäure, weiter Glykol-, Milch-, Oxybutter- u. Oxyisobuttersäure, u. zwar wurde gefunden, daß bei genügender Einwirkungsdauer ein Maximum erreicht wurde bei einem großen Überschuß von Caseinogen. Die Löslichkeit nimmt mit der Stärke der SS. zu. Casein ist etwas weniger l. in Fettsäuren als Caseinogen, aber in den meisten Fällen löslicher in den Oxy Säuren. Die durch Lab oder Säurekoagulation der Milch erzeugten Molken verhalten sich in ihrer Löslichkeit gegenüber Milch- und Essigsäure verschieden, da erstere schwerer gel. werden. Vf. glaubt, daß die Fermente in ihrer Wrkg. durch die SS. gehindert werden. Im allgemeinen wird weniger Caseinogen aus den Molken gel., als in den Verss. mit reiner Substanz, auch hier waren die stärkeren, resp. konzentrierteren SS. die wirksameren. Zum Schluß gibt Vf. noch eine Fällungskurve des Caseinogens für NaCl aus milchsäuren Lsgg. (Journ. of Agricultural Science 2. [6] 169—78. Mai. Biochemical Lab. Univ. Bristol.)  
FRANCK.

Willy Ruckdeschel, *Über Melanoidine und ihr Vorkommen im Darrmalz*. Die MAILLARDSche Rk. (wonach gewisse Aminosäuren mit Dextrose u. anderen Zuckerarten braunefärbte u. aromatische Prodd. liefern) wurde an den Aminosäuren und anderen im Malz vorkommenden N-haltigen Körpern durchgeführt. Nach den Ergebnissen der Verss. kommen folgende Aminosäuren als farbbildend in Betracht: *Glykokoll*, das Aroma des Reaktionsprod. ist schwach an Biercouleur erinnernd, der Geschmack säuerlich; N-Gehalt 5,28%. *Alanin*, N-Gehalt des Reaktionsprod. 5,05%. *Phenylalanin*, riecht nach welken Rosen, schmeckt bitter. *Leucin*, brotartiges Aroma, scheint deshalb vorzugsweise an der B. des Malzaromas beteiligt zu sein. *Valin*, reagiert langsam. Von den Amininen des Malzes kommen folgende als farbbildend in Betracht:  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $(CH_3)_3-N$ , *Cholin*, *Asparagin*. — Tyrosin, Allantoin und Betain geben nicht die MAILLARDSche Rk. Die B. von Melanoidinen verläuft in der Weise, daß die  $NH_2$ -Gruppe der Aminosäure mit den Aldehydgruppen von 2 Glucosemolekülen unter Wasseraustritt reagiert. Gleich-



zeitig findet Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus der Carboxylgruppe der Aminosäure statt. Es handelt sich demnach bei diesen Stoffen um wirkliche Verbb. und nicht etwa um eine einfache Caramelisierung der Dextrose. Z. B. lieferte das Glycin-Melanoidin bei der trockenen Dest. mit Zinkstaub ein Pyrrol, was auf das V. eines

Kernes  $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CH} \\ | \\ \text{R} \cdot \text{CH} \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$  (R = Glucoserest) schließen läßt. Erhitzt man eine konz.

wss. Lsg. von Dextrose und Aminosäuren, so nimmt der Gehalt der Lsg. an freier Aminosäure proportional der Zunahme der Färbung stetig ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im allgemeinen mit steigender Konz. stark zu, desgl. mit steigender Temp. und mit steigendem Druck. Überschuß an Dextrose verlangsamt die Rk. Von den Aminosäuren reagiert am schnellsten Glykokoll u. Alanin, dann folgen die Polypeptide u. zuletzt Leucin. Schneller geht die Rk. bei den Aminin. Die Melanoidine gehören in die Gruppe der Emulsionskolloide; sie treten in einer in W. l. (reversiblen) u. unl. (irreversiblen) Form auf. Fällung mit Neutralsalzen und Nichtelektrolyten ergibt ein in W. l. Prod., während durch Elektrolytzusatz und den elektrischen Strom ein in W. unl. Prod. niedergeschlagen wird. Durch zu starkes Erhitzen geht das Färbungsvermögen u. Aroma dieser Körper verloren. Überschüssige Glucose wirkt als Schutzkolloid und verzögert das Unlöslichwerden der Melanoidine. Die Lsgg. bilden beim Schütteln mit Luft relativ stabile Schäume; die Schaumbartigkeit dunkler Biere ist auf diese Eigenschaft zurückzuführen. Die Lsgg. dieser synthetischen Melanoidine sind mit Kulturhefen nicht vergärbbar. Um einen Nachweis für das V. dieser Substanzen im Malz erbringen zu können, wurde das Verhalten von wss. Grünmalzauszügen beim Eindampfen geprüft. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Farbzunahme u. die Aromabildung mit den bei der Herst. der Melanoidine gemachten Beobachtungen übereinstimmte. Auch die Unters. eines Malzes auf Aminosäuren u. Polypeptide in verschiedenen Darrstadien ergab in bezug auf Farb- u. Aromabildung Übereinstimmung mit den synthetischen Prodd. Dies ist neben der Abnahme des Aminosäuregehalts beim Abdarren ein ausreichender Beweis für die Beteiligung der *Aminosäuren* und *Polypeptide* an der *Farb- u. Aromabildung im Darrmalz*. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 430—32. 5/9. 437—40. 12/9. Gärungstechn. Lab. Kgl. Techn. Hochsch. München.) SCHÖNFELD.

## Pharmazeutische Chemie.

I. Traube und N. Onodera, *Über Synergismus und Antagonismus von Arzneimitteln und Giften*. Die synergetische u. antagonistische Beeinflussung von Arzneimitteln und Giften kann einmal auf einer direkten Einw. (Verminderung des Haftdrucks usw.) beruhen oder aber auf einer indirekten Wrkg., indem physikalische oder chemische Reaktionsgeschwindigkeiten beschleunigt oder verzögert werden. Bei der ersteren Beeinflussung (über die zweite s. folgendes Ref.) kann infolge der Beziehungen von Oberflächenspannung zur Toxizität, Osmose usw. die stalagmometrische Methode herangezogen werden. Vf. gibt die bei Alkaloidmischungen, Mischungen von Narkoticis, Narkoticis mit Alkaloiden usw. erhaltenen Resultate in Tabellen an. Nähere Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Int. Z. Biol. I. 133—47. 7/4. [18/2.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) FRANCK.

I. Traube und N. Onodera, *Über die katalytischen Wirkungen von Alkaloiden auf verschiedene physikalische und chemische Vorgänge (Flockung, Oxydation, Verseifung)*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die im Titel angegebenen katalytischen Wrkgg. wurden beobachtet: 1. Bei der Fällung des Arsensulfidhydrosols durch Alkaloide und substituierte Ammoniumsalsze. Hier ist für die Flockung die Haftdruckreihe

der Kationen maßgebend. Trotz ihrer Einwertigkeit besitzen die Alkaloidkationen ein außerordentlich großes Flockungsvermögen für Arsensulfid. Vff. sind daher der Meinung, daß für die Flockungsvorgänge in mindestens ebenso hohem Grade wie die Wertigkeit das elektrische Potential, bezw. der Haftdruck maßgebend sind. — 2. Bei der Oxydation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat. Hier wirkten alle untersuchten Alkaloide u. deren Salze beschleunigend auf die Rk. Bemerkenswert ist der große Einfluß von Veratrin, Chinin und der Morphinumalkaloide. — 3. Bei der Verseifung von Äthylacetat durch Kalihydrat. Es besteht ein Antagonismus der Wrkg. von Pilocarpin und Atropin, und zwar wirkt letzteres lähmend. Vff. weisen auf die interessanten Beziehungen ihrer Beobachtungen zu den Wrkgg. der Alkaloide im Organismus hin. (Int. Z. Biol. 1. 148—57. 7/4. [6/3.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.)  
FRANCK.

Albert C. Crawford und Zeno Ostenberg, *Beitrag zur Chemie der Schleimdrüsenverbindungen*. Sammelreferat der neueren Literatur. (Amer. Journ. Pharm. 86. 291—306. Juli. Leland Stanford Jr. Abteil. für Pharmakologie der Univ.)  
GRIMME.

A. G. Du Mez, *Kritik der amerikanischen Pharmakopöe in bezug auf die Benennung der Verbindung  $C_{14}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3H_2O$  unter Berücksichtigung der vorgeschriebenen Prüfungen auf Identität und Reinheit*. Vff. bringt eine Zusammenstellung der sehr variierenden Benennungen für die Verb.  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3H_2O$  und kommt zu dem Resultat, daß der allein richtige Name *Skopolaminhydrobromid* heißen muß, wobei die Bezeichnung *Hyoscinhydrobromid* als Synonym bestehen bleiben kann. Der F. des Chloraurats ist bei dem offizinellen l-Salze der gleiche wie bei dem i-Salze. Dies Reinheitskriterium ist demnach fallen zu lassen. Da die l- und i-Verb. ihrer physiologischen Wrkg. verschieden sind, so soll nur das l-Scopolaminhydrobromid als offizinell erklärt werden. Als bestes Reinheitskriterium soll die spez. Drehung aufgenommen werden. (Amer. Journ. Pharm. 86. 339—49. August. Philippinen Univ. Pharmazieschule.)  
GRIMME.

D. van Os, *Saliformin*. Die Darstellungsweise von *Saliformin* nach KEULEMANS und nach MERCK basieren auf der Formel  $(CH_2)_6N_4C_6H_4(COOH)(OH)$ . Aus den Bestst. des Vfs. folgt aber, daß das Saliformin aus 2 Tln. Salicylsäure und 3 Tln. Hexamethylentetramin zusammengesetzt ist. Das vom Vff. hergestellte Präparat hatte den F. 100—129°, so daß es scheint, daß das Prod. durch bloßes Zusammenreiben nicht entsteht. Als Ersatz für das Saliformin „MERCK“ ist das KEULEMANSsche Präparat nicht anzusehen. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 1152 bis 1154. 5/9.)  
SCHÖNFELD.

E. J. van Itallie, *Mitteilungen aus dem Reichslager der Arzneimittel*. *Solutio Jodii spirituosa*: eine Jodtinktur, welche sehr wenig HJ entwickelt, hat folgende Zus.: 10 Tle. J, 3,5 Tle. KJ und 86,5 Tle. A. — *Mastisol*: ein in allen Eigenschaften mit Mastisol übereinstimmendes Präparat wird nach folgender Vorschrift erhalten: Mastix 20 Tle., Kolophonium 20 Tle., Ricinusöl 3 Tle., Methylsalicylat 1 Tl., Bzl. 56 Tle. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 1184—87. 12/9. Amsterdam.)  
SCHÖNFELD.

George M. Beringer, *Mitteilung über den Wert von Konservierungsmitteln in Jodeisensirup*. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß bei richtiger Herst. Jodeisensirup auch ohne Zusatz eines Konservierungsmittels genügend haltbar ist. Von Konservierungsmitteln hat hypophosphorige Säure vor Weinsäure und Citronensäure den Vorteil, daß sie im Reduktionsmittel ist. Vff. schlägt vor, einen Teil des Zuckers durch Glycerin zu ersetzen. (Amer. Journ. Pharm. 86. 358—59. August. [17/6.\*])  
GRIMME.



## Mineralogische und geologische Chemie.

**F. Slavik**, *Über die Morphologie des Samsonites*. Der von WERNER und FRAATZ beschriebene Samsonit (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 331; C. 1910. II. 407) ist monoklin (vertikalsäulig bis nadelig),  $1,2776:1:0,8180$ ,  $\beta = 92^\circ 46'$  u. steht zum Xanthokon, Pyrostylpnit und Stylotyp in derselben Beziehung wie der Anhydrit zur Barytgruppe, Miargyrit zum Lorandit und Datolith zum Euklas. (Rozpravy české Akademie 20. 9 SS.; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 193—94. 14/7. Ref. ROSICKÝ.) ETZOLD.

**G. Lincio**, *Über ein neues Zwillingsgesetz des Calcits*. Vf. fand auf der freien Wand einer Lithoklase eines Gneisblockes aus je 2 Individuen bestehende Calcite, die den Flügeln eines Schmetterlings sehr ähnlich waren. Er definiert das neue Zwillingsgesetz folgendermaßen: Die 2 Individuen des Zwillings liegen symmetrisch zur Zwillingsebene, welche keine krystallonomische Fläche, sondern senkrecht zu einer möglichen Fläche ( $p_1$ ) und parallel zur möglichen Kante ( $\delta_3 \cdot \delta_2 \cdot \delta_3 \cdot \delta_1$ ) ist. Diese c-Achsen beider Individuen bilden einen Winkel von  $86^\circ 47'$ . GOLDSCHMIDT faßt nach einer brieflichen Mitteilung an den Vf. den Zwilling wie folgt auf: Verknüpfungsfäche  $p_1$ , Deckzone  $\delta \cdot \delta$ . (Atti R. Accad. Scienze Torino 46. 212—28; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 202—3. 14/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

**A. Johnsen**, *Das Massengitter des Kalkspates*. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 148 bis 162. 14/7. — C. 1914. II. 847.) ETZOLD.

**Al. Vendl**, *Analyse eines Stilbits und Chabasits aus Ungarn*. 1. *Desmin* vom Csödiberg bei Dunabogdány. 2. *Chabasit* vom Steinbruch Sátoros bei Somostűfalu:

|    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Summe  |
|----|-------------------|------------------|------|-----|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|
| 1. | 0,24              | —                | 8,11 | —   | 16,01                          | Sp.                            | 56,21            | 19,17            | 99,74  |
| 2. | 1,22              | 0,10             | 7,66 | Sp. | 18,42                          | Sp.                            | 49,81            | 22,32            | 99,53. |

(Földtani Közlöny 41. 195—96; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 181—82. 14/7. Ref. ZIMÁNYI.) ETZOLD.

**J. Loczka**, *Chemische Analyse des Pyrargyrites von Nagybánya*. D. 5,852:

| S     | Ag    | Cu   | Fe   | Sb    | As   | Summe  |
|-------|-------|------|------|-------|------|--------|
| 17,82 | 59,82 | 0,07 | 0,12 | 22,00 | 0,08 | 99,91. |

(Annalis hist.-natur. Musei Nat. Hungar. 9. 320—23; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 185. 14/7. Ref. ZIMÁNYI.) ETZOLD.

**B. Ježek** und **A. Šimek**, *Über krystallisiertes Ferriorthoarseniat*. Bei der DEACONschen Methode der Chlorgewinnung entstanden auf den Tonkugeln zahlreiche, schwarze, diamantglänzende, prismatische Krystalle von  $\text{FeAsO}_4$ . Dieselben sind monoklin,  $0,6155:1:0,3221$ ,  $\beta = 77^\circ 8'$ . Gewöhnlich dünne Säulen, deutliche Spaltbarkeit nach c Härte 5. D. 4,32. Starker Plechroismus. Zus.: 40,45  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 57,57  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Daneben fanden sich auf den Tonkugeln honigrote, monokline Krystalle von arseniksaurem Eisen,  $\text{FeAsO}_3$ , farblose oder weißliche Krystalle, vermutlich von  $\text{FeAsO}_4 \cdot 5\text{As}_2\text{O}_5$ , außerdem grünblaue und saftgrüne Krystalle anderer wenig bekannter Verbb. (Rozpravy české Akademie 20. 6 SS.; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 188—89. 14/7. Ref. ROSICKÝ.) ETZOLD.

**St. J. Thugutt, Über den Metanatriolith.** Die Natrolithe von Leitmeritz, der Seiseralp, Predazzo, dem Hohentwiel u. Brevig verlieren die Fähigkeit, mit  $\text{AgNO}_3$  zu reagieren, wenn sie der Hitze eines Teclubrenners 30 Sek. ausgesetzt werden, dagegen der Natrolith von Schömnitz bei Karlsbad bereits nach 7 Sek., er ist also auf die Wrkg. der hohen Temp. viel empfindlicher. Daher betrachtet Vf. dieses Mineral als metamere Modifikation des Natroliths u. bezeichnet dieselbe als *Metanatriolith* (vgl. Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 405; C. 1911. II. 637). Nach Vfs. früheren Unterss. ist in der Sodalithgruppe eine Metamerie vorhanden. Der *Hauyn* aus Niedermendig ergibt nach Behandlung mit wss. Lsg.  $8\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ; der *Hauyn* aus Rieden dagegen  $8\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Aus metameren Hauynen könnten metamere Natrolithe entstehen, andererseits könnte der Natrolith vom Nephelin, der Metanatriolith vom Hauyn abstammen. Bemerkenswert ist, daß die Unterschiede im mikrochemischen Verhalten der Natrolithe in den physikalischen Eigenschaften keinen merklichen Ausdrück finden. (Sitzungsber. d. Warschauer Ges. d. Wiss. 1910. 409—14; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 196—97. 14/7. Ref. KREUTZ.)

ETZOLD.

**St. J. Thugutt, Über Ittnerit und Skolopsit im Lichte mikrochemischer Forschungen.** Durch Färbungsverss. mit Methylenblau oder 10%  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und 20%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lsg. bewies Vf., daß es sich bei den als Ittnerit und Skolopsit beschriebenen Mineralien um Gemenge von Hauyn, Gismondin, Calcit und Magnetkies, bezw. Alkalisulfiferit handelt, daß also jene Namen aus dem Mineralienverzeichnis zu streichen sind. Der Umstand, daß Gismondin aus dem Hauyn entsteht, wirft Licht auf die Konstitution des Gismondins, es wären hier, wie im Hauyn u. Nosean, die Radikale  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  u.  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  anzunehmen. (Sitzungsber. d. Warschauer Ges. d. Wiss. 1911. 79—87; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 197. 14/7. Ref. KREUTZ.)

ETZOLD.

**St. J. Thugutt, Über den Zeagonit im Lichte der mikrochemischen Forschungen.** Der Zeagonit vom Vesuv enthält nach Vf. 15,87  $\text{H}_2\text{O}$ , also nur etwas weniger als der gewöhnliche Phillipsit. Mit Methylenjodidlsg. (1 : 1000  $\text{H}_2\text{O}$ ) behandelt, erscheint er im durchgehenden Lichte lila-, im reflektierten blaufärbt. Mit 10%  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  nahm er bei gewöhnlicher Temp. eine schwache, bei 100° eine deutliche Orangefärbung an. Im allgemeinen zeigt sich große Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Phillipsits, aber es lassen sich auch geringe Unterschiede wahrnehmen, daher ist Vf. für Aufrechterhaltung des Namens Zeagonit, unter dem man mit GROTH ein natürliches Deshydrationsprod. des kieselsäurearmen Phillipsits verstehen soll. Der Zeagonit von Löbau erwies sich als ein Gemenge von Phillipsit und etwa 15—25% Levyn. (Sitzungsber. d. Warschauer Ges. d. Wiss. 1911; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 198. 14/7. Ref. KREUTZ.)

ETZOLD.

**St. J. Thugutt, Ein Beitrag zur Mikrochemie der Dolomite der Kielce-Sandomierz-Höhe.** Die mitteldevonischen Dolomite wurden nach den von Lemberg angegebenen farbigen chemischen Rkk. geprüft. Gleichzeitig ergab sich, daß dieselben eine schöne Thermoluminescenz zeigen und schon von 153° angefangen mit einer schönen roten Farbe leuchten. Rötliche Luminescenz zeigte auch der Dolomit vom Fassatal, der Calcit von der Seiseralp sendet schon bei 118—132° ein weißliches Licht aus. Anderen Dolomiten fehlt die Thermoluminescenz. (Kosmos, Lemberg, 1911. 409—17; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 198—99. 14/7. Ref. KREUTZ.)

ETZOLD.

**S. Calderon, Über Absorption und Verlust des Wassers beim Gips.** Zu Fensterscheiben verwendete wasserhelle Platten blättrigen Gipses werden an einigen Orten Castiliens und Aragoniens matt und trübe (Verlust der Pellucidität), so daß sie



erneuert werden müssen. Auch in den Steinbrüchen sind die zuletzt entblößten Flächen durch Glanz und intensivere Färbung leicht zu erkennen, wenn man sie mit imbibierenden Farbstoffen tingiert. Unter wärmerer u. trockener Atmosphäre (Andalusien) überziehen sich die Gipskrystalle mit Ausblühungen, was bis zu einem gewissen Grade ein Maß für die meteorologischen Verhältnisse des Ortes gibt. Hieraus schließt Vf., daß der Gips zwei Entwässerungsstufen hat: eine langsame, wenn er an einem warmen, trocknen Orte liegt, bezw. bis 80° erhitzt wird u. eine andere rasche bei Erhitzung über 80°. In ähnlicher Weise sind vielleicht sekundäre Strukturen anderer Mineralien zu erklären, die man gewöhnlich einer unbestimmten Wirkung der Zeit zuschreibt. (Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. 11. 256; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 200—1. 14/7. Ref. SOUZA-BRANDÃO.) ETZOLD.

C. Gastaldi, *Über die chemische Zusammensetzung des Goldschmidtit's*. Zwei skelettförmige, rein silberweiße Krystalle vom Cripple Creek wiesen auf: 65,97 Te, 24,25 Au, 8,68 Ag, Summe 98,90. Das spärliche Fe, wurde nicht bestimmt. Aus der Analyse folgt die ganz von der des Sylvanits abweichende Formel  $(\text{Au,Ag}_2)\text{Te}_6$ . Weitere Analysen sind wünschenswert. (Rendic. R. Accad. Scienze Fis. e Mat. die Napoli 1911. 22—24; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 204. 14/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Felix Rosenkränzer, *Über die Geschwindigkeit der Auflösung von Zinkblende und Bleiglanz in verdünnter Schwefelsäure* (vgl. S. 657). Der Vf. weist darauf hin, daß beim Vergleich der Angreifbarkeit der verschiedenen Erze durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anstatt der Beziehung auf gleiche Gewichtsmengen die Beziehung auf gleiche Raumengen richtiger gewesen wäre. Dies war jedoch für die untersuchten Zinkblendes, deren Dichten zwischen  $4,11 \pm 0,08$  schwankten, ohne Belang. Für den Vergleich des Clausthaler Bleiglanzes (D. 7,521) verdoppelt sich allerdings die Verhältniszahl nahezu, und entsprechend ist auch die der spanischen Blende zu berichtigen. Das allgemeine Ergebnis der Arbeit wird durch diese Berichtigung nicht berührt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 452. 15/9. [9/7.] Clausthal i. Harz. Lab. d. Bergakademie.) SCHÖNFELD.

K. Papp, *Die Manganerzlagerstätten bei Godinesd im Komit. Hunyad*. Die Manganerze sind Pyrolusit, Manganit, Polianit und Wad, der Mangangehalt beträgt im Durchschnitt 40%. Eine Probe vom Berge Meruluj ergab 1. eine solche vom Grubenfeld Remény im Tale de Bajlorbaches 2.

|    | $\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | MnO   | CaO  | S    | $\text{H}_2\text{O}$ | Unl.  | Summe |
|----|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|------|------|----------------------|-------|-------|
| 1. | 7,36           | 6,07                    | 4,39                    | 74,82 | 0,85 | 0,17 | 5,81                 | —     | 99,47 |
| 2  | —              | 7,20                    | —                       | 72,20 | —    | —    | —                    | 20,40 | 99,80 |

(Földtani Közlöny 41. 604—15; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 183. 14/7. Ref. ZIMÁNYI.) ETZOLD.

M. Baltuch und G. Weißenberger, *Über die Verteilung der Radioelemente in Gesteinen*. I. *Zur Kenntnis des Monazitsandes*. Es werden die allgemeinen Gesichtspunkte für die Unters. der Gemengteile von Gesteinen auf radioaktive Substanzen erörtert und auf den Monazitsand angewendet. Die einzelnen Mineralien des Monazitsandes werden durch ihre verschiedene magnetische Suszeptibilität voneinander getrennt. Die einzelnen Mineralfraktionen werden dann feinst gepulvert und aufgeschossen. Für Zirkon, Monazit, Quarz und Feldspat bedient man sich des Natriumcarbonats allein, für Ilmenit eignet sich eine Mischung von Natriumcarbonat und Natriumsuperoxyd (5 : 1), und Magnetit wird mit konz. HCl in Lsg. gebracht. Man erhält so eine alkal. Lsg., die wenig von den Radioelementen enthält, und eine salzsaure, in welcher sich die Hauptmenge derselben befindet. Die

Best. des Radiums geschieht durch Messung, bezw. Berechnung des Sättigungsstromes, den die mit der Lsg. und den Zerfallsprodd. im Gleichgewicht stehende Emanation bei voller Ausnutzung der  $\alpha$ -Strahlen liefern kann. Die Messung erfolgt durch Aufladung. Die Best. des Thoriums geschieht durch Vergleich des Stromes, den die Emanation aus der zu untersuchenden Lsg. liefert, mit dem, der von einer Normallsg. bekannten Thoriumgehalts unter den gleichen Bedingungen unterhalten wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 88—102. 10/7. [25/5.] Lab. f. anorg. Chem. der K. K. Techn. Hochsch. Wien.) JUNG.

K. Emszt und P. Rozlozsnik, *Beiträge zur Kenntnis der Basaltgesteine des Medvesgebirges*. Der Basalt von Ajnácskö führt Korundausscheidungen. Ein von einer schwarzen, harten Kruste begrenztes Korn bestand aus 89,56  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,10  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5,42  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ , im ganzen 101,08%. (Földtani Közlöny 41. 343—61; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 185. 14/7. Ref. ZIMÁNYI.) ETZOLD.

Earle B. Phelps, *Chemische Untersuchungen der Verunreinigungen des Ohioflusses*. Eingehende Unterss. ergaben, daß die Wassermengen des Ohioflusses für eine genügende Verdünnung der zugeführten Verunreinigungen sorgen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 682—84. August. [6/4.\*] Washington. Hyg. Lab. des U. S. Public Health Service.) GRIMME.

S. di Franco, *Über die hornblendehaltigen Laven des Ätnas*. Vf. fand in vielen Ätnalaven Einschlüsse und Krystalle von Hornblende, die nicht selten nach (100) verzwillingt sind:

| $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | Glüh-<br>verlust | Summe  | D.   |
|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|------------------|--------|------|
| 40,10          | 2,05           | 14,71                   | 9,60                    | 4,83         | 12,13        | 11,64        | 0,78                 | 4,07                  | 0,58             | 100,49 | 2,97 |

(Atti Accad. Gioenia in Catania [5a] 4. 1—12; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 204. 14/7. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

Frank E. Hale, *Der Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Aluminiumsulfat und den färbenden Bestandteilen bei der mechanischen Filtration*. Die Wrkg. des  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in der mechanischen Filtration beruht einerseits auf der B. von basischen Al-Salzen durch Wechselwrkg. mit Alkalien und Carbonaten, andererseits auf der Farbblackbildung mit den sauren Farbstoffen (Humussäuren u. dgl.). Die sich abspielenden chemischen Rkk. werden eingehend besprochen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 632—37. August. [6/4.\*] New York City. Lab. d. Abt. f. Wasser, Gas u. Elektrizität.) GRIMME.

Joseph L. Mayer, *Herstellung und Prüfung von Vleminczsker Lösung*. VLEMINCXsche Lsg. (Liquor Calcis sulphuratae) wird am besten wie folgt hergestellt: In einem gewogenen 250 ccm Erlenmeyer gibt man 175 ccm sd. W., fügt 16,5 g frisch gelöschten Kalk und 25,0 g Schwefelblumen hinzu, kocht unter beständigem Rühren auf 100 g ein, läßt wohlverschlossen über Nacht stehen u. filtriert. Zur Wertbest. verd. man 10 ccm auf 100 ccm mit W., 10 ccm der Lsg. versetzt man mit 3 ccm gesättigter KOH, sodann mit 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  (sulfatfrei), erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade, säuert mit HCl an und fällt in gewohnter Weise. h. mit  $\text{BaCl}_2$ . (Amer. Journ. Pharm. 86. 355—58. August. [12/5.\*]) GRIMME.



Franz Wratschko, *Refraktodensimetrie der Tinkturen*. Vf. entwickelt zunächst die theoretischen Grundlagen seiner Arbeitsweise am Campherspiritus und führt sie sodann praktisch an der Digitalistinktur durch. Die im Laufe der Arbeit gesammelten Beobachtungen werden wie folgt zusammengefaßt: 1. Mit Hilfe der refraktodensimetrischen Methode (Best. der D., der Refraktion und graphische Darst. der bezüglichen Verhältnisse) ist die Möglichkeit gegeben, innerhalb weniger Sekunden eine Best. des A. in Gew.-% und des Trockenrückstandes (bis zur Gewichtskonstanz) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5\%$  A. und  $\pm 0,1\%$  Trockenrückstand festzustellen. — 2. Die Methode beruht darauf, daß Refraktion und D. sich in der Weise ergänzen, daß dadurch jedes Verhältnis von Trockenrückstand zum Alkoholgehalt eindeutig bestimmt ist. — 3. Die Berechnungen wurden in der Weise durchgeführt, daß einerseits der Prozentgehalt des verwendeten A., andererseits der Prozentgehalt des nach der Methode von MOSSLER (mit Berücksichtigung des Trockenrückstandes) in der Tinktur gefundenen A. als wirklich vorhanden angenommen wurde. Die nach MOSSLER gefundenen Zahlen scheinen aber etwas zu hohe Werte zu geben.

4. Als „Erhöhungszahl“ für Tinctura Digitalis fand Vf. im Gegensatz zu MOSSLER (0,0033) die Zahl 0,0054, die mit der von FREUND bestimmten, bzw. berechneten (0,00518, bzw. 0,00531) gut übereinstimmt. — 5. Die Alkoholbestimmungsmethode nach MOSSLER ist einfach und bequem durchzuführen und für praktische Zwecke sehr geeignet. Für wissenschaftliche Unters. scheint sie in der jetzigen Form noch nicht zu genügen. — 6. Den nach der Methode der Pharmakopöe resultierenden Trockenrückstand der Tinctura Digitalis findet man ziemlich annähernd durch Multiplikation des aus den graphischen Darstat. abgelesenen Wertes mit 1,125. — 7. Als Instrument kommt hier nur das ABBESche Refraktometer in Betracht. Die Temperatureinstellung läßt sich dadurch umgehen, daß man bei Tinctura Digitalis für jeden Grad Differenz zwischen 15 und 25° + 0,00025 in Rechnung setzt. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 52. 285—87. 27/6. 297—98. 4/7. 315—17. 11/7. 331—34. 18/7. 343—45. 25/7. Wien. Pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gustav Mossler, *Bemerkungen zu der Arbeit: „Refraktodensimetrie der Tinkturen“*. Persönliche Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von WRATSCHKO. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 52. 355—56. 1/8.) DÜSTERBEHN.

L. Dede, *Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Kohlenoxysulfid in der Kohlensäure und in Quellgasen. Praktische Bedeutung des Kohlenoxysulfidgehaltes*. Die Erscheinung, daß stark CO<sub>2</sub>-haltige Mineralsäuren nach längerem Lagern H<sub>2</sub>S-Geruch zeigen, ist nicht auf Reduktion der Sulfate durch feuchten Kork oder andere organische Substanzen zurückzuführen. Es gelang dem Vf., in Quellgasen Kohlenoxysulfid nachzuweisen; dieses setzt sich mit W. um nach der Gleichung  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ . Die Best. von COS in CO<sub>2</sub> gelingt mit Hilfe von schwach salzsaurem PdCl<sub>2</sub> nach der Gleichung:



Das zu untersuchende CO<sub>2</sub> wird in eine LUNGESche Kugelröhre geleitet, in welcher sich die ca. 50° w. PdCl<sub>2</sub>-Lsg. (1 : 1000 und auf je 100 ccm 1 ccm n. HCl) befindet. Der Nd. wird in h. HCl, der etwas KClO<sub>3</sub> zugefügt wurde, gel. und die gebildete H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als BaSO<sub>4</sub> bestimmt. W., welches COS-haltiges CO<sub>2</sub> enthielt, entwickelte gleichfalls nach einigen Tagen H<sub>2</sub>S. Die Darst. von H<sub>2</sub>S-freiem COS gelingt auf folgendem Wege: FeS<sub>2</sub> wird mit bei 100° getrocknetem K-Oxalat im einseitig geschlossenen Rohre erhitzt. Das Gasgemisch (CO, S-Dampf und COS) wird in eine gesättigte Lsg. von KOH in absol. A. geleitet; dabei scheidet sich

K-Thiocarbamat in fein verfilzten Nadeln ab. Um ganz reines COS zu erhalten, genügt es, dieses Salz mit wasserfreier alkoh. HCl zu zersetzen. (Chem.-Ztg. 38. 1073—75. 15/9.) SCHÖNFELD.

**Percy Kay**, *Einfache Methode zur Bestimmung gelösten Sauerstoffs in Wässern, Abflüssen usw.* Die beiden Bestst. von gelöstem O beruhen auf der Oxydation bestimmter Salze in alkal. Lsg. durch O, besonders von *Eisen- und Mangansalzen*. Es werden Flaschen verschiedenen Inhalts mit dem Untersuchungswasser fast gefüllt, eine gewogene Menge s. Eisensulfats, dem etwa 2—3 g festes Ätzkali oder Ätznatron zugegeben ist, u. die Flaschen verkorkt. Nach gelegentlichem Schütteln während zweier Stunden wird der dunkelblaugrüne Nd. in eine Schale gebracht, mit  $H_2SO_4$  angesäuert und der Eisenüberschuß durch Titrieren mit Permanganat festgestellt. Bei der zweiten Methode wird in ähnlicher Weise 1 g Mangansulfat zugesetzt, dann Ätzsoda oder Ätzkali u. einige Krystalle von KJ. Das entstehende Manganhydroxyd wird durch die beim Ansäuern freigemachte Jodmenge bestimmt. (Chem. News 110. 49. 31/7. [20/7.] Roseville Road, Harrogate.) JUNG.

**Robert M. Chapin**, *Eine praktische Methode zur Herstellung von in kaltem Wasser löslicher Stärke für den Gebrauch als Indicator.* In einem 5 Literrundkolben werden 400 g Kartoffelstärke mit 2300 ccm W. und 80 ccm n. HCl kräftig durchgeschüttelt. Den Kolben legt man in einen Kessel mit kräftig sd. W. schräg ein und dreht ihn ständig um seine Längsachse. Nach ca. 7 Min. verflüssigt sich der zunächst entstehende Kleister wieder. Den Kolben lose mit einem Becherglase verschließen, 1—1½ Stdn. erhitzen, wobei durch öfteres Drehen das Anbacken von Kleister zu verhindern ist. Unter fließendem W. auf 50° abkühlen, mit konz.  $NH_3$  gegen Methylorange alkalisieren, 800 ccm 95%ig. A. auf einmal zugeben, kräftig durchschütteln, 5 Min absitzen lassen und durch Gaze filtrieren. Alsdann in feinem Strahle in 4 l A. eingießen unter beständigem Schütteln, 48 Stdn. stehen lassen und Lsg. abgießen. Nd. in einem Perkolator so lange mit A. perkolieren, bis der abfließende A. 90%ig ist. Abpressen und bei mäßiger Wärme trocknen. Man erhält so ein reinweißes, voluminöses Pulver, welches innerhalb 1 Min. in k. W. l. ist und eine ausgezeichnete Rk. mit Jodjodkalium gibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 649—50. August. [18/4.] Washington U. S. Dept. of Agriculture. Biochem. Abt. des Bureau of Animal Industry.) GRIMME.

**St. J. Thugutt**, *Über eine neue mikrochemische Reaktion des Calcits.* Ein Gemenge verschiedener Zeolithe und des Calcits wird in Pulverform (Korngröße etwa 0,1 mm) auf dem Platinblech 15 Sekunden über dem Teclubrenner erwärmt. Hierauf wird das Pulver mit  $\frac{1}{10}$ -n. wss. Kobaltnitratlsg. behandelt. Der Calcit bedeckt sich mit einer dünnen Haut eines blauen, basischen Kobaltsalzes, die Zeolithe reagieren nicht. Nach Entfernung des Kobaltnitratüberschusses wird das Pulver mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ -Lsg. behandelt: in den Zeolithen werden die Basen schon nach 2 Minuten durch Ag ersetzt (hierauf Rk. mit  $K_2CrO_4$ !); das basische Kobaltsalz wird dagegen schwarz [B. von  $Co(OH)_2$ ], nach kurzer Zeit wird das Ag reduziert und bedeckt den Kalkspat, welcher nun im durchgehenden Licht schwarz, im reflektierten grau erscheint. So kann mit Zeolithen vermengter Calcit sichtbar gemacht werden. (Sitzungsber. d. Warschauer Ges. d. Wiss. 1911. 38—41; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 197. 14/7. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

**G. Misson Seraing**, *Die colorimetrische Bestimmung des Schwefels im Roheisen und Stahl.* Man bringt 1 g der Probe in ein konisches Becherglas, versetzt mit 10 ccm Bzn. (D. 0,710) und 50 ccm HCl (1,14) und bedeckt das Glas sofort mit



Arsenikfiltrierpapier (hierzu schüttelt man 10 g gepulvertes  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit 30 ccm konz. HCl, löst mit 500 ccm h. W., verd. auf 1 l, tränkt Filtrierpapier und trocknet es), 5 mm dickem, weißem Filz, einer 1—2 mm dicken Ebonitplatte und einem Bleistück von 500 g. Die Entw. des  $\text{H}_2\text{S}$  erfolgt gleichmäßig und färbt das Papier gelb. Gleichzeitig behandelt man eine Standardprobe ebenso und vergleicht nach beendeter Lsg. beide Filtrierpapiere am Licht. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 459—60. 15/8. Cockerill-Werke; Ref. nach Mitteilungen des Iron and Steel Institute, Mai 1914.)

GROSCHUFF.

A. Sander, *Über die titrimetrische Bestimmung freier schwefliger Säure*. Im Anschluß an die Unterss. von KEDESZY (S. 263) wurden Verss. ausgeführt, *schweflige Säure* mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH unter Verwendung von Methylorange, sowie von Phenolphthalein als Indicator zu titrieren. Die mit Methylorange erhaltenen Werte stimmen mit den auf jodometrischem Wege ermittelten gut überein, dagegen erwies sich Phenolphthalein als wenig geeignet. Da auch mit Methylorange der Farbumschlag nicht so scharf ist wie bei anderen SS., wurde versucht, die schweflige S. zu oxydieren. Die Oxydation mit völlig neutralem  $\text{H}_2\text{O}_2$  verläuft rasch und vollständig, die entstandene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  läßt sich dann mit äußerster Genauigkeit bestimmen. Verss., die schweflige S. durch Kochen mit Sublimatlg. zu oxydieren, gelangen ohne Verlust nur bei sehr verd. Lsgg. Dabei wurde beobachtet, daß man bei der Titration mit NaOH genau doppelt soviel NaOH verbraucht, als wenn man ohne Quecksilberchlorid titriert. Es scheint dies darauf zu beruhen, daß zunächst Natriumbisulfid entsteht, das mit Quecksilberchlorid eine Doppelverb. bildet unter gleichzeitiger Abspaltung von HCl, und daß man also nicht die schweflige S., sondern die äquivalente Menge HCl titriert. Für die B. einer Doppelverb. spricht auch die Tatsache, daß die Lsg. nach der Neutralisation auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  vollkommen klar bleibt, also kein Sulfid vorhanden ist. (Chem.-Ztg. 38. 1057—58. 5/9. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.) JUNG.

Julius Petersen, *Nachweis des Antimons in der qualitativen anorganischen Analyse*. Wenn *Antimonsulfid* mit 10—15 ccm W. und etwas Natriumperoxyd zuerst bei gewöhnlicher Temp., dann unter Erhitzung behandelt wird, so kristallisiert beim Erkalten Natriumantimonat aus. Es lassen sich minimale Antimonmengen auf diesem Wege nachweisen. Die Rk. ist direkt auf ein Gemisch der Sulfide von As, Sb und Sn anwendbar. Auch kann man, wenn die Anwesenheit oder Abwesenheit von Sb festgestellt werden kann, Arsen mittels des BETTENDORFFSchen Reagenses nach Zusatz der nötigen Menge konz. HCl in der Lsg. nachweisen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 108. 10/7. [13/6.] Chem. Lab. der Techn. Hochschule Kopenhagen.) JUNG.

E. D. Koepping, *Über die Analyse von Kupfer-Zinn- und Silicium-Legierungen*. Vf. arbeitet nach folgender Methode: 1. Silicium. 0,5 g der Legierung werden in einem 400 ccm Erlenmeyerkolben mit 20 ccm W., 15 ccm HCl u. 5 ccm  $\text{HNO}_3$  bis zur vollständigen Zers. gekocht. Nach Zusatz von 20 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt man weiter bis zum Erweichen von  $\text{SO}_2$ -Dämpfen. Abkühlen, zugeben von 75 ccm W., aufkochen zur Lsg. u. abfiltrieren auf 200 ccm.  $\text{Nd.} = \text{SiO}_2$  veraschen u. wägen. — 2. Zinn. 100 ccm Filtrat in einem 400 ccm Erlenmeyerkolben versetzen mit einer Lsg. von 0,15 g fein gepulvertem Sb in 5 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zugeben von 35 ccm konz. HCl und 1 g Eisendraht. Kochen bis zur Lsg. des letzteren, verschließen des Kolbens mit dreifach durchbohrtem Stopfen. Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinkelig gebogenes, mit einem  $\text{CO}_2$ -App. verbundenes Rohr, die zweite Bohrung enthält ein mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. gefülltes Sperrventil, durch die dritte

Bohrung ragt die Spitze einer Bürette. 20–30 Min. unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  kochen, schnell abkühlen, zugeben von 5 ccm Stärkelsg., auf  $40^\circ$  erwärmen und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. titrieren. — 3. Kupfer. Restierende 100 ccm der Si-freien Lsg. mit  $\text{NH}_3$  alkalisieren, mit  $\text{HNO}_3$  wieder ansäuern u. 1 Stde. in der Wärme stehen lassen. Weiß ausgefallene Zinnsäure abfiltrieren und auswaschen. Filtrat mit 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzen, bis zum Auftreten von  $\text{SO}_2$ -Dämpfen erhitzen, abkühlen, mit W. verd., mit  $\text{NH}_3$  neutralisieren, ansäuern durch Zusatz von 7 ccm einer Mischung aus 2 Tln. 50%ig.  $\text{HNO}_3$  und 1 Tl. 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , überspülen der Fl. in ein geeignetes Becherglas u. Cu elektrolytisch bestimmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 695–96. August. [9/5.] Lockport. The Electric Smelting and Aluminium Co.) GRIMME.

Fred C. T. Daniels, *Die Bestimmung von Chrom und Mangan in Eisen und Stahl.* Zur Best. des Cr gibt man 1 g der Probe in einen 300 ccm Jenenser Erlenmeyerkolben u. erhitzt mit 100 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,135), bis nach erfolgter Lsg. keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Das Volumen der Lsg. darf nicht unter 75 ccm gehen. Abfiltrieren etwa ungel. Si und C ist unnötig, bei hohem C-Gehalte gibt man praktisch etwas Ammoniumsulfat hinzu. Abnehmen von der Flamme, zugeben von 75 ccm  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (2%) und 5 g Ammoniumsulfat in Krystallen. 1 Min. kochen, zugeben von verd. HCl tropfenweise bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe, abermals 1 Min. kochen und Abkühlen. Zugeben von überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. Ferroammoniumsulfatlsg. und zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ . Verbrauchte ccm Eisenaun  $\times 0,00174 = \%$  Cr. — Soll in dem Muster Mn neben Cr bestimmt werden, so wird nach dem Zusatz von Ammoniumsulfat in der Siedehitze wie oben titriert. Verbrauchte ccm Eisenaun nach Abzug der für die Cr-Titration benötigten Menge  $\times 0,0055 = \%$  Cr. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 658–59. August. [6/5.] Wheeling. West Virginia. WHEELING MOLD u. FRUNDRY Co.) GRIMME.

E. D. Koeppling, *Über eine Schnellbestimmung von Kupfer in Hochofenstahl und Gußeisen.* 3–10 g der zu untersuchenden Probe werden in 35 ccm HCl (1:1) oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) gel. Zugeben von schmelzender Al-Folie und 20 Min. kochen. Wandungen des Becherglases mit h. W. abspülen, durch 11 cm-Filter filtrieren u. mit h. W. nachwaschen. Filter durchstoßen und abgeschiedenes Cu in einen 300 ccm-Erlenmeyer spülen. Ungel. Al mit einer Mischung von 3 ccm  $\text{HNO}_3$  und 7 ccm W. erwärmen u. Lsg. zum Cu geben. Fl. nicht mehr als 30 ccm. 15 Min. kochen, zugeben von 7 ccm  $\text{NH}_3$ , kochen bis zum Verschwinden des  $\text{NH}_3$ -Geruches. Nach Zusatz von 10 ccm 80%ig. Essigsäure 1 Min. kochen, nach dem Abkühlen und Zusatz von 10 ccm 30%ig. KJ-Lsg. mit Thiosulfatlsg. titrieren. Indicator: Stärke. Die Thiosulfatlsg. wird so eingestellt, daß 1 ccm = 0,00125 g Cu entspricht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 696. August. [9/5.] Lockport. N. Y. Electric Smelting and Aluminium Co.) GRIMME.

Hans Arnold, *Studien über die analytische Untersuchung des Wolframs.* Das im Handel erhältliche Wolframmetall, das Verunreinigungen nur noch in geringer Menge enthält, muß je nach der Beschaffenheit auf verschiedenen Wegen in Lsg. gebracht werden. Ganz feines Wolframpulver löst sich schon in einem Gemisch von Ammoniak und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bezw. leicht O abgebenden Salzen wie Ammoniumsulfat. Größeres krystallinisches Pulver muß durch Glühen unter zeitweiliger Befeuchtung mit  $\text{HNO}_3$  oxydiert werden. Das Oxydationsprod. wird mit NaOH unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausgezogen. Größere Stücke löst man am besten elektrolytisch auf oder durch Schmelzen mit Alkalinitriten. Nitrite bilden überhaupt das



beste Lösungsmittel für Wolfram jeglicher Beschaffenheit. Im Anschluß an das Verf. von HOMMEL (Diss. Gießen 1902), welches hochgeglühte Wolframsäure durch Erhitzen mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad in einer Druckflasche in Lsg. bringt, bemerkt der Vf., daß zum Zustandekommen eines l. Salzes bei den groben Partikeln der Wolframsäure eine Erhöhung des Dispersitätsgrades bewirkt werden muß, um die Ggw. von W. gewissermaßen molekular bemerklich zu machen. Eine solche Erhöhung des Dispersitätsgrades findet durch Schmelzen mit Alkali oder Ammoniak unter erhöhtem Druck statt. Bei feinerer Verteilung aber genügt schon die geringe Hydroxylionenkonzentration der verd. Sodalslg.

Zur Analyse von Wolframmetall gibt man zu der alkal., bezw. ammoniakalischen Lsg. 50%ig. Weinsäure und fügt so viel HCl hinzu, daß die Lsg. etwa 4% freie S. enthält. Nun leitet man H<sub>2</sub>S in der Wärme ein, löst den Nd. in Bromsalzsäure und nimmt die Trennung der H<sub>2</sub>S-Gruppe in bekannter Weise vor. Bei Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe ist es nötig, zunächst die Wolframsäure herauszuschaffen und dann die Weinsäure zu zerstören. Man läßt die h. alkal. Lsg. in dünnem Strahl in stark kochende HCl einfließen; dabei scheidet sich die Wolframsäure als körniger Nd. ab. Die Filtrate werden eingedampft. Der Trockenrückstand enthält die Stoffe der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe und die Erdalkalien neben etwas Wolframsäure und große Mengen weinsaures Alkali, bezw. Ammoniumsalze. Man verglüht den Rückstand, wobei die weinsauren Salze in Carbonate übergehen. Löst man die Schmelze in W., so geht die Wolframsäure als Natriumwolframat quantitativ in Lsg., und man kann die zurückbleibenden Oxyde der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppe und die Carbonate der Erdalkalien in bekannter Weise trennen.

Dem als Parawolframat bezeichneten Ammoniumwolframat wird gewöhnlich die Formel 5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · 12 WO<sub>3</sub>, 11 H<sub>2</sub>O oder 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · 7 WO<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O zugeschrieben. Der Vf. hat diese Formeln nicht bestätigen können. Er hat stets ein Salz erhalten, das eine konstante Zus. aufweist, aus der sich mit sehr großer Annäherung die Formel 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · 5 WO<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O = (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>W<sub>5</sub>O<sub>17</sub> + 2 H<sub>2</sub>O ergibt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 74—87. 10/7. [5/6.] Berlin.)  
JUNG.

A. Mirkin, *Über die Bestimmung von Acetanilid*. Zur Best. von Acetanilid in pharmazeutischen Zubereitungen z. B. Tabletten verfährt Vf. wie folgt: 1 g Substanz 4 Stdn. kochen mit einer Mischung von 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) + 5 W., abkühlen und neutralisieren mit NaHCO<sub>3</sub>. Zugeben von HCl (6 Mol. auf 1 Mol. Anilin), abkühlen auf -10° und titrieren mit n. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. unter beständigem Schütteln. Endpunkt feststellen durch Tüpfeln auf KJ-Stärkepapier. Nichtdiazotiertes Anilin färbt letzteres blau. Nach jedem Zusatz von NaNO<sub>2</sub> sind einige Minuten zu warten, ehe die Tüpfelprobe gemacht wird. (Amer. Journ. Pharm. 86. 354—55. August. Cincinnati. Ohio.)  
GRIMME.

René Ledent, *Eine neue Konstante zum Nachweis der partiellen Entrahmung der Milch*. Die Nachprüfung der von VANDAM eingeführten Konstante zur Erkennung der partiellen Milchenträhmung, welche auf dem Verhältnis Casein:Fett = c/g basiert, ergab, daß dieses Verhältnis kleiner als 1 ist. Die Entrahmung scheint die Cornalbazahl etwas zu erhöhen. Das Verhältnis  $\frac{\text{Cornalba}}{c/g} = \frac{\text{Cornalba}}{\text{Vandam}} = C/V$  ergab für die Entrahmung engere Grenzen als c/g. C/V nimmt mit dem Grade der Entrahmung ab (s. Tabellen im Original). Bei C/V kleiner als 6 ist partielle Entrahmung anzunehmen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 229—34. Juli. [11/6.] Lüttich.)  
SCHÖNFELD.

H. M. Adams, *Handelspapain und seine Prüfung*. Die Prüfung von Papain hat neben der Best. der Verdauungskraft sich auf den Nachweis von Verfälschungen

zu erstrecken. An letzteren kommen vor allem Stärke und Pepsin in Betracht, erstere wird nachgewiesen durch die Jodrk., letzteres durch einen Verdauungsvers. in schwach saurer Lsg. Die Best. der Verdauungskraft wird am besten in neutraler Lsg. mit Fleisch oder Eiweiß ausgeführt. Die besten Resultate wurden mit Fleisch erzielt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 669—70. August. [24/4.] Detroit. Analyt. Abt. von PARKE, DAVIS u. Co.) GRIMME.

C. F. Miller, *Über die Zusammensetzung und den Wert von Fledermausguano*. Vf. bringt Analysen von Fledermausguano aus der Literatur, gibt Angaben über die Häufigkeit seines Vorkommens. Beigegeben sind Rentabilitätsberechnungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 664—65. August. [24/4.] Washington. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Soils.) GRIMME.

J. B. Tuttle und W. H. Smith, *Druckerfarben und ihre Untersuchung*. Der angewandte Analysengang ist kurz folgender: Lösen in Bzl. oder Ä. u. abtrennen des Farbpigments durch Zentrifugieren. Lsg. abdampfen. Rückstand prüfen auf Unverseifbares (Harzöl u. Mineralöl) Harz, Gummi und Leinöl. Bei schwarzen Farben Pigment versetzen und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmen. Anilinfarbstoffe werden durch A. herausgelöst. Bei farbigen Druckerfarben ist zunächst darauf zu prüfen, ob das Pigment mineralischer oder organischer Natur ist. Alles weitere besagt das Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 659—60. August. [16/4.] Washington. Bureau of Standards.) GRIMME.

Karl Enz, *Terpentin und Terpentinöl*. Vf. berichtet über seine Erfahrungen hinsichtlich der Prüfung des Terpentins und Terpentinöles. Von allen bisher empfohlenen Rkk. zum Nachweis von Verfälschungen im Terpentinöl geben zuverlässige Resultate die Probe nach HERZFELD auf Kienöl und Holzterpentinöl, sowie die Nitrobenzolprobe des genannten Autors. Keines der sonst vorgeschlagenen Verff. läßt sich praktisch zum Nachweis der obigen Beimengungen verwenden, da die Resultate entweder gar nicht im gewünschten Sinne oder doch sehr verschieden und ungünstig ausfallen. Zum Nachweis mineralöhlhaltiger Prodd., wie des Patentterpentinöles oder hochsd. KW-stoffe, ist die Best. der Bromaufnahme-fähigkeit nach der zollamtlichen Anweisung oder dem WOLFFSchen Verf., im letzteren Falle unter Anwendung einer 1 cm hohen Benzinschicht, empfehlenswert. Ebenso ist STORCH-MORAWSKYSche Probe zum Nachweis von Harzöl oder Harzessenz brauchbar. In sinngemäßer Anwendung gelten diese Prüfungen auch für das aus dem Terpentin erhaltene Destillat. (Apoth.-Ztg. 29. 785—87. 16/9. 797—99. 23/9.)

DÜSTERBEHN.

W. M. Jenkins, *Eine Methode zur Wertbestimmung von Podophyllumharz*. Nach Verss. des Vfs. ist Podophyllumharz vollständig l. in A., zu 86,4% in Ä., zu 69,1% in Chlf. u. zu 21,3% in sd. W. Als Ausschüttungsf. bei der Prüfung von Tinkturen und Fluidextrakten eignet sich am besten eine Mischung von 1 Tl. A. + 2 Tln. Chlf. In diesem Falle arbeitet man wie folgt: 5 ccm des Fluidextraktes werden in einem Scheidetrichter mit 5 ccm A., 10 ccm Chlf. und 10 ccm angesäuertem W. (2 ccm HCl auf 100 W.) kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Abätzen untere Schicht abziehen u. noch zweimal mit 15 ccm einer Mischung aus 1 Tl. A. + 2 Tln. Chlf. ausschütteln. Vereinigte Chlf.-Auszüge mit 10 ccm angesäuertem W. durchschütteln und in gewogenem Kolben abdampfen. Bei 100° bis zur Gewichtskonstanz trocknen. — Soll die reine Droge untersucht werden, werden 10 g der fein gepulverten Probe (Sieb Nr. 60) mit 25 ccm A. unter einem 75 cm langen Rohrkühler 3 Stdn. bei 80° erhitzt, dann in einem kleinen Perkolator mit A. auf 50 ccm Filtrat perkoliert. Von der Lsg. werden 10 ccm (= 2 g Droge) wie



oben weiterverarbeitet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 671—72. Aug. [24/4.]  
 Detroit. Analyt. Abt. von PARKE, DAVIS & Co.) GRIMME.

S. L. Hilton, *Petrolatum liquidum U. S. P. VIII (Paraffinum liquidum), weißes Mineralöl*. Als Reinheitskriterien für fl. Paraffinöl schlägt Vf. folgendes vor: D. 0,8750, farblos, geschmacklos, frei von Fluorescenz, Rk. mit konz.  $H_2SO_4$  höchstens hellbraun, frei von animalischen u. vegetabilischen Ölen. Bei  $0^\circ$  darf innerhalb 4 Stdn. keine Trübung eintreten. (Amer. Journ. Pharm. 86. 360—63. Aug.) GRIMME.

D. Holde, *Zur Bestimmung von Asphalt in Erdölen*. Entgegnung auf die Ausführungen von KANTOROWICZ (Chem.-Ztg. 38. 494; C. 1914. I. 1784). (Chem.-Ztg. 38. 1059. 5/9.) JUNG.

W. O. Emery, *Studien zur Analyse synthetischer Arzneimittel. I. Bestimmung von Acetanilid und Phenacetin in Mischungen*. Die Methode des Vfs. zur gleichzeitigen Best. von Acetanilid und Phenacetin in Mischungen beider beruht auf der Beobachtung, daß Phenacetin ein unl. Perjodid bildet. Das Verf. gestaltet sich wie folgt: In einem 50 ccm-Erlenmeyer werden 0,2 g Mischung mit 2 ccm Eg. zur Lsg. erhitzt, mit 40 ccm W. von  $70^\circ$  verd. und die Lsg. in einen 100 ccm-Kolben mit Glasstopfen, in welchem sich 25 ccm einer 0,2-n. Jodlsg. von  $40^\circ$  Wärme befinden, übergeführt. Erlenmeyer zweimal mit je 10 ccm W. von  $40^\circ$  nachspülen. Kräftig durchschütteln, 3 ccm konz. HCl zugeben u. bis zur beginnenden Krystallisation schütteln und auf Zimmertemp. abkühlen lassen. Ungefähr zur Marke auffüllen, über Nacht stehen lassen und auffüllen. Nach dem Umschütteln durch ein kleines, trockenes Filter filtrieren und 50 ccm Filtrat mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. titrieren. Die Berechnung erfolgt nach der Formel Phenacetin =  $I (0,008890 \times N)$ , wobei der Faktor 0,008890 der Menge Phenacetin in 1 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg.,  $N$  = Titer der Thiosulfatlsg. und  $I$  = der Zahl der verbrauchten ccm Thiosulfat ist. Statt der volumetrischen Best. kann eine gravimetrische wie folgt ausgeführt werden: Der auf dem Filter gesammelte Nd. wird unter Saugen an der Pumpe mit 10—15 ccm Jodlsg. ausgewaschen, nebst Filter in einem Schütteltrichter mit 50 ccm W. verteilt, das freie Jod mit wenig  $Na_2SO_3$  weggenommen und dreimal mit je 50 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Jede Ausschüttlung in einem anderen Schütteltrichter mit 5 ccm W. waschen. Vereinigte Ausschüttlungen durch kleines, trockenes Filter filtrieren, Chlf. bis auf 5—10 ccm abdestillieren, Rückstand in gewogenes Schälchen überspülen, trocknen und wägen. Die Berechnung erfolgt unter Zugrundelegung der Formel  $(C_2H_5O \cdot C_6H_4NH \cdot COCH_3)_2 \cdot HJ \cdot J_4$  für Phenacetinperjodid. — Enthielt die Mischung nur Phenacetin und Acetanilid, so ergibt sich letzteres aus der Differenz, anderenfalls gibt man in einen Schütteltrichter 25—30 ccm des ersten Filtrats, entfärbt mit  $Na_2SO_3$ , gibt  $NaHCO_3$  (fest) in geringem Überschuß zu u. schüttelt nach Zugabe von 1—2 Tropfen Essigsäureanhydrid dreimal mit je 60 ccm Chlf. aus. Einengen auf ca. 20 ccm, versetzen mit 10 ccm verd.  $H_2SO_4$  (1 ccm konz.  $H_2SO_4$  + 10 ccm W.), man erwärmt auf dem Wasserbade, bis die was. Fl. zur Hälfte verdampft ist, wiederholt das Einengen noch zweimal unter jedesmaligem Zusatz von 20 ccm W., versetzt mit 20 ccm W. + 10 ccm konz. HCl und titriert mit einer eingestellten Bromidbromatlsg. (von der 1 ccm = 5 mg Acetanilid ist) bis zur schwachen Gelbfärbung unter beständigem, kräftigem Schütteln. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 665—69. Aug. [30/4.] Washington. Dept. of Agriculture, Bureau of Chemistry, Lab. f. synthet. Prodd.) GRIMME.

## Technische Chemie.

**Walter F. Bittman**, *Die Anwendung der physikalischen Chemie bei technischen Verfahren*. Sammelreferat über die wichtigsten Industrien, deren Verff. auf den Erkenntnissen der physikalischen Chemie beruhen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 684—87. August. [17/6.\*] New York. Chem.-techn. Lab. der Columbia Univ.)

GRIMME.

**K. Schumann**, *Über Wasserreinigung mittels Magnesia*. Nach dem Verf. von **BAHLIG** und **ROTH** (S. 547) kann im günstigsten Falle ein Gleichgewichtszustand eintreten. Es werden einerseits Kalksalze herausgebracht, andererseits Magnesia-salze hineingebracht. Die Härte des Wassers bleibt dieselbe. (Chem.-Ztg. 38. 1068. 10/9. 1913. [Juli 1914.] Crefeld.)

JUNG.

**Bohlig und Roth**, *Über Wasserreinigung mittels Magnesia*. **SCHUMANN** (vgl. vorsteh. Ref.) scheint von der falschen Voraussetzung auszugehen, daß bei dem Verf. das Magnesiahydrat mit dem Rohwasser direkt in den Dampfkessel gelangen soll. Das W. aus den App. fließt aber völlig kalkfrei aus und kommt krystallklar zum Verspeisen. (Chem.-Ztg. 38. 1068—69. 10/9. [25/8.] Eisenach.)

JUNG.

**J. Tillmans**, *Über die Entmanganung von Trinkwasser*. In einem anläßlich der 55. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in München am 2. Juli gehaltenen Vortrage werden die chemischen und physikalischen Grundlagen, sowie die für die Praxis in Betracht kommenden Methoden der Manganentfernung aus dem Trinkwasser besprochen. Auf Grund angestellter Verss. kommt der Vortragende zu dem Schluß, daß alle heute gebräuchlichen Methoden wie die Filtration über Braunstein u. braunsteinhaltige Sande, das Permutitverf., das **VOLLMARSCHE** biologische Verf. in Dresden und die Entmanganung nach Analogie der Enteisung, Filtration über Sand mit u. ohne vorangegangener Lüftung auf die Wrkg. des vorhandenen oder sich erst bildenden Braunsteins zurückzuführen sind. Das Wesen dieser Wrkg. besteht in einem kontinuierlichen Aufnehmen des durch hydrolytische Spaltung des Manganosalzes entstehenden Manganhydrats vom Braunstein, während die frei gewordene S. im W. verbleibt. Diese Wrkg. des Braunsteins wird durch Verss., die auf den **LIESEGANGS**chen Ringbildungen basieren, sichtbar demonstriert. Die Entziehung des  $Mn(OH)_2$  durch den Braunstein kann nun in einer Manganomanganitbildung (vgl. auch **J. TILLMANS** u. **O. HEUBLEIN**, Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 27. 253; C. 1914. I. 1532), in einer oxydierenden Wrkg. des Braunsteins auf das  $Mn(OH)_2$  unter B. eines neuen mittleren Oxyds, schließlich in einer Adsorption oder in einer B. einer festen Lsg. beruhen. Empfehlenswert ist die Abbindung der freiwerdenden Säure durch alkal. Stoffe; von wesentlichem Einfluß ist die Carbonathärte (Anwesenheit von kohlsauren Salzen der alkal. Erden), sowie der Gehalt an freier Kohlensäure im W. auf den Entmanganungsprozeß, sonderlich wenn das Mangan als Sulfat vorliegt. Bei starker Inanspruchnahme des Braunstein- oder Permutitkörpers kann derselbe durch alkal. Waschung u. darauffolgendes Luftdurchleiten neben dem schon angewandten Waschen mit Permanganatlsgg. wirksam regeneriert werden. Die weiteren Beobachtungen bei den einzelnen Methoden u. die sich daran anschließenden Betrachtungen können in Kürze hier nicht wiedergegeben werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 713—24. 18/6. Frankfurt a/M. Chem. hyg. Abt. [Abt. Vorsteher: **TILLMANS**] d. Städtischen Hyg. Inst. [Direktor: **M. NEISZER**].)

PFLÜCKE.

**J. W. Bain** und **A. E. Wigle**, *Arbeiten über Filtration*. Eingehende Unterss. über die Ergiebigkeit von Sandfiltern verschiedener Korngröße bei Filtration unter



normalem Druck und unter Evakuieren. Die Resultate sind tabellarisch und graphisch zusammengestellt. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 672—75. August. [17/6.\*] Toronto, Canada. Fakultät für angewandte Wissenschaften der Univ.) GRIMME.

**Adolf Oelker**, *Verfahren zur Herstellung, Reinigung und Konzentration von Salpetersäure*. Tabellarische Zusammenstellung der Patentliteratur. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 9. 317—20. 1/9. 329—32. 15/9.) PRAGER.

**F. Kraze**, *Aus der Praxis der Puderemalliertchnik*. (Vortrag auf der II. Hauptversammlung der Techn.-wiss. Abt., Verband keramischer Gewerke, Deutschland). Der Vf. berichtet über seine bei der Herst. von *Puderemails* verschiedener Art gemachten Erfahrungen. (Sprechsaal 47. 536—38. 13/8. 545—46. 20/8. Cöthen. Friedrichs-Polytechnikum.) SCHÖNFELD.

**C. A. Mooers**, *Die Wirkung des Ensilageprozesses auf die Löslichkeit und die Aufschließung von Phosphaten*. Zurückweisung der Angriffe FORBES' (vgl. S. 594). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 695. August. [13/7.] Knoxville. Abt. für Chemie u. Agronomie der Landw. Vers.-Station für Tennessee.) GRIMME.

**Paul Rohland**, *Die physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften des Betons und Eisenbetons*. Berichtigung und Ergänzung der im Anschluß an den Vortrag des Vfs. (Chem.-Ztg. 38. 573) in der Diskussion geäußerten Ansichten. (Chem.-Ztg. 38. 1067—68. 10/9. Stuttgart.) JUNG.

**J. Newton Friend** und **C. W. Marshall**, *Der Einfluß des Molybdäns auf die Korrosion von Stahl*. Nach Verss. der Vff. übt ein Mo-Gehalt des Stahles auf die Korrosion durch Süßwasser, Salzwasser, verd.  $H_2SO_4$  (0,05 und 0,5%) keinen besonderen Einfluß aus. Wird jedoch der Stahl abwechselnd der Feuchtigkeit und Trockenheit ausgesetzt, so wirkt Mo ungünstig. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 460—61. 15/8. Worcester; Ref. nach Mitteilungen des Iron and Steel Institute, Mai 1914.) GROSCHUFF.

**W. Rosenhain** und **J. L. Haughton**, *Über ein neues Mittel zum Ätzen von Stahl*. Nach Verss. der Vff. ist die beste Zus. des Ätzmittels für mikroskopische Untersuchung von Stahl 30 g  $FeCl_3$ , 100 ccm konz.  $HCl$ , 1 g  $CuCl_2$ , 0,5 g  $SnCl_2$ , 1000 ccm W.; es färbt Ferrit dunkel (durch Nd. von Cu) u. läßt Perlit hell. Weiter eignet es sich gut zur Ermittlung der Verteilung des P im Stahl. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 461. 15/8.; Ref. nach Mitteilungen des Iron and Steel Institute, Mai 1914.) GROSCHUFF.

**F. Schönfeld** (gemeinsam mit **B. Kloß**), *Stickstoffassimilation bei obergärigen Bieren*. (Vgl. S. 272.) Eine Reihe von Unterss., welche sich sowohl auf die schwach vergorenen Süßbiere, als auch auf das hoch vergorene Berliner Weißbier erstreckten, ergab, daß die *N-Aufnahme* eine größere ist, als bei den untergärigen Bieren. Beim Weißbier steigt der Anteil an assimilierbarem N bis über 40% hinaus. Diese erhöhte Assimilation ist sowohl auf Rasseneigenarten der obergärigen Hefe, wie auf Anwendung höherer Temp. bei der Obergärung zurückzuführen (vgl. Tabellen im Original). (Wechschr. f. Brauerei 31. 345—46. 29/8.) SCHÖNFELD.

**F. W. Kressmann**, *Die Herstellung von Äthylalkohol aus Holzabfällen. Versuche über die Hydrolyse von Weißfichtenholz*. Die Verss. des Vfs. lassen folgende

Schlüsse zu: Das Maximum der B. von Zucker bei der Hydrolyse von Weißbichtenholz liegt bei 7,5 Atm. Sinken oder Steigen des Druckes vermindert die Ausbeute. Die Kochdauer bei genanntem Druck ist weniger einflußreich als der Grad der Zerkleinerung. Ein im Großen durchgeführter Vers. ergab eine Ausbeute von 22 bis 23% der Trockensubstanz an Zucker, welche über 91% A. bei der Vergärung lieferten. Als Nebenprodd. entstanden ca. 1,4% Essigsäure, während die B. von Ameisensäure je nach den Versuchsbedingungen schwankte. Betreffs Einzelheiten, besonders der nötigen Apparatur, die an Zeichnungen erklärt ist, muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 625—30. August. [6/4.\*] Madison. Forest Service des U. S. Dept. of Agriculture. Forest Prod. Lab.)

GRIMME.

W. F. Faragher, *Untersuchung über den Chemismus des Waschens*. Zusammenfassender Bericht über die beim Waschen und Reinigen mit den verschiedensten Waschmitteln sich abspielenden chemischen Rkk., mit besonderer Berücksichtigung der Einw. der Mittel auf die Gespinnstfaser. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 640—49. August. [17/4.] Lawrence. Kansas Univ. Abt. für industr. Chemie.)

GRIMME.

A. Cobenzl, *Photochemie und Photomechanik auf der Weltausstellung für Buchgewerbe und Graphik zu Leipzig*. Besprechung der Rohmaterialien, einer Anzahl von auf der „Bugra“ ausgestellten App., graphischer Farben, der Verwendung von Bakeliten und der Herst. der Papiere. (Chem.-Ztg. 38. 1065—67. 10/9. Nußloch bei Heidelberg.)

JUNG.

Stanislaw Nitsch und Fritz Winterstein, *Über Paraffinfabrikation*. Besprechung der neueren Arbeitsmethoden und der dabei gemachten Erfahrungen und Beobachtungen der Vf. (Petroleum 9. 1637—40. 19/8. 1672—74. 16/9. Preßburg.)

SCHÖNFELD.

James Mc Connell Sanders, *Die fraktionierte Destillation des Petroleums*. Die Best. der D. der einzelnen Fraktionen bei der fraktionierten Dest. des *Petroleums* nach ENGLER kann nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren ausgeführt werden. Man leitet das Destillat in die eine von zwei durch W. abgesperrten kommunizierenden Röhren und stellt die Trennungsfäche mittels eines Niveaugefäßes auf den Nullpunkt der Raumteilung ein, die bei der Gleichartigkeit beider Röhren auch zum Messen der beiden Flüssigkeitshöhen dienen kann. Beide Röhren sind von einem mit W. gefüllten Glasmantel umgeben. Zur Entleerung des Öles senkt man das Wasserniveau und läßt das Öl nach Drehung eines Winkelhahnes abfließen. — Für die Unters. *schwerer Öle* verwende man einen HOFFMANNschen Kolben mit zwei seitlichen, in entgegengesetzter Richtung liegenden Ansätzen, von denen der nach schräg oben gerichtete das Thermometer aufnimmt. Um den Kolben vor der Zerstörung durch die anzuwendenden hohen Temp. zu schützen, versilbert man ihn bis zum Abzugsrohr und umgibt ihn dann elektrolytisch mit einer 0,2—0,6 mm dicken Kupferschicht, in welcher ein Beobachtungsloch ausgespart wird. Die Kondensation von W. im Kolbenhals wird durch einen elektrischen Heizkörper verhindert. Zur Best. des *Wassers* zentrifugiert man die in Frage kommenden Fraktionen in einem geteilten Rohr; das am Kühler haften gebliebene W. wird mit A. ausgewaschen und durch Messen des mittels Mg-Amalgam entwickelten H bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1697—1703. Juli. Mexico City.)

FRANZ.

Benjamin T. Brooks und Raymond F. Bacon, *Die Fluorescenz von Petroleumdestillaten*. Die Vf. besprechen ausführlich die bekannteren Theorien über die



Fluorescenz von Petroleumdestillaten. Der ENGLERSchen Kolloidtheorie ist der Einwand entgegenzuhalten, daß die Fluorescenz auch bei oftmals wiederholter Dest. bestehen bleibt; harzartige oder Asphaltverbb. kommen also nicht in Betracht. Außerdem sind unter dem Ultramikroskop keine festen Verb. sichtbar, ebensowenig wie es gelingt, die Fl. zum Ausflocken zu bringen. Filtration durch Fullererde zerstört die Fluorescenz, desgleichen die Einw. von Oxydationsmitteln. Durch Behandeln mit  $H_2SO_4$  gelingt es, den Träger der Fluorescenz aus den Destillaten herauszuziehen. Durch Neutralisation der sauren Waschwässer mit CaO und Extraktion des zur Trockne verdampften Filtrats mit A. konnten geringe Mengen einer *krystallinischen Verb.* isoliert werden, deren Lsgg. prächtig fluorescierten. Die Analyse ergab die Bruttoformel  $C_{14}H_{18}$ . Höchstwahrscheinlich liegt eine Mischung vor von mehreren Benzolverbb., wie Chrysen, Fluoren oder Pyren. Halogenisation, resp. Hydrogenisation zerstört das Fluorescenzvermögen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 623—25. August. [6/4.\*] Pittsburgh. MELLON Inst. d. Univ.) GRIMME.

Leopoldo Barta, *Das Rohöl von Comodoro Rivadavia*. Bericht über die Unters. der aus verschiedenen Bohrungen entnommenen Rohöle. Die Resultate sind tabelarisch zusammengefaßt. Man erhält aus dem Rohöl  $12\frac{1}{2}\%$  primäres Petroleum mit hohem Flammpunkt und guter Brennfähigkeit. (Petroleum 9. 1669—71. 16/9.)

SCHÖNFELD.

John H. K. Burgwin, *Der Zusammenhang der Zusammensetzung der Kohlenasche zu ihrer Schmelztemperatur*. Vf. macht auf verschiedene Ungenauigkeiten in der gleichlautenden Arbeit PALMENBERGS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 277; C. 1914. I. 1790) aufmerksam. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 694—95. August. [29/5.] Pittsburgh.)

GRIMME.

Georg Anderson, *Beiträge zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefel*. Mit *Eisenoxydpräparaten* wurden Verss. angestellt über die *Absorption* von trockenem, praktisch luftfreiem und von *feuchtem* reinen und feuchtem  $NH_3$ -haltigen  $H_2S$  angestellt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengestellt: Die Leistungsfähigkeit der Reinigungsmassen ist nicht proportional ihrem Eisengehalte; sie wächst mit dem Grade der mechanischen Verteilung; sie sinkt mit der Geschwindigkeit des Gasstromes. Der Hydratwassergehalt des  $Fe(OH)_3$  hat praktisch keinen Einfluß auf dessen Wirkungsgrad. Wird die äußerlich mit  $H_2S$  gesättigt scheinende Reinigungsmasse noch länger seiner Einw. ausgesetzt, so ist die weitere S-Aufnahme unverhältnismäßig gering.  $NH_3$ -haltiger  $H_2S$  ergab die gleichen Resultate. Die Zus. des Reaktionsproduktes ist in beiden Fällen gleich. Von dem aufgenommenen S sind 15—38% durch  $CS_2$  extrahierbarer S und ca. 4% S als  $FeS_2$  vorhanden, berechnet auf die Gesamtmenge an aufgenommenem S. Bei Verss. mit  $H_2S$  in etwa der Verdünnung, wie sie in rohem Leuchtgas vorkommt, war die Ausnutzung des Reinigungsmaterials erheblich gegen die bei der Verwendung von konz.  $H_2S$  gesunken. Im folgenden beschreibt der Vf. die *Gasreinigung mit Eisenoxydhydrat* in der Reinigeranlage des Gaswerkes Hannover (Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden) u. die *Reinigung des Leuchtgases von organischen S-Verbb.* Die Abnahme des organischen S im Gase der Vertikalretorten erklärt sich daraus, daß namentlich bei höherer Temp. die S-Verbb. entstehen, vielleicht zum Teil aus  $H_2S$  u. dem Graphit der Retortenwandungen; da die Vertikalretorten aber ganz gefüllt sind, so können die Gase in den relativ kühleren Kern abziehen, ohne mit der sehr h. freien Retortenwandung, wie bei Horizontalretorten, in Berührung zu kommen. Die quantitative *Best. des S im Gase* nach HEMPEL (Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., 256) liefert bei Anwendung des App. von DREH-SCHMIDT, Oxydation mit  $H_2O_2$ , und Beschränkung des Stundenkonsums auf ca.

15 Liter brauchbare Resultate. Zwecks Entfernung des organischen S ließ der Vf.  $CS_2$  in Dampfform auf Eisenoxydhydrat einwirken. Bei höherer Temp. wird  $CS_2$  durch Eisenoxydhydrat in  $H_2S$  u.  $CO_2$  umgewandelt;  $H_2S$  bildet mit dem Fe-Oxyd Schwefeleisen. Das Verf. lieferte befriedigende Resultate,  $CS_2$  läßt sich aus dem Leuchtgas durch Eisenoxyd entfernen. Das Verf. könnte vielleicht in der Praxis die Kalkreinigung ersetzen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 547—52. 6/6. 569 bis 575. 13/6.)  
SCHÖNFELD.

W. Fahrion, *Die Gerbereichemie 1913*. Fortschrittsbericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 457—64. 28/7.)  
SCHÖNFELD.

## Patente.

**Kl. 6b. Nr. 279063** vom 18/12. 1912. [12/10. 1914].

Nathan-Institut A.-G., Zürich, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Gasen, insbesondere von Gärungskohlensäure*, die Verunreinigungen aus dem Bierbrauereibetriebe enthält. Die Gase werden nacheinander durch  $W_2$ , Permanganat und konz. Schwefelsäure hindurchgeführt, wobei sie vor Eintritt in das Schwefelsäuregefäß getrocknet u. schließlich von den mitgerissenen Schwefelsäureteilchen durch Überleiten über Alkalien befreit werden.

**Kl. 12g. Nr. 279132** vom 28/6. 1913. [10/10. 1914].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Entfernen des Sauerstoffs aus Gasgemischen*. Die Gase, wie z. B. Stickstoff, Argon, Helium, Kohlenoxyd, Wasserstoff u. Neon oder Mischungen dieser Gase, werden über ein zum Glühen gebrachtes Metall, wie Zirkon oder Titan, geleitet, dessen hierbei gebildetes Oxyd bei diesen Temp. durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd nicht reduziert wird.

**Kl. 12h. Nr. 279192** vom 9/11. 1913. [10/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 221130; C. 1910. I. 1670.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Mangan-superoxydanoden nach Patent 221130*. Eine verhältnismäßig von der Materialstärke unabhängige Erhöhung der Leitfähigkeit der Anoden wird dadurch ermöglicht, daß die Zers. des Mangannitrats in der Form in mehreren Phasen zur Durchführung gelangt.

**Kl. 12h. Nr. 279253** vom 22/7. 1913. [13/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 268061; C. 1914. I. 306.)

Schott & Gen. Glaswerk, Jena, *Verfahren zur Herstellung von Elektroden, deren metallische Zuleitung durch einen Glasmantel vor der Einwirkung des Elektrolyten geschützt ist*. Es wird die Zuleitung durch die Elektrode hindurchgeführt, außerhalb derselben nahe bei den beiden Austrittsstellen mit Verdickungen ausgerüstet u. in erhitztem Zustande mit bildsamem Glas umkleidet, so daß bei ihrem Erkalten die beiden Glaskörper an die Elektrode gepreßt werden.

**Kl. 12i. Nr. 279009** vom 26/8. 1913. [8/10. 1914].

(Die Priorität der großbritannischen Anmeldung vom 5/11. 1912 ist beansprucht.)

Clarence Weston, London, *Vorrichtung zur Erzeugung von Sauerstoff*. Der Sauerstoffträger wird an einem Ende des Gefäßes, das die Form einer zylindrischen Retorte haben kann, eingebracht und am anderen Ende entleert. Die Retorte wird



so weit erhitzt, daß der Sauerstoffträger, z. B. Bleisuperoxyd, in Berührung mit Dampf und Heißluft unter Reduktion zu einer niedrigeren Oxydstufe Sauerstoff abgibt. Das aus der Retorte entleerte niedrigere Oxyd wird mit der Außenluft in Berührung gebracht, zerkleinert oder gemahlen u. in einer offenen Leitung durch eine Hebevorrichtung mittelbar oder unmittelbar wieder in die Retorte zurückgeführt, so daß der Betrieb der Retorte ununterbrochen ist. Die Neuerung besteht darin, daß zwischen der Retorte und der unterhalb angeordneten Zerkleinerungsvorrichtung ein aus drehbaren Platten bestehender Tisch vorgesehen ist und diese Platten, die zur Aufnahme eines Heiz- oder Kühlmittels hohl sein können, dazu dienen, das aus der Retorte austretende reduzierte Gut eine Zeitlang der atmosphärischen Luft bei geeigneter Temp. auszusetzen, ehe es gemahlen wird. Dadurch wird die Regenerierung des Gutes zu Superoxyd wesentlich gefördert und überdies das Zusammenkleben beim Mahlen verhütet, so daß das gemahlene Oxyd eine trockene, pulverige M. bildet.

**Kl. 12i. Nr. 279 010** vom 8/11. 1913. [8/10. 1914].

Hugh Kelsea Moore, Berlin, Coos, New Hampshire, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelalkalien*. Es wird Alkalisulfat mit einem Reduktionsmittel und Natriumcarbonat ständig in eine Heizkammer eingeführt, welche so hoch erhitzt wird, daß das Sulfat zu Sulfid reduziert u. das entstehende Sulfid mit dem Carbonat geschmolzen wird, wobei das Gemisch gegebenenfalls im geschmolzenen Zustande abgeführt werden kann.

**Kl. 12i. Nr. 279 074** vom 25/10. 1913. [9/10. 1914].

Christian Nagelschmidt, Sterkrade, Rheinland, *Vorrichtung zum Heben von Flüssigkeiten, insbesondere Schwefelsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Säurebehälter und dem Emulseur ein Heber geschaltet ist, dessen oberster Punkt über dem Behälter liegt.

**Kl. 12i. Nr. 279 076** vom 13/9. 1913. [6/10. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Thionylchlorid*. Es wurde gefunden, daß man *Thionylchlorid* in einfacher Weise und mit guter Ausbeute dadurch erhalten kann, daß man *Schwefel* oder *Einfachchlorschwefel* mit Chlor u. *Chlorsulfosäure* oder *Zweifachchlorschwefel* mit Chlorsulfosäure behandelt. Die B. von Thionylchlorid kann durch Zusatz eines geeigneten Katalysators, wie Antimonchlorid oder Quecksilberchlorid, beschleunigt werden.

**Kl. 12i. Nr. 279 310** vom 27/7. 1913. [15/10. 1914].

(Die Priorität der großbritannischen Anmeldung vom 24/12. 1912 ist beansprucht.)

Courtaulds Limited, London, *Verfahren, Sulfidlösungen von durch Aufnahme von Schwefel sich bildenden Polysulfiden frei zu halten, bezw. zu befreien*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfidlösungen in Gegenwart alkalisch reagierender Substanzen (z. B. Alkalien oder alkalischen Erden) mit Glucose oder ähnlich wirkenden organischen Substanzen behandelt. Das Verf. wird z. B. zur Regeneration der für die Entschwefelung von Viscoseseide benutzten Bäder verwendet. Man kann auch die Regenerationsmittel von vornherein den zur Entschwefelung verwendeten Sulfidlsgg. zusetzen, um auf diese Weise die B. von Polysulfiden zu verhüten.

**Kl. 12i. Nr. 279 389** vom 28/9. 1913. [15/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267872; C. 1914. I. 198.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Dar-*  
XVIII. 2.

stellung wasserfreier *Hydrosulfite*, dadurch gekennzeichnet, daß die letzten Anteile des zu entfernenden W. in Anwesenheit von Anilin oder anderer ähnlich wirkender organischer Basen bei Temp. von etwa 60—65° abdestilliert werden.

**Kl. 12k. Nr. 279133** vom 5/6. 1913. [8/10. 1914].

Georg Grube, Dresden, und Johannes Krüger, Weissig b. Riessa, *Verfahren zur Herstellung von Dicyandiamid oder einer im wesentlichen aus Dicyandiamid bestehenden Masse aus Kalkstickstoff*. Es wurde gefunden, daß die B. des *Dicyandiamids* mit einem Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute stattfindet, wenn man in dem wss. Auszug des *Kalkstickstoffs*, der ein Gemenge von saurem Calciumcyanamid mit freiem Calciumhydroxyd darstellt, das Konzentrationsverhältnis zwischen Cyanamid und Kalk so einstellt, daß in der Lsg. auf 1 Mol.  $\text{Ca}(\text{NH}\cdot\text{CN})_2$  insgesamt 2 Mol.  $(\text{CN})\text{NH}_2$  enthalten sind, und daß man, während die Umwandlung des Cyanamids in Dicyandiamid bei höherer Temp. vonstatten geht, durch entsprechende weitere Bindung des Kalkes, sei es durch Ausfällen als unl. Kalksalz, wie Carbonat, oder durch Bindung an eine stärkere S. oder durch Zugabe frischen Cyanamids, dieses Konzentrationsverhältnis nach Möglichkeit dauernd aufrechterhält. Dieses Konzentrationsverhältnis besteht, wenn die Menge des mit Salzsäure (und Methylorange) titrierbaren Kalkes dem Gesamtgehalt der Lsg. an zweibasischem Cyanamid  $\frac{1}{4}$ -äquivalent ist.

**Kl. 12k. Nr. 279134** vom 16/1. 1914. [10/10. 1914].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Sättigungsgefäß zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus den Gasen der trockenen Destillation von Brennstoffen*, bei dem die Gase durch eine oder mehrere längliche Tauchhauben in das Sättigungsbad eingeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß der obere Teil des Sättigungsbades durch von den Hauben ausgehende Querwände in einzelne Zonen unterteilt ist.

**Kl. 12i. Nr. 279312** vom 28/3. 1912. [16/10. 1914].

Chr. Christiansen, Kristiania, *Verfahren zur Behandlung von Meerespflanzen*. Die zu verarbeitenden Meerespflanzen werden mit oder ohne vorausgehende Behandlung mit sauren oder alkal. Lsgg. einem Gärverf. unterworfen, wodurch die verschiedenen Bestandteile der Pflanzen in l. bzw. in verwertbare Form übergeführt werden. Für die Vergärung eignet sich besonders eine bei der Verwesung von Tang auftretende Bakterienart, die sich unter gewissen leicht herzustellenden Bedingungen entwickelt und dabei auf gewisse Bestandteile des Tangs auflösend einwirkt.

**Kl. 12o. Nr. 279254** vom 12/7. 1913. [14/10. 1914].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von Arsensäureverbindungen der höheren, mehrwertigen Alkohole und deren Salzen*. Es wurde gefunden, daß man Arsensäureverb. der höheren, mehrwertigen Alkohole, welche zum Teil das Arsen in sehr fester Bindung enthalten, dadurch gewinnen kann, daß man höhere, mehrwertige Alkohole oder ihre Ester mit Arsensäure oder Arsensäureanhydrid im Vakuum auf höhere Temp. erhitzt. Das Reaktionsprod. von Mannit und Arsensäure gibt mit Magnesiumoxyd eine Verb. von der Formel  $(\text{Mannit}\cdot\text{AsO}_2)_2\text{Mg}$ , die ein weißes Pulver bildet. Aus Inosit oder aus *Inosithexacetat* erhält man *Inositorsensäure*, deren Mg-Salz ein amorphes, in W. l. Pulver ist.

**Kl. 12o. Nr. 279255** vom 3/7. 1913. [14/10. 1914].

Ernst Freudenberg und Ludwig Kloeman, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung hochmolekularer Oxyfettsäureester*. Es hat sich gezeigt, daß man Öle und



*Fette* durch anhaltende Behandlung mit *Wasserstoffsperoxyd* oder *Wasserstoffsperoxyd* abgebenden Körpern in Ggw. von Katalysatoren derartig oxydieren kann, daß sie in therapeutisch wertvolle Körper übergehen. Die so gewonnenen Körper haben ein gegen vorher erhöhtes spezifisches Gewicht. Ferner sinkt die Jodzahl je nach der Dauer der Oxydation beliebig bis auf Null. Bei der Oxydation kann man so vorgehen, daß man die Öle oder Fette emulgiert und dann den Katalysator und langsam *Wasserstoffsperoxyd* zugibt. Statt des Emulgierens kann man auch die Öle oder Fette in organischen oder anorganischen Lösungsmitteln lösen. Die gewonnenen Produkte haben sich insbesondere bei der Behandlung der Spasmophilie bewährt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Lebertran*, außerdem sind die Prodd. aus *Olivenöl*, *Leinöl*, *Sesamöl* und *Butterfett* angeführt.

Kl. 12. Nr. 279256 vom 23/9. 1913. [15/10. 1914].

Hans Pringsheim, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von krystallisierten Dextrinen* bei der Vergärung von Stärke durch *Bacillus macerans*, gekennzeichnet durch die Anwendung von Petroläther als Fällungsmittel. Man erhält hierdurch eine bessere Ausbeute als bei der bekannten Anwendung von Chlf. oder Ä.

Kl. 12. Nr. 279314 vom 18/5. 1913. [15/10. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus den Arylamiden der 2,3-Oxynaphthoesäure*. Es wurde gefunden, daß *Formaldehyd* bei gewöhnlicher Temp. auf die Arylamide der 2,3-Oxynaphthoesäure in alkal. Lsg. sehr leicht einwirkt, und daß dabei Prodd. entstehen, welche aus den alkal. Lsgg. durch Ausfällen mit verd. SS. isoliert werden können. Die Verb. aus 2,3-Oxynaphthoesäureanilid stellt ein schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, ll. in Aceton, A., Ä., Essigester und Eg., wl. in Bzl., Petroläther oder Solventnaphtha. Beim Erhitzen auf höhere Temp. zersetzt es sich unter Braunfärbung. In verd. Natronlauge ist es mit gelber Farbe l. — Bei der Anwendung der Prodd. ist es möglich, die mit der alkal. Lsg. der Kondensationsprodd. imprägnierten Baumwollwaren vor der Einw. der Diazoverb. längere Zeit liegen zu lassen, ohne daß hierdurch das Resultat ungünstig beeinflußt wird, während es sich bei der Benutzung der nicht mit Formaldehyd kondensierten 2,3-Oxynaphthoesäurearylamide empfiehlt, zur Erzielung der vollen Farbtiefe mit der Behandlung der imprägnierten Baumwollstränge oder Copse mit Diazoverbb. nicht zu lange zu warten.

Kl. 12p. Nr. 279012 vom 13/9. 1913. [6/10. 1914].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Homologen der Chinaalkaloide*, dadurch gekennzeichnet, daß man Chinaketone in der üblichen Weise mit Hilfe von organischen Magnesiumverb. in tertiäre Alkohole überführt. — *C-Methylcinchonin*,  $C_{20}H_{21}ON_2$ , aus Cinchonin in Ä. und  $CH_3MgJ$  in Ä. beim Stehen und Zers. des Prod. mit wasserhaltigem Ä. u.  $NH_4Cl$ -Lsg., weiße, glänzende Nadelchen aus wasserhaltigem Ä. oder verd. A. mit  $2H_2O$ , F. 116—117°, ll. in A., wl. in Ä., unl. in W. — *Monochlorhydrat*, krystallinisches Pulver aus W., F. 270°. — *C-Methylchinin*,  $C_{21}H_{23}O_2N_2$ , aus Chinin in Bzl. u.  $CH_3MgJ$  in Ä. u. Zers. des Prod. mit wasserhaltigem Ä. und  $NH_4Cl$ -Lsg., farblose Nadeln aus verd. A. mit  $2H_2O$ , F. 115°. — *Monochlorhydrat*, F. 152°, all. in W. — *C-Phenylidihydrochinin*,  $C_{26}H_{30}O_2N_2$ , aus Dihydrochinin in Bzl. u.  $C_6H_5MgJ$  in Ä. u. Zers. des Prod. mit feuchtem Ä. u.  $MgCl_2$ -Lsg., farblose Krystalle aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol, F. 181—182°.

