

Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II.

Nr. 22.

2. Dezember.

Apparate.

Clayton Beadle und **Henry P. Stevens**, *Apparat zum Trocknen von Papier zu Versuchszwecken*. Da die Güte des Papiers wesentlich von der Art des Trocknens abhängt, ist es nötig, das im Laboratorium zu benutzende Verf. möglichst dem in der Praxis gebräuchlichen anzupassen. Vf. beschreiben einen einfachen App., der diese Bedingung erfüllt und erlaubt, 50 schmale Bogen zu gleicher Zeit zu trocknen. Er besteht im wesentlichen aus einem Zinnzylinder — als geeignet hat sich eine Länge von 13 Zoll u. ein Durchmesser von 10 Zoll erwiesen —, der am oberen Ende durch eine Asbestplatte verschlossen ist und am unteren Ende einen Flansch besitzt, mit dem er auf einem Dreifuß steht. Die zwischen dem Flansch verbleibende Öffnung hat 6 Zoll im Durchmesser. Im Inneren des Zylinders kreisen die Abgase eines Bunsenbrenners, die durch eine geeignet angebrachte Platte gleichmäßig im Zylinder verteilt werden, u. deren Temp. mittels eines durch die Asbestplatte geführten Thermometers gemessen werden kann. Außen um den Zylinder wird das zu trocknende Papier, von Tuch umgeben, gewickelt. Das Trocknen ist in etwa $\frac{1}{2}$ Stde. beendet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 730—31. 31/7. [8/6.*]) RÜHLE.

Georg Köhler, *Tragvorrichtung für Substanzröhrchen an Schmelzpunktsbestimmungsthermometern*. An das untere Glasmaterial eines Thermometers ist eine Tragevorrichtung aus Glas angeschmolzen, in deren röhrenförmige Ausläufe die Schmelzpunktsröhrchen gestellt werden. Die Thermometer werden von der Firma ED. LUCKE, Berlin N 65, angefertigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 528. 11/9. [20/6.] Hermsdorf b. Berlin.) JUNG.

J. F. Friedrichs, *Filtriertrichter*. Der Trichter, der einen Büchnertrichter aus Glas darstellt, besteht aus einem Glasrichter mit gebrochener Wand, in den ein Konus mit siebartig durchlöcherter Boden eingeschliffen ist. Auf den Konus kann ein Deckel mit einem Chlorcalciumrohr aufgeschliffen werden. Die Trichter werden von der Firma GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach in Thüringen, angefertigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 528. 11/9. [29/4.] Chem. Lab. d. Univ. Jena.) JUNG.

H. Hanemann, *Metallmikroskopie mit Anwendung polarisierten Lichtes*. (Vgl. HANEMANN und ENDELL, Stahl u. Eisen 33. 1644; C. 1913. II. 1773; ENDELL und HANEMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 267; C. 1914. I. 423.) Vf. beschreibt eine Verbesserung des von ihm früher beschriebenen Verf. zur *Untersuchung von Metallschliffen im reflektierten polarisierten Licht* (Verwendung einer BIOT-SOLEILSchen Doppelplatte an Stelle der Quarzplatte). Vf. konnte die Annahme, daß *Martensit* und *Austenit* verschiedene Phasen sind, nun sicherstellen. Alles in *Eisen-Kohlenstoff-Legierungen* auftretende *Carbid* ist sehr wahrscheinlich dieselbe Phase. In *unreinen Fe-Si-Legierungen* findet sich innerhalb des Eutektikums [Fe₃Si + FeSi]

ein durch Ätzen allein nicht sichtbar werdender dritter Bestandteil. Die *Verb. Ag₂Al* zeigt einen Anisotropieeffekt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 265—68. 6/8. [9/6.] Berlin. Metallograph. Abt. des eisenhüttenmänn. Lab. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Suchier, *Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd nach Fresenius-Classen*. Das Entwicklungsgefäß, die Trocken- u. Absorptionsgefäße des App. zur Best. von CO₂ nach FRESSENIUS-CLASSEN stehen in Aluminiumgefäßen, so daß der App. aufgestellt werden kann. Der Kühler ist ein Kugelhühler; getrocknet wird das CO₂-Gas in einer dem RUPPSchen Kaliapp. nachgebildeten Waschflasche mit konz. H₂SO₄, absorbiert in einem RUPPSchen Kaliapp. Vor- und nachgeschaltet ist eine umschaltbare Waschflasche mit Kalilauge. Der App. kann von der Firma KARL KRAMER in Freiburg i. Br. bezogen werden; die Herst. der Waschflasche, sowie des Kugelhühlers hat die Firma HUGERSHOFF in Leipzig übernommen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 527—28. 11/9. [11/7.])

JUNG.

H. Michel, *Eine Apparatur zur Beobachtung der Lumineszenzerscheinungen von Mineralien in Kathoden- und Röntgenstrahlen*. Die schematisch abgebildete, von SCHWAIGER (Wien) konstruierte Röhre gestattet, ein Mineral nacheinander mit Röntgen- und Kathodenstrahlen zu beleuchten, ohne daß das Mineral seine Lage wechseln oder die Vakuumröhre vorher neu evakuiert werden müßte. Weitere Vorteile sind die kleinen Dimensionen u. das infolge davon ökonomische Arbeiten. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 551—53. 15/9. Wien.)

ETZOLD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Frank Horton, *Über die Wirkung der Wehneltkathode*. (Vgl. S. 110.) Bei der Elektronenemission aus einer Wehneltkathode dient der Kalk nicht nur zur Erleichterung der Emission von Elektronen seitens des Metalls, sondern ist selbst die Quelle der Elektronenemission. Wenn ein elektrischer Strom bei erhöhter Temp. durch Kalk hindurchgeht, so ist der Betrag des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs nur ein kleiner Bruchteil der Menge, die man erwarten müßte, falls das Leitungsvermögen ganz elektrolytisch wäre. Die chemische Verb. von Calcium und Sauerstoff ist an sich nicht imstande, eine merkbare Elektronenemission zu veranlassen. Hieraus folgt, daß weder die von FREDENHAGEN (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 65. 42; C. 1913. II. 229) noch die von GEHRTS (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 1913. 1047) vorgeschlagene Theorie das Verhalten der Wehneltkathode zu erklären vermag. (Philos. Magazine [6] 28. 244—52. August. Cambridge. CAVENDISH Lab.)

BUGGE.

W. C. Mc C. Lewis, *Über die Beziehung zwischen dem inneren Druck von Flüssigkeiten, ihrer Dielektrizitätskonstante und Permeabilität*. Nach bekannten Prinzipien werden die Minimalwerte für den inneren Druck einiger Fl. berechnet. Für diese Werte gilt ungefähr die OBACH-WALDENSche Regel von der Proportionalität mit der Dielektrizitätskonstante. Eine theoretische Erklärung hierfür ergibt sich durch die Annahme, daß die Molekularkräfte nicht elektrostatischer, sondern elektromagnetischer Natur sind, daß also die Molekeln als kleine Magnete aufzufassen sind. Dementsprechend besitzen Fl. mit hohem inneren Druck eine kleine Permeabilität. Auf einige weitere Ausführungen über den Zusammenhang dieser Größen kann im Referat nicht näher eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] 28. 104—16. Juli. [Februar.] MUSPRATT Lab. Physical and Electrochem. Univ. of Liverpool.)

SACKUR.

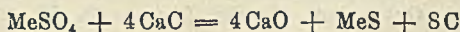
W. Steubing, *Bemerkung zu der Arbeit der Herren R. W. Wood und G. A. Hemsalech*: „Die durch Ultra-Schumannwellen erregte Fluorescenz von Gasen“. (Vgl. S. 291.) Vf. weist nach, daß die Erklärung der von WOOD beobachteten Emission als Fluorescenz durch Ultra-Schumannstrahlen nicht stichhaltig ist. Um eine solche Erklärung zu rechtfertigen, müßte nachgewiesen werden: 1. daß das angebliche Fluorescenzspektrum verschieden ist von dem des erregenden Funkens, 2. daß die Versuchsanordnung von WOOD jede Zerstreung des Funkenlichtes ausschließt, 3. daß die „Ultra-Schumannwellen“ WOODS ihre Existenz auch auf andere Weise als durch „Pseudofluorescenz“ kundgeben. Alle diese Forderungen sind nicht erfüllt. (Physikal. Ztschr. 15. 742—44. 1/8. [6/6.] Aachen. Techn. Hochschule.)
Physik. Inst.)
BUGGE.

W. M. Thornton, *Der Druckverlust bei Gasexplosionen*. Der Maximaldruck, der sich bei Gasexplosionen einstellt, ist bekanntlich geringer, als man erwarten sollte. Die neueren Erklärungsverss. sind folgende: 1. Die spezifischen Wärmen der Gase wachsen beträchtlich mit der Temp. — 2. Es findet ein Nachbrennen statt. Beide Erklärungen sind nach Ansicht des Vfs. unzureichend. Man muß vielmehr annehmen, daß zwischen zwei sich vereinigenden Molekeln Kohäsionskräfte wirksam sind, welche den Gesamtdruck des Gases verringern. Diese nehmen allmählich ab, so daß die Translatationstheorie eines Gases nach der Explosion langsamer abnimmt, als es bei einem sich normal abkühlenden Gase der Fall sein müßte. Diese Theorie wird an Verss. von CLERK (Gas, Petroleum u. Ölmaschine, Bd. 1) bestätigt. (Philos. Magazine [6] 28. 18—29. Juli. ARMSTRONG College. Newcastle on Tyne.)
SACKUR.

Anorganische Chemie.

Fr. Heusler, *Studien über magnetisierbare Manganlegierung*. XI. Mitteilung. *Über Mangan-Zinnkupfer*. (X. Mitteilung vgl. HEUSLER und RICHARZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 61. 266; C. 1909. I. 907; ferner HEUSLER, WALLACH-Festschrift 467; C. 1909. II. 1529.) Aus magnetometrischen Messungen von SEMM (Diss. Marburg) an von dem Vf. gegossenen Probestücken ergibt sich, daß der *Ferromagnetismus von Mangan-Zinnkupfer* ein Maximum ist, wenn dreimal soviel Atome (Mn + Cu) als Sn-Atome vorhanden sind. Die *Magnetisierbarkeit* nimmt bei den untersuchten *Mn-Sn-Cu-Legierungen* von dem beobachteten höchsten Punkt aus schneller ab als bei den analogen Al-Legierungen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 185—88. 6/8. [6/6.] Dillenburg. Lab. der Isabellenhütte.)
GROSCHUFF.

E. Ebler und W. Bender, *Über die Aufschließung der „Rohsulfate“ bei der Darstellung des Radiums mit Calciumcarbid und Gemischen von Calciumcarbid und Calciumhydrid*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 149; 84. 77; C. 1913. II. 1652; 1914. I. 745.) Wegen des hohen Preises des Calciumhydrids ist das früher beschriebene Verf. zur „autogenen Reduktion“ der „Rohsulfate“ nur auf verhältnismäßig radiumreiche Rohsulfate anwendbar. Neue Verss. ergaben, daß man zwar mit Kohle sulfathaltige Gemische reduzieren kann, daß jedoch die Reduktion nicht mit der für die Extraktion kleiner Radiummengen nötigen Vollständigkeit erfolgt, wenn die Sulfate SiO₂ oder silicathaltige Erzurückstände enthalten. Dagegen lassen sich mit Calciumcarbid bei höherer Temp. auch stark SiO₂-haltige Rohsulfate ebenso vollständig wie die im wesentlichen nur aus Ba und Ra bestehenden Sulfatgemische reduzieren. Als zweckmäßig hat sich ein der Gleichung:



entsprechendes Mengenverhältnis erwiesen. Das Gemisch wurde 4 Stdn. auf Rotglut erhitzt u. nach Erkalten mit h. etwa 5-n. HCl (bei Ggw. von Pb mit etwa n.) ausgezogen.

Die Heftigkeit der Reduktion der Sulfate mit Calciumhydrid kann man durch Zusatz von CaC, welches zur Rk. mit den Sulfaten Wärmezufuhr bedarf, abdämmen (bei relativ reinen Rohsulfaten lassen sich bis 75% des Hydrids durch äquivalente Mengen Carbid ersetzen). Bei sulfatarmen Gemischen läßt sich die Rk. mit Carbid durch Zusatz eines Gemisches von Aluminiumsulfat und Calciumhydrid (zwecks „Innenheizung“) nicht verbessern. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 255—64. 6/8. [20/6.] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

George Mc Phail Smith, *Über die Konstitution einiger in Quecksilber aufgelöster Metalle.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 381; C. 1908. II. 761.) Mittels der zurzeit vorhandenen Angaben über die *Diffusion von Metallen in Quecksilber* lassen sich die *Molekularformeln* der bei gewöhnlicher Temp. in Quecksilber gelösten Stoffe berechnen. Berechnet man die Diffusionskoeffizienten D nach der Formel $dS = -D dt \cdot \frac{dc}{dx}$, worin dS die Substanzmenge bedeutet, welche an dem Punkte x in der Zeit dt durch den Querschnitt $q = 1$ qcm eines Diffusionszylinders unter dem Einfluß des Konzentrationsgefälles $\frac{dc}{dx}$ wandert, und stellt die Abhängigkeit des Ausdruckes D oder $10^3 \cdot D/A$ von A ($=$ At.-Gew.), resp. ihrer Logarithmen graphisch dar, so erhält man zwei getrennte Kurven, für Zn, Cd, Sn, Pb, resp. Li, Na, K, Ca, Sr, Rb, Cs, Ba, Au, Tl. Läßt man dagegen die Annahme, daß die Metalle in ihren Hg-Lsgg. alle in freier einatomiger Form existieren (v. WOGAU, Ann. der Physik [4] 23. 345; C. 1907. II. 514), fallen und nimmt statt der At.-Geww. der Metalle, welche Verbb. mit Hg bilden, das Mol.-Gew. der Hg-reichsten Verb., so erhält man nur eine Kurve bei Verwendung der Formeln Zn, Cd, Zn, Pb, AuHg₂, TlHg₂, LiHg₃, NaHg₃, CaHg₃, KHg₃, RbHg₃, SrHg₃, CsHg₃, BaHg₃, und zwar ist die Kurve für $\log M$ ($=$ Mol.-Gew.) und $\log (10^3 \cdot D/M)$ eine Gerade mit der Gleichung $\log D/M + n \log M = \log K$. Bei 10° ist $K = 13,9$ und $n = 1,4583$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 161—70. 6/8. [12/5.] Urbana, Illinois. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Raphael Ed. Liesegang, *Eine neue Art gestaltender Wirkung von chemischen Ausscheidungen.* Vf. gelangt zu folgenden Resultaten: Wandern Lsgg. von Silbernitrat und Kaliumdichromat in einer Gallertschicht gegeneinander, so entstehen zwischen ihnen eigenartig geformte Ndd. von Silberchromat (Abbildungen im Original). Die Gestalten derselben ändern sich in ganz charakteristischer Art, wenn man geringe Mengen einer S. zur Gallertschicht gibt. Dieser Zweig der Chemimorphie dürfte dann einige Bedeutung erlangen, wenn einmal der Vers. gemacht wird, die Formen der Organismen wenigstens teilweise auf deren tatsächlich vorhandene chemische Unterschiede zurückzuführen. (Archiv f. Entwicklungsmechanik d. Organismen 39. 362—74. 19/5. Frankfurt a. M. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

F. Treubert und L. Vanino, *Zur Streitfrage über die Existenz des Wismutoxyduls.* Die Vf. erklären auf Grund früherer Unterss., daß die besonderen physikalischen Eigenschaften, durch die TANATAR (Ztschr. f. anorg. Ch. 27. 437; C. 1901. II. 332) und HERZ und GUTTMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 63; C. 1907. I. 1177) die Existenz eines Wismutoxyduls beweisen wollen, nur Eigenschaften eines Gemenges von Metall u. Oxyd sind. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 564—68. 31/7.) JUNG

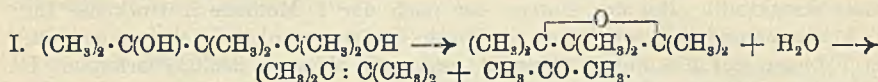
Charles Sheard, *Die positive Ionisation aus erhitztem Platin*. Vf. untersuchte die Abhängigkeit der positiven Ionisation aus erhitzten *Platindrähten* 1. von zeitweiligem Erhitzen des geerdeten Drahtes auf Temp., die höher lagen als die Temp., bei der die Messung erfolgte, 2. von zeitweiligem Erhitzen des Drahtes bei Anwendung eines negativen Potentials bei Temp., die schwache negative Ströme hervorriefen, während die positive Emission bei einer willkürlich gewählten anderen Temp. gemessen wurde, 3. vom Erhitzen des Drahtes in einer Bunsenflamme und in Kohlendioxyd, sowie nach dem Auswaschen in Salpetersäure. In den beiden ersten Fällen wurde eine Zunahme der im Hochvakuum beobachteten thermionischen Ströme festgestellt. Bei der Unters. der nach der 1. Methode in trockener Luft bei Atmosphärendruck erhaltenen positiven Ströme wurden Höchstwrkgg. nach dem Erhitzen auf 654 und 756° erzielt, wenn die Messung bei 628° erfolgte. Im Anschluß an ähnliche Resultate, die beim Erhitzen des Drahtes im reduzierenden Teil der Bunsenflamme erhalten wurden, wird die Rolle des *Wasserstoffs* bei diesen Erscheinungen diskutiert und die Theorie aufgestellt, daß der Wasserstoff, trotz seiner Affinität gegenüber Elektronen, die Erzeugung positiver Ionen dadurch beschleunigt, daß er die Wiedervereinigung positiver und negativer Ionen verhindert und die Entfernung der Elektronen herbeiführt. Erhitzen des Drahtes in CO₂ bewirkte eher eine Abnahme als eine Zunahme der positiven Ionisation. Eine Unters. des Abfalles der positiven Ströme mit der Zeit bei verschiedenen Temp. machte die Existenz von mindestens zwei Quellen der Ionisierung wahrscheinlich; die erste wies Abfallerscheinungen nach einem Exponentialgesetz auf, die zweite zeigte eine Zunahme bis zu einem Maximum, der dann eine Abnahme folgte. (Philos. Magazine [6] 28. 170—87. August. [1/3.] Ohio State Univ. Columbus, O. Phys. Lab.)

BUGGE.

Organische Chemie.

A. Kalischew, *Über die Grignard-Valeursche Reaktion zur Darstellung von Glykolen mit Hilfe von organischen Magnesiumjodverbindungen und substituierten Malonestern*. Verss., den aus *Dimethylmalonester* und CH_3MgJ erhaltenen *Glykol*, $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2$, durch Überführung in $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Br}_2$ und Behandlung des Bromids mit Zinkstaub in *Hexamethyltrimethylen*, C_6H_{18} , zu überführen, führten nicht zum Ziele infolge der Zers. des Glykols durch HBr. Bei der Darst. des Glykols wurde festgestellt, daß nicht sämtliche *Ester der zweibasischen Säuren* mit *Organomagnesiumverbö.* bis zu Ende reagieren (vgl. VALEUR, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 833; 136. 694; Bull. Soc. Chim. Paris 29. 683; C. 1903. I. 967). *Hexamethyltrimethylen glykol*, erhalten durch allmähliche Zugabe von Dimethylmalonester in Ä. zu CH_3MgJ ; als Nebenprod. wurde *Aceton* erhalten; dieses befindet sich in dem niedrig sd. Fraktionen des Reaktionsprod. Nach Verseifung wurden 2 Ss. festgestellt: *Tetramethyläthylenmilchsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$; F. 152—153°; schöne Nadeln aus PAe. *Ag-Salz*, wl. in k. W., Prismen aus h. W. — *Isobuttersäure*, Kp. 154—155°. Daraus folgt, daß die Rk. unvollständig verlief, d. h. die zweite Äthylgruppe des Dimethylmalonesters tritt nicht ganz in Rk. mit CH_3MgJ ; als Hauptprod. entsteht *Trimethyläthylenmilchsäureester*; dieser wird durch längeres Erhitzen in *Aceton* und *Isobuttersäureester* gespalten; desgleichen mit KOH und NaOH. — *Hexamethyltrimethylen glykol* (aus der Fraktion 217—236°) sd. bei 233,5—234,5°, erstarrt in der Kälte zu Kristallen; sublimiert zu federartigen, schönen Kristallen; F. 75—76°; ll. in Ä., Lg., Bzl. und A.; Ausbeute 15—20%₀. — *Tetramethyläthylen*, erhalten durch Einw. von H_2SO_4 auf den Glykol; Kp. 72—73°; addiert Br, entfärbt alkal. Permanganatlsg. — *Bromid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$; F. 170—171° aus Ä. Neben Tetramethyläthylen bildete sich *Aceton*. — Bei der

Bromierung des Glykols wurde Tetramethyläthylendibromid erhalten. Durch Einw. der bei 0° gesättigten HBr-Lsg. wurden erhalten Tetramethyläthylendibromid und ein fl. Bromid, wahrscheinlich *Monobromhydrin*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, das durch Behandeln mit W. möglicherweise in die *Verb.* $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_3)_2$, Kp. 116—117°, übergeführt wurde. Die Einw. von krystallisierter Oxalsäure ergab Tetramethyläthylen und Aceton. Die Zers. des Glykols führte stets zum ungesättigten KW-stoff, Aceton und W.; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ konnte unter den Zersetzungsprodd. niemals nachgewiesen werden. Der Zersetzungs Vorgang wird durch die Formel I. veranschaulicht:



Nach dem von SLAWIANOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 158; C. 1907. II. 134) vorgeschlagenen Schema müßte Dimethylisopropylcarbinol unter den Zersetzungsprodd. zu finden sein, was nicht der Fall ist. — Die Rk. des *Diäthylmalonesters* mit CH_3MgJ verläuft langsamer als mit Dimethylmalonester. Nur die eine Gruppe des Malonesters trat in Rk. Aus dem Reaktionsprod. erhielt der Vf. Aceton und den *Oxyester* $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, Kp. 102—104°. Durch Dest. im Vakuum und Behandlung des Reaktionsprod. mit KOH erhielt der Vf. *Diäthylmalonsäure*, F. 125°, und große Mengen einer unverseifbaren Substanz. Durch Dest. wurde aus letzterer *Diäthylelessigsäureäthylester*, Kp. 151—152°, erhalten. Der Oxyester zerfällt also bei der Behandlung mit KOH in Diäthylelessigsäureäthylester und Aceton. Mit alkoh. KOH erhält man die freie *Säure*, Kp. 191—192°. Ein Glykol wurde bei der Rk. nicht erhalten. — Die Rk. zwischen der äth. Lsg. von CH_3MgJ und *Dipropylmalonester* verläuft sehr langsam; eine Erwärmung findet kaum statt. Das Rohprod. wird durch Dest. zers.; es wurde deshalb mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verseift; das Unverseifte wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit alkoh. KOH verseift. In den Waschwässern wurde viel Aceton nachgewiesen. Aus dem Ba-Salz wurde mit HCl *Dipropylmalonsäure*, F. 157,5° aus Chlf., erhalten. Eine Oxyssäure wurde nicht erhalten. Aus dem Verseifungsprod. wurde *Dipropylelessigsäure*, Kp. 221—222°, isoliert. Die Rk. verlief demnach in der Weise, daß zunächst der *Oxyester* $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ gebildet wurde, welcher nachträglich in Dipropylelessigsäure und Aceton gespalten wurde. — Die Rk. des *Dimethylmalonesters* mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ ist weniger energisch als mit CH_3MgJ ; der Ester kann ohne Kühlung zugesetzt werden. Nach Zers. mit Eiswasser wurde das Rohprod. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ behandelt. Ein Teil des Unverseiften wurde mit Wasserdampf destilliert; nach Sättigen mit K_2CO_3 scheidet sich *Diäthylketon* aus. Die Ba-Salze wurden mit HCl zers.; sie enthielten *Dimethylmalonsäure* und wahrscheinlich *Isobuttersäure*. Das Unverseifte wurde dann mit alkoh. KOH behandelt, mit W. verd., mit H_2SO_4 zers. und die S. mit Ä. extrahiert; sie war mit *Isobuttersäure*, Kp. 155—156°, identisch. Diäthylketon und Isobuttersäure konnten nur durch Zers. des *Oxyesters*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$, gebildet werden; ein Glykol wurde nicht erhalten, folglich reagierte nur die eine Estergruppe des Dimethylmalonesters. — In analoger Weise wurden aus Dimethylmalonester und *Propylmagnesiumjodid* *Dipropylketon*, Kp. 143,5—144,5°, Dimethylmalonsäure u. eine *Oxyssäure* (Zersetzungspunkt 175°, ohne zu schmelzen) erhalten; durch Dest. geht letztere in Isobuttersäure über. Es bildet sich also ein *Oxyester*: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, der in Isobuttersäureester und Dipropylketon gespalten wird.

Die Rk. zwischen Dimethylmalonester und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ ist wenig energisch. Das Rohprod. wurde mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ behandelt. Das Unverseifte wurde der fraktionierten

Dest. unterworfen. Es enthielt *Isobuttersäureäthylester* (Fraktion 105—115°), *Diphenyl*, F. 69—70°, Kp. 253—255°, und wahrscheinlich *Benzophenon*, Kp. 304—306°. Aus den Ba-Salzen wurden mit HCl Dimethylmalonsäure und Isobuttersäure erhalten. Der Verlauf der Rk. wird durch die Annahme erklärt, daß zunächst der *Oxyester*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COOC_2H_5$, gebildet wird, der durch Spaltung Isobuttersäure und Benzophenon liefert. Das Diphenyl wurde nach folgender Rk. gebildet: $2C_6H_5J + Mg = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + MgJ_2$. — Um das Verhalten der zweiten Estergruppe der disubstituierten Malonester, deren eine Estergruppe bereits substituiert ist, gegen Organomagnesiumverb. festzustellen, wurde folgender Vers. angestellt: *Dipropylketon* und *Bromisobuttersäure* wurden mit Zinkspänen versetzt. Nach Stehenlassen und Erwärmen wurde die äth. Lsg. mit C_2H_5MgJ behandelt; das Reaktionsprod. enthielt Dipropylketon und Isobuttersäure; ein Glykol oder dessen Zersetzungsprod. wurden nicht erhalten. Die zweite Estergruppe beteiligte sich nicht an der Rk. Bei der GRIGNARD-VALEURSchen Rk. werden also nicht *Glykole*, sondern *Oxyester* der Formel $R_1R_2C(OH) \cdot C(R_3R_4) \cdot COOC_2H_5$ erhalten; nur in einem Falle gelang es, durch Verseifung die Oxysäure zu isolieren. Die GRIGNARD-VALEURSche Rk. $(R_1R_2)C(COOC_2H_5)_2 + 4R_3MgJ$ kann nur in dem Falle an beiden Estergruppen erfolgen, wenn R_1, R_2 und $R_3 = CH_3$; die Reaktionsfähigkeit der zweiten Estergruppe ist jedoch sehr gering. Wird ein R durch ein anderes Alkyl ersetzt, so verliert die zweite Estergruppe des Malonesters ihre Fähigkeit, mit Organomagnesiumjodiden zu reagieren; es bilden sich deshalb *Oxyester*. Diese sind mit einer Ausnahme (wenn R_1, R_2 und $R_3 = CH_3$) sehr unbeständig und zerfallen bei der Verseifung unter Sprengung der Kohlenstoffkette in die entsprechenden Ketone und Ester. Die Rk. eignet sich zur *Darst. symmetrischer Ketone*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 427—53. 23/5. [20/2.] Tomsk. Lab. d. analyt. Chemie. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Hans Euler und Beth Euler, *Über die Spaltung organischer Phosphorsäureester*. Ließ man einen Extrakt aus Ahornblättern auf Na-Hexosephosphorsäureester in Ggw. von Toluol einwirken, so erfolgte in geringem Umfange Spaltung des Esters. Stärkere Wirkung zeigte ein Extrakt aus keimenden Gerstenkörnern. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 292—96. 5/8. Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.)

HENLE.

G. Stadnikow, *Zur Frage der Oxoniumverbindungen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1391; C. 1913. II. 2120.) Polemik mit TSCHELINZEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 289; C. 1913. I. 1962.) Zur abgekühlten Lsg. von *Propylmagnesiumjodid* wurde eine äth. Lsg. von *Benzhydrylbutyläther* tropfenweise zugesetzt. Gasentw. fand nicht statt. Zum erhaltenen Ätherat wurde *Benzaldehyd* in Ä. tropfenweise zugesetzt; das Reaktionsprod. wurde mit W. zersetzt; eine Gasentw. wurde nicht beobachtet. Es wurden folgende Prodd. erhalten: *Propylphenylcarbinol* (29%), Kp.₁₅ 117°; *Benzaldehyd*, *Benzylalkohol* (?) und *Tetraphenyläthan*; in den niedrig sd. Fraktionen befand sich eine kleine Menge eines hochmolekularen KW-stoffs. — Bei der analogen Rk. zwischen C_2H_5MgJ und *Benzhydrylisoamyläther* und *Benzaldehyd* erhielt der Vf. *Propylphenylcarbinol*, Kp.₁₃ 114—115°, und die Ausgangsprod.; in den Zersetzungsprod. mit W. wurden nachgewiesen *Propylen*, *Propan* und *Benzylalkohol*. Es wurden weitere Beweise gebracht für die Annahme (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1219; C. 1913. I. 21), daß die Ätherate reagieren u. nicht die Alkylmagnesiumhalogenide. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 459—69. 23/5. Odessa. Techn. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

W. Haupt, *Untersuchungen über Verbindungen des Calciums und des Magnesiums mit höheren Fettsäuren*. Aus verschiedenen Verss. geht hervor, daß Calcium-

chlorid auf die Entstehung unl. Fettseifen erheblich stärker einwirkt, als Magnesiumchlorid. Geringe Mengen von NaCl genügen, um die Magnesiumseifen zu lösen. Lassen die Chlorkaliumfabriken mit dem Magnesiumchlorid geringe Mengen NaCl in die Flüsse, so kann von einer Schädigung der Seifenindustrie bei Gebrauch eines solchen W. keine Rede sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 535—36. 18/9. [16/5.] Agrikult.-chem. Inst. Königsberg.)

JUNG.

Kurt Arndt und Paul Schiff, *Physikalisch-chemische Studien über Palmitatlösungen*. Vf. bestimmten die elektrische Leitfähigkeit von 0,1- u. 0,01-n., sowie die Dichte und die innere Reibung von 0,1- u. 0,5-n. Natriumpalmitat- und Kaliumpalmitatlösungen zwischen 85 und 25°. Die Leitfähigkeit war oberhalb der Ausflockungstemp. hoch (etwa halb so hoch wie bei Natriumacetat) und nahm mit steigender Temp. zu. Der Vorgang des Ausflockens besteht in einer reversiblen Sol \rightleftharpoons Gel-Umwandlung. Das Gleichgewicht Sol \rightleftharpoons Gel stellt sich sehr langsam ein. Die Temp., bei der die Umwandlung vor sich geht, ist abhängig von der Konzentration der Lsg. und vom Kation des gel. Palmitats. Für Kaliumpalmitatlgg. liegt sie etwa 30° tiefer als für Natriumpalmitatlgg. gleicher Normalität. Ferner ist sie (wahrscheinlich infolge Verzögerungserscheinungen) verschieden, je nachdem ob man von der Lsg. oder dem Gel ausgeht. Die ausflockende Seife ist ein Gemisch von saurem und neutralem Palmitat, dessen Zus. von der Konzentration der Lsg. abhängt. Neben dem Ausflocken geht (unterhalb 62° dem F. der Palmitinsäure) das Krystallisieren der Palmitatlgg. einher. Das Ausflocken der 0,1-n. Natriumpalmitatlgg. wird durch Zusatz einer äquimolekularen Menge NaCl beschleunigt, während ein entsprechender KCl-Zusatz das Ausflocken der 0,1-n. Kaliumpalmitatlgg. nicht merklich änderte. Die D. der Palmitatlgg. weicht von der des W. nur wenig ab. Die Viscosität der 0,1-n. Palmitatlgg. ist nur wenig größer als die des W.; mit zunehmender Konzentration wächst dagegen sowohl die innere Reibung als auch ihr Temperaturkoeffizient erheblich. (Kolloidchem. Beih. 6. 201—30. 22/9. [4/7.])

GROSCHUFF.

A. Oskerko, *Über die Darstellung der Nonadecylensäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$* . Als Ausgangsprodukt zur Darst. der α, β -Nonadecylensäure wurde Stearinsäure gewählt; der Äthylester wurde mit Na in Octadecanol übergeführt; mit HBr erhält man daraus Octadecylbromid, aus letzterem wurde nach GRIGNARD Nonadecylsäure dargestellt. Durch Erhitzen mit Br geht diese in α -Bromnonadecylsäure über; nach Abspaltung von HBr erhält man Nonadecylensäure. — Stearinsäureäthylester, milchig weiße Krystalle; F. 33,5—34°, Kp.₁₅ 213—215°. — Octadecylalkohol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, aus der absol. alkoh. Lsg. des Äthylesters und metallischem Na; das Reaktionsprod. wird mit BaCl_2 -Lsg. zers.; das Gemisch von Ba-Stearat u. Octadecylalkohol wird mit Ä. extrahiert; der A. bildet weiße, seidenglanzende Blättchen; F. 58,5—59°. — Octadecylbromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$, erhalten durch Erhitzen von Octadecylalkohol mit einer bei 0° gesättigten HBr-Lsg. auf 110—120° während 3 Stdn.; silberweiße Schuppen aus h. absol. A., F. 28,5°; l. in absol. A., PAe. und Essigäther. — Nonadecylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\cdot\text{COOH}$, aus Octadecylbromid, Mg und CO_2 nach GRIGNARD (vgl. HOUBEN und KESSELKAUL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3696; C. 1902. II. 1458); als Nebenprod. wurde Hexatriacontan, $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$, erhalten; die Säure ist bereits durch SCHWEIZER beschrieben worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 569). — α -Bromnonadecylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$, aus der S., Br und P nach PONZIO (Gazz. chim. ital. 34. 80; C. 1904. II. 693), gelbliche Nadeln aus PAe., schneeweiße Blättchen aus A.; F. 59—60°. — Mit Hilfe von Diäthylanilin wurde aus der Verb. HBr abgespalten; die erhaltene α, β -Nonadecylensäure nimmt begierig Br auf in Chlf.-Lsg. und entfärbt alkal. Permanganatlgg.;

weiße Kryställchen aus A. und PAe., F. 51,5°; die vom Vf. dargestellte α -Oxy-nonadecylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$, bildet weiße Blättchen, fast unl. in PAe., zll. in A. und Essigäther, F. 83–84°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 411–16. 23/5.) SCHÖNFELD.

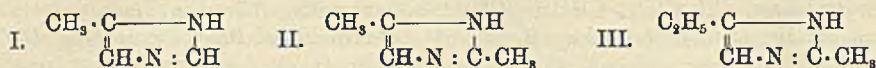
A. Oskerko, *Über Hexatriacontan*, $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$. (Vgl. vorsteh. Ref.) Das bei der Darst. von Nonadecylsäure als Nebenprod. erhaltene *Hexatriacontan* wird nach der Formel $2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X} + \text{Mg} = (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 + \text{MgX}_2$ gebildet; große, glänzende, weiße Schuppen; F. 76,5°; nicht unzers. destillierbar; wl. in Ä., Essigäther, Chlf. und PAe.; flüchtig mit Wasserdämpfen; die Eigenschaften stimmen mit denjenigen der niederen Homologen (vgl. KRAFFT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1718; 17. 2212) gut überein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 416–17. 23/5.) SCHÖNFELD.

Hans Stobbe und Alfred Lippold, *Einfluß des Lichtes auf die Polymerisation des Itaconsäureäthylesters*. Die vorliegende Arbeit, deren Einzelergebnisse im Original in Form von Tabellen wiedergegeben sind, ergab folgende Resultate, die mit denen der Polymerisation von Styrol verglichen werden. Durch spontane Polymerisation bildet sich aus dem *Itaconsäureester* der *Polyitaconsäureester*, $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4)_x$, aus dem Styrol das *Metastyrol*, $(\text{C}_8\text{H}_8)_x$, zwei amorphe Verb. von unbekanntem, jedenfalls sehr hohen Mol.-Gew. Der Verlauf beider Polymerisationsrkk. entspricht in den ersten Stadien nicht dem Massenwirkungsgesetze und hat daher autokatalytischen Charakter. Der Temperaturkoeffizient ist gering. Beide Rkk. werden durch Licht stark beschleunigt, die des Esters außerdem noch durch ein Additionsprodukt aus beiden. Die Eigenschaften der beiden Polymeren sind in vielen Beziehungen sehr ähnlich. Der *Polyitaconsäureester* ist geruch- und farblos, glasartig und brüchig, das *Metastyrol* auch geruch- und farblos, aber sonst bröckelig und pulverisierbar. Beide Polymeren lösen sich in verschiedenen Fl. unter Quellungerscheinungen auf. Ebenso bilden sie mit ihren Monomeren mehr oder weniger zähe Lsgg., aus denen die Polymeren durch A. gefällt, und die Monomeren durch vorsichtiges Erwärmen abdestilliert werden können. Einheitliche, niedermolekulare Zwischenprodd. der spontanen Polymerisationen sind nicht bekannt. Andererseits zeigen die beiden Polymeren bemerkenswerte Unterschiede. Das *Metastyrol* hat gesättigten, der Polyester anscheinend ungesättigten Charakter. Das *Metastyrol* ist durch Erhitzen restlos zu monomeren Styrol depolymerisierbar, der Polyester ist nicht depolymerisierbar, sondern liefert beim Erhitzen sehr leicht flüchtige Prodd. unbekannter Zus. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 336–44. 21/9. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma, *Über kristallisierte l-Mannose*. Durch Addition von HCN an l-Arabinose u. Verseifung der Nitrile entsteht ein Gemisch von l-Mannonsäure und Gluconsäure. Daraus wird Mannonsäurelacton isoliert. Durch Reduktion mit Na-Amalgam erhält man nach E. FISCHER 50% l-Mannose; die Vf. erhielten nur 12 $\frac{1}{2}$ %. Aus dem Phenylhydrazon wurde mit Benzaldehyd der Zucker in Form eines Sirups erhalten, der nach einigen Tagen kristallisierte. Aus A. erhält man farblose Krystalle, F. 132°, zeigt Multarotation; $\alpha_D = +14^\circ$, Enddrehung $\alpha_D = -14^\circ$. (Chemisch Weekblad 11. 902. 3/10. Amsterdam. Lab. d. Departements d. Finanzen.) SCHÖNFELD.

Adolf Windaus und Arthur Ullrich, *Über die Einwirkung von Zinkhydroxydammoniak auf Rhamnose*. 500 g Rhamnose überließ man 1 Jahr lang der Einw. von 1 l 25%ig. NH_3 u. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aus 500 g Zn-Sulfat. Als Reaktionsprodd. wurden erhalten 4(5)-Methylimidazol (I), 2,4(5)-Dimethylimidazol (II) u. eine Verb.

$C_8H_{10}N_2$, die wahrscheinlich 2-Methyl-4(5)-äthylimidazol (III.) darstellt. Ihr Pikrat,



$C_8H_{10}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln, hat F. 154°. Außerdem wurden noch zwei Verbb. in unreinem Zustande gewonnen, denen die Formeln $C_8H_{11}O_2N$ und C_8H_9ON zukommen scheinen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 276—85. 5/8. Innsbruck. Univ.-Inst. f. angew. med. Chemie.)

HENLE.

B. Mereshkowski, *Trimethylenglutar säure*. Zur Frage über die Struktur des Vinyltrimethylens von G. Gustavson. Die FECHTSche Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3883; C. 1907. II. 1493) zur Darst. von Trimethylendicarbonsäure wurde einer Nachprüfung unterzogen. Die von FECHT gezogenen Schlüsse über die Struktur des „Vinyltrimethylens“ sind durch nichts begründet; Trimethylendicarbonsäure kann nach der Methode nicht dargestellt werden. — Darst. des Glutaconsäureäthylesters. Zur abgekühlten Lsg. von Na in absol. A. läßt man Chlf. zufließen unter Kühlung; nach Filtration von NaCl und Stehen über Nacht erhält man Krystalle des Na-Derivats des Dicarboxyglutaconsäuretetraäthylesters, $(C_2H_5OOC)_2C : CNa \cdot CH(COOC_2H_5)_2$. Beim Kochen der Verb. mit HCl bis zur vollständigen Lsg. der Ölschicht bildet sich Glutaconsäureäthylester, $C_2H_5OOC \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp.₁₂ 124,5—125,5°; D_4^{19} 1,0540; n_D^{19} 1,44660; Mol.-Refr. \bar{r}_1 47,134 (ber. 46,367). — Kondensation des Glutaconsäureesters mit $C_2H_4Br_2$. Die Kondensation wurde unter den von FECHT angegebenen Bedingungen ausgeführt. Bei der Oxydation des Kondensationsprod. mit $KMnO_4$ wurden folgende Verbb. erhalten: Ameisensäure, Oxalsäure, Äthyltricarbonsäure, F. 159° unter CO_2 -Entw. (dabei bildet sich Bernsteinsäure, F. 182°); Adipinsäure, F. 149°. Unter den primären Kondensationsprodd. von Na-Glutaconsäureester u. Äthylendibromid befindet sich die Verbindung $C_4H_5COO \cdot CH : CH \cdot (COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 80°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 517—26. 23/5. St.-Petersburg.)

SCHÖNFELD.

Harry Essex, *Die Volumflächen des flüssigen Benzols und Phenols, des festen Benzols, Naphthalins und des Chlornatriums*. Vf. bestimmte nach der Methode von LUSSANA (Nuovo Cimento [5] 4. 377) und BIRON (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 65; C. 1912. I. 1951) mit dem Kompressor von TAMMANN die Volumflächen von fl. Bzl. zwischen 20 und 100°, von fl. Phenol zwischen 50 und 120°, von festem Bzl. zwischen 0 und 40°, von festem Naphthalin zwischen 20 und 100°, von NaCl zwischen 0 und 80° bei Drucken von 1—3000 kg/qcm. Außerdem wurden aus den *p-v-t*-Daten die Änderungen der Kompressionsarbeit, Kompressionswärme, inneren Energie, C_p und C_v (mit Ausnahme von fl. Bzl.) berechnet.

Die festgelegten Stücke der Volumfläche des fl. Bzl. und fl. Phenols, welche in unmittelbarer Nähe ihrer respektiven Schmelzkurven liegen, stimmen in befriedigender Weise überein mit den durch die TAMMANNsche Zustandsgleichung dargestellten Volumflächen innerhalb der Gültigkeitsgrenzen derselben (TAMMANN, Ann. der Physik [4] 37. 975; C. 1912. I. 1649). Auf der Volumfläche des fl. Phenols treten kleine Abnormitäten bei Betrachtung der Wärmeausdehnung in Abhängigkeit von der Temp. und den Druckkoeffizienten der Kompressibilität in Abhängigkeit vom Druck auf. Nach der Theorie von TAMMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 293; C. 1913. II. 1363) sind solche Abnormitäten dahin zu deuten, daß sich Molekülarten von verschiedenem Volum- u. Entropieinhalt in größerer Menge ineinander umwandeln. Die beiden Krystallarten des Phenols I und II sind aus

isomeren Molekülen, $(C_6H_5OH)_2$, aufgebaut. Bei höheren Temp. reichert sich im fl. Phenol eine dritte Molekülart (wahrscheinlich C_6H_5OH) an, deren Krystallisationsfähigkeit aber erst bei Drucken von etwa 4500 kg/qcm erwartet werden kann.

Die Volumisothermen von krystallisiertem Bzl., Naphthalin, NaCl sind nach der p -Achse konvex gekrümmt und verlaufen desto flacher, je höher der Druck, und je niedriger die Temp. ist. Die Volumisobaren sind nach der T -Achse etwas konvex gekrümmt. Die isometrischen Linien sind fast geradlinig. In diesen Beziehungen scheinen die anisotropen Stoffe von den isotropen nur quantitativ verschieden zu sein. Dagegen verlaufen die isometrischen Linien der anisotropen Stoffe einander fast parallel, während die der isotropen Stoffe in dem betreffenden Druckintervall zusammenlaufen und sich weiter bei der Temp. des absoluten Nullpunktes schneiden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 189—233. 6/8. [17/4.] Göttingen. Inst. f. Physik. Chemie.)

GROSCHUFF.

J. Buraczewski, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure*. Versetzt man eine Lsg. von Phenol in konz. H_2SO_4 mit einer abgekühlten, frisch bereiteten Lsg. von 40%ig. wss. Formaldehyd in konz. H_2SO_4 unter Kühlung u. Schütteln, so erstarrt die M. plötzlich. Die erhaltene feste M. ist unl. in organischen Solvenzien. Das Prod. ist grün gefärbt, die Farbe ist umso schwächer, je besser gekühlt wurde; bei Einw. von Alkalien schlägt die Farbe in Hellgelb um, wobei NH_3 und KCN energischer einwirken, als KOH oder NaOH. Erwärmt man die Schwefelsäurephenollsg., kühlt dann ab u. versetzt mit der Formaldehydls., so findet keine B. von festen Körpern statt. Beim Versetzen der h. Phenollsg. mit h. Formaldehyd- H_2SO_4 -Lsg. tritt Erstarrung der M. ein; die Farbe des erhaltenen Prod. war intensiv grün; bei höheren Temp. erhält man ein glänzend schwarzes Prod. (vgl. dazu NAEF, Engl. Patent 4648. A. D. 1911). Die Prodd. wirken antiseptisch und desodorisierend. Frischer Harn zeigt, mit einer geringen Menge dieser Produkte versetzt, längere Zeit keine Anzeichen der Fäulnis. (Österr. Chem.-Ztg. 17. 232—33. 1/10. K. K. Staatsgewerbeschule Krakau.)

SCHÖNFELD.

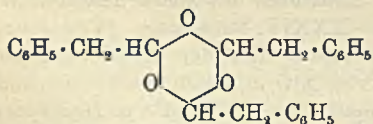
W. Ipatjew und Lugowoj, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrierung vielwertiger Phenole*. XXXIV. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1829; C. 1914. I. 1081). Bei der Hydrierung von Guajacol bei 220—240° und 100 Atm. in Ggw. von NiO erhielten die Vf. folgende Prodd.: geringe Mengen Hexahydrobenzol, Hexahydrophenol, Kp. 165° u. Hexahydroguajacol. Um sich von der Ggw. des Phenols zu überzeugen, wurde das Prod. in Ggw. von Al_2O_3 und CuO bei 250° mit H behandelt. Es wurden erhalten: Hexamethylen, kleine Mengen Tetrahydrobenzol, Hexahydrobrenzcatechin nebst unverändertem Hexahydrophenol. Aus dem Vers. folgt, daß bei gleichzeitiger Einw. der beiden Katalysatoren die Dehydratation bei niedrigerer Temp. erfolgt, und daß die Methoxylgruppe in die Hydroxylgruppe umgewandelt wird. Die Spaltung des Guajacols und dessen Umwandlung in Brenzcatechin wird folgendermaßen durchgeführt: 25 g Guajacol werden mit je 1,5 g CuO u. Al_2O_3 bei 300—305° u. 50 Atm. mit H behandelt; die erhaltene Fl. wird dest.; erhalten wurde über 50% Brenzcatechin, F. 104°. Mit Al_2O_3 ausgeführte Vers. ergaben ein teerartiges Prod.; Brenzcatechin wurde nicht erhalten. — Die Hydrierung von Anisol bei 240° und 100 Atm. in Ggw. von NiO lieferte 50% Hexahydroanisol, Kp.₇₅₃ 143—145°, wenig Hexamethylen u. Hexahydrophenol. Bei der Hydrierung des Brenzcatechindiäthyläthers wurde erhalten Hexamethylen u. der hydrierte Brenzcatechinäther, $C_6H_{10}(OC_2H_5)_2$, wahrscheinlich die cis- und trans-Form.

Die Hydrierung von Resorcinnmethyldäther ergab große Mengen Hexahydrobenzol und geringere Mengen des normalen Hydrierungsprod. Bei der Hydrierung des

Hydrochinonmethyläthers wurden neben dem normalen Reaktionsprod. größere Mengen *Hexahydroanisol* erhalten. Bei der Hydrierung der mehrwertigen *Phenole* in Ggw. von NiO werden nur im Falle des Brenzcatechins größere Mengen des normalen Hydrierungsprod. erhalten; in den anderen Fällen erfolgt Abspaltung der Methoxygruppen; das gleiche findet bei der Hydrierung von Phenolen mit ungesättigter Seitenkette statt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 470—75. 23/5. St. Petersburg.)
SCHÖNFELD.

Hans Stobbe und Alfred Lippold, *Zur Photochemie des Phenylacetaldehyds; Bildung des Triphenylparaldehyds und anderer Polymerer*. Der *Phenylacetaldehyd* bildet je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Polymerisationsprod. durch 23%ig. Schwefelsäure entsteht ein krystallinisches Trimeres, das wegen seiner chemischen Ähnlichkeit mit dem Paraldehyd als Triphenylparaldehyd bezeichnet wird. Mit 10%ig. Kalilauge bildet der Phenylacetaldehyd einen festen Amphen, in gefrierendem Eg. dimeren Aldehyd, der in seinem Verhalten an den Metacetaldehyd erinnert. Im Dunkeln und in ultravioletten Licht wird der Phenylacetaldehyd ohne Ggw. von Katalysatoren in ein zähfl. Polymeres verwandelt. Im Dunkeln schreitet die Polymerisation ständig fort. Während der Bestrahlungsperiode mit kurzweiligem Licht kommt die Rk. scheinbar zum Stillstand, um dann in der darauffolgenden Dunkelperiode um so schneller zu verlaufen. Es besteht also eine photochemische Nachwirkung. Die Hemmung während der Belichtungsperiode erklärt Vf. so, daß der spontan erfolgenden Dunkelrk. (Polymerisation) eine lichtempfindliche Gegenrk. (Depolymerisation) zuwiderläuft. Beide Rkk. führen unter den obwaltenden Bedingungen zu einem Gleichgewichte. Im langwelligen Licht wird der Phenylacetaldehyd ohne Ggw. von Katalysatoren teils zu dem zähfl. Polymeren, teils zu Triphenylparaldehyd polymerisiert. Beide Rkk. sind zwei voneinander unabhängige Vorgänge. In Ggw. von W. wird die Polymerisation des Phenylacetaldehyds verzögert. Dies gilt in gleicher Weise für die Rkk. in der Dunkelheit und im langwelligen Liechte.

Phenylacetaldehyd, $K_{p,18}$ 88°, $n_D^{20} = 1,52204$. *Triphenylparaldehyd*, $(C_6H_5O)_3$, von nebenstehender Formel. Aus Phenylacetaldehyd durch mehrtägiges Stehen mit 23%ig. H_2SO_4 . Geruchlose, weiße Krystalle aus A., F. 155—156°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., Eg., unl. in W., n_D^{20} der gesättigten (2,7%ig.) Lsg. in Phenylacetaldehyd = 1,52290. Zeigt keine Aldehydeigenschaften. Im Kathodenlichtvakuum fast unzers. destillierbar. Wird bei 13 mm teilweise, bei gewöhnlichem Druck fast vollständig zu gewöhnlichem Phenylacetaldehyd depolymerisiert. — *Dimerer Phenylacetaldehyd (Diphenylmetaacetaldehyd)*, $(C_6H_5O)_2$. Aus Phenylacetaldehyd mit 10%ig. Kalilauge. Farbloses, festes Harz, l. in A., Ä., Chlf., Bzl. und PAe. Beginnt bei 50° zu schm. Zers. sich bei Atmosphärendruck zwischen 90—100° lebhaft zu monomerem Phenylacetaldehyd. Wird auch im Kathodenlichtvakuum zum größten Teil depolymerisiert. Zeigt keine Aldehydeigenschaften. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 277—96. 21/9. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.



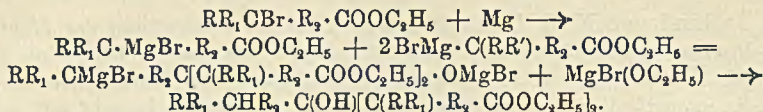
J. Salkind und A. W. Baskow, *Über die Einwirkung des Magnesiums auf α -Bromphenyllessigsäureester*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 1143; 38. 97; C. 1906. II. 315). Bei der Einw. von Magnesium auf Bromphenyllessigsäure, $K_{p,10}$ 143—146° entsteht *Diphenylacetessigester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$, weiße Nadeln aus A., F. 80° u. *Phenyllessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, K_p 220°. Die Rk. verläuft also in der gleichen Richtung, wie bei den Bromfettsäureestern.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 476—78. 23/5. Chem. Lab. des Technol. Inst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

J. Salkind und M. S. Peschekerowa, *Über die Einwirkung des Magnesiums auf α -Brommethylphenylelessigsäure- und Bromdiphenylelessigsäureester.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Äthylester der α -Bromphenylmethyllessigsäure und Bromdiphenylelessigsäure sind sehr unbeständig; der erste spaltet HBr ab, der zweite tauscht mit Leichtkieser Br gegen OH oder OC_2H_5 um. Mg ist in beiden Estern in Ggw. von Ä. II. Während bei der Einw. von Mg auf Bromphenylelessigsäure als Hauptprod. das Acetessigesterderivat erhalten wurde, lieferte Bromphenylmethyllessigsäure große Mengen *Methylphenylelessigsäureester* (50%) und 7—9% *Atropasäureester*; die Mengen des gebildeten *Dimethylphenylacetessigesters* waren sehr unbedeutend. Bei der Einw. von Mg auf Bromdiphenylelessigester wurde das Acetessigesterderivat nicht erhalten; die erhaltene Organomagnesiumverb. war durch leichte Oxydierbarkeit gekennzeichnet; bei der Zers. des Reaktionsprod. mit W. wurde 50% *Benzilsäure* festgestellt. Bei der Ausführung der Rk. in H-Atmosphäre erhielten die Vf. (ca. 55% der Theorie) *Diphenylelessigester*, neben Benzilsäure, *Äthoxybenzilsäure* und geringe Mengen einer Säure vom F. 275°. Aus der Betrachtung der Ester (I.—III.) ergibt sich, daß der I. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ II. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{Br} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ III. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ Sättigungsgrad der Br- und C-Atome den Verlauf der Rk. stark beeinflußt; der Sättigungszustand des C-Atoms nimmt mit dem Ersatz von H durch CH_3 oder C_6H_5 zu, während der Sättigungszustand des Br-Atoms sinkt; daraus ergibt sich die allmähliche Abnahme der Kondensationsfähigkeit am C und die Zunahme der Beweglichkeit des Br oder dessen Mg-Derivats. — *α -Bromphenylpropionsäure* wurde dargestellt, ausgehend von der Atrolactinsäure oder von der α -Phenylpropionsäure. — *Atrolactinsäure*, erhalten durch Addition von HCN an Acetophenon u. Verseifung des Nitrils nach SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1980). Zwecks Einführung eines Br-Atoms wurde die S. 2 Tage mit bei 0° gesättigter HBr behandelt u. darauf der Äthylester dargestellt. Das gebildete fettartige Prod. zersetzte sich bei der Dest.; Ausbeute unbefriedigend. — *α -Bromäthylbenzol* (erhalten durch Einw. von HBr auf Methylphenylecarbinol, bezw. aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und Acetaldehyd) reagiert mit Mg hauptsächlich unter B. von Dimethyldiphenyläthan (vgl. STOBBE, LIEBIGS ANN. 371. 287; C. 1910. I. 1250); wird jedoch die Rk. bei 0° ausgeführt, u. leitet man darauf bei 10—15° CO_2 durch, so erhält man neben KW-stoffen ca. 15% *α -Phenylpropionsäure*, Kp. 259—261°. Bei der Bromierung mit P und Br erhält man das Bromanhydrid der α -Bromphenylpropionsäure. Zur Überführung in den Äthylester wurde die S. mit PCl_5 behandelt und nach Dest. des PCl_5 mit absol. A. erwärmt; das Prod. konnte nicht ganz rein erhalten werden. Der Ester wurde in äth. Lsg. tropfenweise auf Mg gegossen unter Schütteln in Ggw. von J. Nach Zers. mit W. wurden die neutralen Reaktionsprodd. mit Ä. ausgeschüttelt. Aus der wss. Schicht gelang es, nach Ansäuern *Atropasäure*, F. 104—105°, zu isolieren. Die neutralen Prodd. lieferten bei der Dest. *α -Phenylpropionsäureester* (Kp. der freien S. 264°). Der Destillationsrückstand enthielt *Dimethyldiphenylacetessigester*, denn er lieferte bei der Säurespaltung mit NaOH geringe Mengen Phenylpropionsäure. — *α -Bromdiphenylelessigsäure*, durch Erhitzen von Benzilsäure mit HBr im Einschmelzrohr; F. 102—104°; der mit HBr in A. erhaltene Äthylester war nicht ganz rein. Die äth. Lsg. lieferte mit Mg *Benzilsäure*, F. 149—150°, in H-Atmosphäre *Diphenylelessigester*, F. 57—58°; aus der wss. Schicht wurde Benzilsäure u. *Äthoxydiphenylelessigsäure*, F. 114—115°, aus Ä. oder Bzl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 478—88. 23/5. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

J. Salkind, *Über die Einwirkung des Magnesiums auf Ester der β -halogen-substituierten Säuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. zwischen Mg u. den Estern

der β -halogensubstituierten SS. reagieren 2 Mol. des Mg-Derivats des Esterbromids mit der Carboxylgruppe unter B. von *Estern von zweibas. Oxyssäuren*:



Bis zu einem gewissen Grade verläuft die Rk. in der Richtung der WÜRTZ-FITTIGSchen Rk. unter B. von *Estern zweibas. Säuren*. Die erhaltenen zweibas. Oxyssäuren, dicke Fl. oder farblose, amorphe Körper, sind nicht unzersetzt destillierbar. Ein Lacton bildet nur das aus β -Jodpropionsäureester erhaltene Prod. — β -Brom- β -phenylpropionsäureester, aus Zimtsäureäthylester und HBr, angenehm riechendes Fett; spaltet bei der Dest. im Vakuum HBr ab. Liefert bei der Rk. mit Mg eine weiche M., unl. in Ä. Nach Zers. mit W. und Ansäuern wurde das Prod. mit Ä. ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Ä. erhielt der Vf. Krystalle von β, β -Diphenyladipinsäureäthylester (F. der S. 276°). Die von den Krystallen abfiltrierte Fl. wurde mit Wasserdampf dest.; das Destillat enthielt Dihydrozimtsäureäthylester, Kp. 245—250° (F. der S. 52°); aus dem Destillationsrückstand wurde β, δ -Diphenyl- γ -oxy- γ, β' -äthylphenyl- α, ϵ -pentandisäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)[CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH]_2$, isoliert; die Säure wurde erhalten durch Verseifung des erwähnten Destillationsrückstandes mit $NaOC_2H_5$ und nachträgliche Behandlung mit $Ba(OH)_2$. Die l. Ba-Salze wurden mit HCl angesäuert u. mit Ä. ausgeschüttelt; dann wurden die NH_3 -Salze gefällt; durch fraktionierte Fällung mit $BaCl_2$ erhielt der Vf. nach Ansäuern die freie S. in Form weißer Flocken, unl. in W. und Lg., ll. in A., Ä., Aceton, weniger l. in Bzl. und Chlf., F. unscharf 108—111°.

α -Dimethyl- β -brom- β -phenylpropionsäure, erhalten durch Erhitzen von Phenyl-oxypivalinsäure. Darst. nach DAÏN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 28. 159) mit HBr im Einschmelzrohr auf 100°; prismatische Krystalle, ll. in organ. Lösungsmitteln; F. 122°. Äthylester, Kp.₄₄ 193—194°, Kp.₁₇ 163—164° unter geringer Zers. Mit Mg reagiert der Ester ziemlich schwer. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodd. erfolgt in üblicher Weise, d. h. Zers. mit W., Ansäuern u. Ausschütteln mit Ä. Aus letzterem isolierte der Vf. α, δ -Tetramethyl- β, γ -diphenyladipinsäureäthylester, $C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$; F. 145,5—146°; ll. in Bzl., Chlf., Aceton, schwerer l. in A. u. Ä., unl. in W. Der Rest des aus Ä. erhaltenen Prod. wurde mit Wasserdampf dest.; das Destillat enthielt eine Verb. vom Kp. 136—138°, wahrscheinlich α -Dimethylhydrozimtsäureester (F. der S. 57°); in dem Destillationsrückstand wurde die Gegenwart von α, ϵ -Tetramethyl- β, δ -diphenyl- γ -oxy-(α' -dimethyl- β' -phenyl)-äthyl- α, ϵ -pentandisäure, $C_6H_5CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)[CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH]_2$, festgestellt. — β -Jodpropionsäureester reagiert energisch mit Mg; nach 6—7 Stdn. ist die Rk. beendet. Das Reaktionsprod. wurde wie oben behandelt. Aus dem Destillat wurde Propionsäureäthylester (Kp. 97—99°) erhalten. Im Destillationsrückstand wurde nach Verseifung Adipinsäure, F. 149°, nachgewiesen. Durch fraktionierte Fällung der l. Ba-Salze im Destillationsrückstand mit HCl u. Unters. der einzelnen Fraktionen wurde die Ggw. von γ -Oxy- γ -äthylpimelinsäureäthylester festgestellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 488—504. 23/5.) SCHÖNFELD.

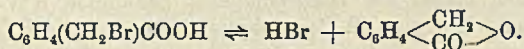
J. Salkind und S. Grabowski, Über die Einwirkung des Magnesiums auf α -Methyl- β -phenyl- β -brompropionsäureester. (Vgl. vorst. Ref.) α -Methyl- β -phenyl- β -brompropionsäure, erhalten durch Erwärmen von α -Methyl- β -phenyläthylmilchsäure (Darst. nach DAÏN aus Benzaldehyd, β -Brompropionsäureester und Zn) mit HBr auf 60°; F. 106—107°, unl. in W., l. in organ. Lösungsmitteln; schwacher Geruch, reizt die Schleimhäute. Ester: Gelbliche Fl. von angenehmem Geruch;

spaltet bei der Dest. HBr ab. Zur Rk. mit Mg muß nach BAYER mit J aktiviertes Mg zugefügt werden. Adipinsäurederivate wurden nicht erhalten. Bei der Wasserdampfdest. des Rohprod. wurde β -Phenylisobuttersäureester erhalten (F. des Nitroderivates 121°). Im Destillationsrückstand wurde nach Verseifung β, δ -Diphenyl- γ -oxy- γ -(α' -methyl- β' -phenyl)-äthyl- α, ε -pentandisäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)[CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH]_2$, festgestellt; F. 104—105°, unl. in W., l. in organ. Lösungsmitteln. Die Rk. verlief also in der gleichen Richtung, wie bei den anderen β -halogensubstituierten SS. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 504—7. 23/5.)
SCHÖNFELD.

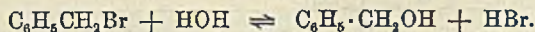
J. Salkind, Über α -Bromtoluylsäuren. Bei der Einw. von Bromdampf auf geschmolzene p-Toluylsäure nach KEKULÉ u. DITTMAR entsteht neben Bromtoluylsäure Tribromtoluylsäure; denn bei der Behandlung mit W. wurde neben α -Oxytoluylsäure Terephthalsäure erhalten; es empfiehlt sich deshalb, die Rk. in Bromoformlsg. auszuführen. Zur h. Lsg. wird allmählich 1 Mol. Br zugesetzt; F. der α -Brom-p-toluylsäure 223° aus Aceton; ll. in organ. Lösungsmitteln; glänzende Blättchen von schwachem Geruch; reizt die Schleimhaut. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Terephthalsäure, F. des Methylesters 140°. Mit A. und H_2SO_4 bildet sich der Ester der Äthoxytoluylsäure, $C_2H_5O \cdot C_6H_4COOH$, Kp.₁₈ 163—165°, Kp. 277,5—278,5°; bei der Oxydation entsteht Terephthalsäure und Essigsäure. Beim Erwärmen der Bromtoluylsäure mit PCl_5 auf dem Wasserbade entsteht das Chloranhydrid, F. 56° aus Bzl. u. Lg., scharfer Geruch, reagiert langsam mit W. Bei kurzem Erwärmen mit Methylalkohol bildet sich der Methylester, glänzende Nadeln aus PAe., F. 53—53,5°; Kp.₁₇ 160—161°. — α -Brom-o-toluylsäure, erhalten durch Erhitzen von Phthalid mit HBr im Einschmelzrohr auf 100°; Prismen, F. 147°; unl. in W., wl. in Lg., l. in Ä. und Aceton; beim Krystallisieren aus h. Aceton wird HBr abgespalten. — Methylester, dicke Fl. von stark reizendem Geruch; bei der Dest. erhält man Phthalid. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 508—11. 23/5.)

SCHÖNFELD.

J. Salkind und A. Ssemenow, Über α -Bromtoluylsäuren. (Vgl. vorst. Ref.) α -Brom-m-toluylsäure wurde nach der beim p-Derivat beschriebenen Methode, durch Bromieren in Bromoformlsg., dargestellt; weiße Krystalle, F. 151—152°, unl. in W., zl. in A., Ä. und Aceton; reizt die Haut und die Schleimhaut. Bei der Oxydation entsteht Isophthalsäure. Äthylester, dicke Fl., Kp.₁₀ 160—161°. Mittlere Verseifungsgeschwindigkeit der SS. durch W. bei 50°: Brom-p-toluylsäure: $k = 0,0004183$; Brom-m-toluylsäure: $k = 0,001331$. Bei der Verseifung der o-Verb. wird ein Gleichgewicht erreicht, wobei $\frac{2}{3}$ der S. in Lacton umgewandelt werden:



Um den Einfluß der Carboxylgruppe auf die Beweglichkeit des Br zu untersuchen, wurden analoge Verss. mit Benzylbromid angestellt:



Nach 1 Stde. wird ein Gleichgewicht erhalten; k nimmt mit der Zeit, wie bei der Brom-o-toluylsäure, ab, und die Rk. geht nicht zu Ende. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 512—17. 23/5.)
SCHÖNFELD.

Ernst Deussen, Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. A. Monoterpenreihe. (Bearbeitet von Max Ziem.) Schwefelwasserstoff-d-carvon, $(C_{10}H_{14}O)_2$, H_2S , Krystalle aus Chlf. und Essigester, F. 210—211° bei schnellem Erhitzen. $[\alpha]_D^{18} = +48,71^\circ$ (0,6026% ig. Lsg. in Chlf.). Verunreinigungen erhöhen die Rechtsdrehung. Verhält sich in Bzl. bimolekular, in Eg. monomolekular. — Schwefel-

wasserstoff-*l*-carvon, Krystalle aus Chlf. + Essigester, F. 210—211°. $[\alpha]_D^{22} = -48,44^\circ$ (0,6240% ig. Lsg. in Chlf.) — Schwefelwasserstoff-*i*-carvon, Nadelchen aus Chlf. + Essigester, F. 189—190°. — *d*-Carvoximtribromid, $C_{10}H_{16}ONBr_3$. Aus *d*-Carvoxim und Brom in Chlf. Rechteckige Täfelchen aus Bzl. + Lg., F. 119 bis 120° unter Zers., ll. in Bzl. und Ä. $[\alpha]_D^{19} = -15,17$ (6,79% ig. Lsg. in Bzl.). — *l*-Carvoximtribromid. Analog. $[\alpha]_D^{19} = +14,87^\circ$ (6,62% ig. Lsg. in Bzl.). — *i*-Carvoximtribromid, sternförmig angeordnete Nadelchen aus Bzl., F. 128° unter Zers., etwas weniger löslich in Bzl. als die aktiven Komponenten. — *d*-Carvoximtetra-*bromid*, $C_{10}H_{12}ONBr_4$. Aus *d*-Carvoxim und Brom in Chlf. Rhombische Plättchen aus Lg., F. 126—127°, ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{22} = -10,70^\circ$ (7,44% ig. Lsg. in Bzl.). — *l*-Carvoximtetra*bromid*. Analog. $[\alpha]_D^{21,5} = +11,09^\circ$ (8,35% ig. Lsg. in Bzl.). — *i*-Carvoximtetra*bromid*, Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 121,5°. — *d*-Benzoylcarvoxim*dibromid*, $C_{17}H_{16}O_2NBr_2$. Aus *d*-Benzoylcarvoxim und Brom in Eg. Wasserhelle, rhombenförmige Krystalle aus Ä., F. 140—141° unter Zers., ll. in Chlf., wl. in Lg., unl. in A. $[\alpha]_D^{20} = +5,66^\circ$ (1,99% ig. Lsg. in Bzl.). — *l*-Benzoylcarvoxim*dibromid*. Analog. $[\alpha]_D^{21} = -5,11^\circ$ (2,21% ig. Lsg. in Bzl.). — *i*-Benzoylcarvoxim*dibromid*. Bündelweise angeordnete Nadelchen aus Bzl., F. 121°, ll. in Lg. Die früher (DEUSSEN, HAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 522; C. 1910. I. 1142) beschriebenen Verbb.: *L-d*-, *R-l*- und *i*-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim haben sich in je zwei Isomere zerlegen lassen, die durch Anhängung der Buchstaben a und b unterschieden werden. *L-d*-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim-*a*, $C_{17}H_{16}O_2NBr_4$. Aus *l*- α -Benzoylcarvoxim und Brom, unl. in A., Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 136 bis 137°. $[\alpha]_D^{18,5} = +24,06^\circ$. — *L-d*-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim-*b*, $C_{17}H_{16}O_2NBr_4$. Aus *l*- α -Benzoylcarvoxim und Brom, ll. in A., bündelweise angeordnete Prismen aus PAe., F. 119—120°. $[\alpha]_D^{19} = +67,32$, ll. in Bzl. — *R-l*-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim-*a*. Aus *d*- α -Benzoylcarvoxim und Brom, unl. in A., Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 136—137°. $[\alpha]_D^{17} = -24,57^\circ$. — *R-l*-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim-*b*. Aus *d*- α -Benzoylcarvoxim und Brom, ll. in A., bündelweise angeordnete Prismen aus PAe., F. 119—120°. $[\alpha]_D^{23} = -67,61^\circ$, ll. in Bzl. — *i*-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim-*a*. Aus den aktiven Komponenten, Krystalle aus Bzl., F. 145°. — *i*-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim-*b*. Aus den aktiven Komponenten, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 127—127,5°.

B. Sesquiterpenreihe. (Mit Kurt Meyer.) Da das Caryophyllen aus Nelkenöl kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von α - und β -Caryophyllen ist, hat Vf. die früher (LIEBIGS Ann. 388. 156; C. 1912. I. 1825) beschriebene Hydrierung dieses Körpers mit γ -Caryophyllen wiederholt. Diese Bezeichnung gibt Vf. dem bisher als *Isocaryophyllen* benannten KW-stoff, der durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. von β -Caryophyllennitrosit entsteht, und dessen Einheitlichkeit erwiesen ist. — γ -Caryophyllen, $Kp_{14} 124,5-125^\circ$ (korr.) $\alpha = -22,22^\circ$. Liefert bei der erschöpfenden Hydrierung mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in Methylalkohol γ -Dihydrocaryophyllen, $C_{15}H_{26}$, $Kp_{12,75} 124-124,5^\circ$, $D_{20}^{21} 0,8872$, $\alpha_D = -29,41^\circ$, $n_D^{21} = 1,4880$.

(Mit Carl Vielitz und Kurt Meyer.) β -Hydrochlorcaryophyllennitrosit. Aus β -Caryophyllennitrosit mit Salzsäuregas, F. 140° unter Zers. $[\alpha]_D = +947,06^\circ$ (0,50433% ig. Lsg. in Bzl.). Zeigt anormale Rotationsdispersion. — β -Bromcaryophyllennitrosit, $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HBr$. Aus β -Caryophyllennitrosit in Chlf., mit 1 Atom Brom bei 0°. Orangegelbe, rechteckige Platten aus Essigester, F. 104—105°. — β -Jodcaryophyllennitrosit, $C_{15}H_{26}O_2N_2 \cdot J$. Analog mit Jod. Rote, rechteckige Krystalle aus Essigester, F. 125°. $[\alpha]_D = -34,17^\circ$ (0,9939% ig. Lsg. in Bzl.). Zeigt anormale Rotationsdispersion.

(Mit Carl Vielitz.) α -Caryophyllennitrosochlorid liefert mit Natriumäthylat und -propylat unter HCl-Abspaltung α -Nitrosocaryophyllen (F. 128—129°), mit Na-

triummethylat dagegen α -Methoxynitrosocaryophyllen, $C_{16}H_{27}O_2N$ (F. 116°), das früher (LIEBIGS Ann. 369. 41; C. 1909. II. 1999) irrtümlich als Verb. $C_{15}H_{25}O_2N$ beschrieben worden ist.

(Mit Kurt Meyer.) Caryophyllen aus Nelkenöl liefert bei der Behandlung mit H_2SO_4 in Eg. neben Isocaryophyllenalkohol zwei verschiedene tricyclische Sesquiterpene, nämlich: *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, Kp.₂₄ 126–127°, D.²⁰ 0,9218. $\alpha_{20} = -24,03^\circ$, $n_D^{20} = 1,49533$. — *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$, Kp.₁₈ 126–130°, D.²⁰ 0,9250. $\alpha = -26,75^\circ$, $n_D^{20} = 1,4948$. Dasselbe Caryophyllen liefert mit H_2SO_4 in A. ein Äthoxycaryophyllen.

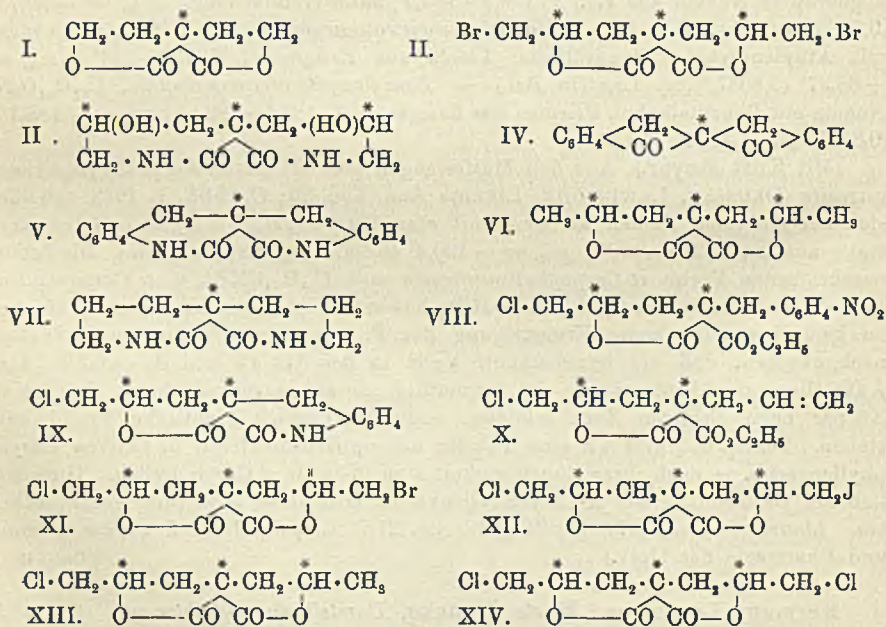
(Mit Carl Vielitz.) β -Caryophyllennitrosit aus Caryophyllen des Nelkenblütenöls tauscht bei der Behandlung mit KOH und verschiedenen Alkoholen die NO_2 -Gruppe leicht gegen Alkoxy aus und liefert dabei folgende Verbb. β -Methoxynitrosocaryophyllen, $C_{16}H_{27}O_2N$. Mit KOH und Methylalkohol. Derbe Nadeln aus Chlf. und Methylalkohol, F. 152°. $[\alpha]_D = +197,25^\circ$ (0,9980% ig. Lsg. in Bzl.). Daneben entsteht in geringerer Menge eine anscheinend isomere Verb. Rhombische Nadeln aus Chlf. u. Methylalkohol, F. 138°. — Äthoxynitrosocaryophyllen, $C_{17}H_{19}O_2N$. Analog mit Äthylalkohol, F. 163°. $[\alpha]_D = +216,3^\circ$. — Propoxynitrosocaryophyllen, $C_{18}H_{21}O_2N$. Analog mit Propylalkohol. Nadeln aus Chlf. u. Methylalkohol, F. 134 bis 135°. $[\alpha]_D = +191,14^\circ$ (0,9040% ig. Lsg. in Bzl.). — Isoamylloxynitrosocaryophyllen, $C_{20}H_{35}O_2N$. Analog mit Gärungsamylalkohol vom Kp. 131°. Büschelförmig angeordnete Nadeln aus Lg., F. 149,5–150,5° unter Gelbfärbung. $[\alpha]_D = +90,73^\circ$ (0,7565% ig. Lsg. in Bzl.). — Monoglykoxynitrosocaryophyllen, $C_{17}H_{25}O_2N$. Analog mit Äthylenglykol. Quadratische Tafeln aus Essigester, F. 132–133°. $[\alpha]_D = +88,97^\circ$ (0,8087% ig. Lsg. in Bzl.). — Benzylloxynitrosocaryophyllen, $C_{22}H_{31}O_2N$. Analog mit Benzylalkohol, Prismen aus Essigester, F. 188,5–189,5°. $[\alpha]_D = +188,16^\circ$ (0,8735% ig. Lsg. in Bzl.).

(Mit Kurt Meyer.) Aus den Mutterlaugen von der Darst. des β -Caryophyllennitrosits (DEUSSEN, LEWINSOHN, LIEBIGS Ann. 356. 20; C. 1908. I. 1932) scheidet sich bei längerem Stehen an der Luft eine Verb. $C_{13}H_{23}ON$ (?) ab. Gelbe Kristalle aus A., F. 168–169°. $[\alpha]_D = -160,4^\circ$ (0,4868% ig. Lsg. in Chlf.). Die früher beschriebenen Verbb. α -Caryophyllennitrosobromid, $C_{15}H_{24}ONBr$, u. α -Caryophyllenhydrobromnitroschlorid, $C_{15}H_{24}ONCl \cdot HBr$, haben den gleichen F. Da ihr Gemenge merkwürdigerweise keine Erniedrigung des F. zeigt, hat Vf. noch ausdrücklich nachgewiesen, daß die letztgenannte Verb. in der Tat Cl und Br enthält. Das Ausbleiben der Erniedrigung ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß beide Körper beim Erhitzen Zers. erleiden, wobei vermutlich identische Prodd. entstehen. Schließlich gibt Vf. eine Tabelle der optisch-inaktiven u. aktiven Caryophyllenverbb. je nach ihrer Zugehörigkeit zum β - oder γ -Caryophyllen. Hinsichtlich der Bezeichnung der α -Caryophyllenverbb. tritt keine Änderung gegen früher ein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 318–35. 21/9. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie und Pharmazie der Univ.)

POSNER.

Hermann Leuchs und Herta Lemcke, Darstellung gemischter und strukturell symmetrischer Spirane in stereoisomeren Formen. Über Spirane. V. (Vgl. C. 1912. I. 1017; II. 1429; 1913. II. 1049 und 1059.) Nach früher angegebenem Verf. der Synthese von Spiranen werden in Malonsäureester zwei Reste eingeführt, die geeignete, einen zweimaligen Ringschluß zwischen ihnen und den Carbäthoxylen ermöglichende Gruppen enthalten. Bisher wurden so dargestellt: das Bisbutyrolacton- α, α -spiran (I.) und seine 3 isomeren γ, γ' -Brommethyl-derivate (II.), die drei Bis- δ -oxy- α -piperidon- β, β -spirane (III.), das Bishydrindon- β, β -spiran (IV.), das Bishydrocarbostyryl-3,3-spiran (V.) (vgl. LELLMANN u. SCHLEICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 437), das Bis- γ -methylbutyrolacton- α, α -spiran (VI.) u. das Bis- α -piperidon-

β,β -spiran (VII.) (vgl. EMIL FISCHER und M. BERGMANN, LIEBIGS Ann. 398. 119; C. 1913. II. 425). Ihre Darst. erfolgte aus zweimal in der gleichen Weise substituierten Malonestern. Aufgabe folgender Arbeit war: den Malonester zweimal in verschiedener Weise zu substituieren, um durch wiederholte Ringschließung gemischte Spirane zu erhalten. Hierzu eignete sich der von W. TRAUBE dargestellte δ -Chlorvalerolacton- α -carbonsäureester (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 720; C. 99. I. 920), in dem die erste Substitution und Ringbildung schon erfolgt ist und das noch vom Malonester der austauschbare H-Atom substituierbar ist. Das Natriumsalz dieses Esters setzt sich mit Alkylhalogeniden glatt um. Mit *o*-Nitrobenzylchlorid lieferte es ein öliges Prod., das strukturell wohl im wesentlichen δ -Chlorvalerolacton- α -(*o*-nitrobenzyl)- α -carbonsäureester (VIII.) darstellte, jedoch als Gemisch der zwei möglichen stereoisomeren Formen nicht krystallisierte. Durch Reduktion mit Zn und HCl in wss.-alkoh. Lag. liefert dieser Ester δ -Chlorvalerolactondihydrocarbostyryl- α,β -spiran (IX.), und zwar den beiden α . C-Atomen entsprechend zwei gut krystallisierte Stereoisomere mit den FF. 193 u. 236°. Durch Einw. von Allylbromid auf das Natriumsalz des TRAUBESchen Esters erhält man den bei 15 mm ohne Zers. destillierenden α -Allyl- δ -chlorvalerolacton- α -carbonsäureester (X.). Durch Anlagerung von Br an letzteren Ester entstehen unter sofortiger Bromäthylabspaltung γ -Chlormethyl- γ' -brommethylbisbutyrolacton- α,α -spirane (XI.). Von den der Theorie nach möglichen vier Isomeren wurden drei isoliert mit den FF. 98, 134 und 146°.



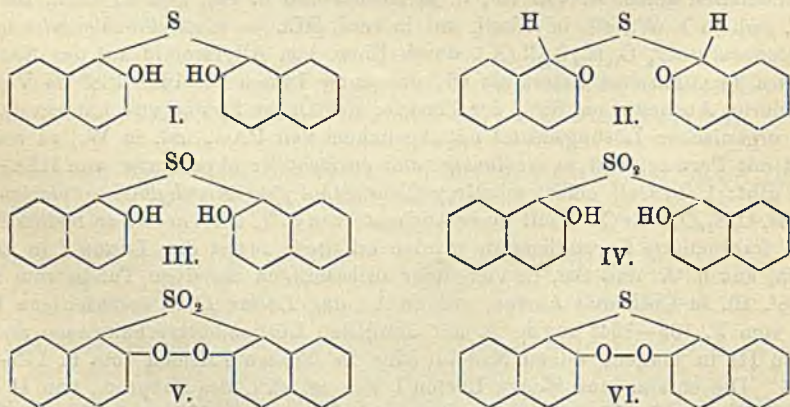
Die Aufnahme von Jod durch den Allylrest erfolgte glatt bei 100° im Rohr und ergab ein Gemisch von mindestens zwei stereoisomeren γ -Chlormethyl- γ' -jodmethylbisbutyrolacton- α,α -spiranen (XII.), von denen nur das eine mit dem F. 147° isoliert werden konnte. Einw. von wss. HBr bei 20° auf α -Allyl- δ -chlorvalerolacton- α -carbonsäureester gab γ -Chlormethyl- γ' -methylbisbutyrolacton- α,α -spirane (XIII.). Von den vier möglichen Isomeren wurden zwei mit den FF. 68 und 84° schön krystallisiert erhalten. Durch Anlagerung von Chlor an den allylierten TRAUBESchen Ester und darauffolgender Lactonbildung erhält man die strukturell symmetrischen

Bis-γ-chlormethylbutyrolacton-α,α-spirane (XIV.), die neben zwei wirklichen a. noch ein Spiran-C-Atom aufweisen, das hier nach früherer Ableitung (vgl. H. LEUCHS und E. GIESELER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2114; C. 1912. II. 1429) gleichfalls räumliche Asymmetrie bewirken muß. Dies spricht sich in einer Erhöhung der Zahl stereoisomerer Formen (inaktiver Gemenge) auf drei aus. Bei den zuletzt genannten Spiranen gibt es drei in ihren Eigenschaften scharf unterschiedene Stereoisomere mit den FF. 99, 114 und 135°. Die gleichen Stoffe wurden auch aus *Diallylmalonsäureester* mit Chlor erhalten in derselben Weise, wie die entsprechenden *Dibromnonodilactone* (II.). Da nun die gleichen räumlichen Verhältnisse bei dem *Bis-γ-methylbutyrolacton-α,α-spiran* (VI.), dem *Nonodilacton*, vorliegen, wie bei den *Bis-γ-chlormethylbutyrolacton-α,α-spiranen*, so haben die Vff. auch die Rkk., bei der dasselbe entsteht, die Einw. wss. HBr auf *Diallylmalonsäureester* eingehend untersucht. Das erhaltene *Nonodilacton* mit dem F. 106,5° war einheitlich. Die Rk. verläuft jedoch nicht nur in einem Sinne, da es den Vff. gelang, aus dem festen Prod. ca. 1% eines zweiten Isomeren mit dem F. 110—111° zu isolieren. Hierbei ist immerhin auffallend diese fast völlige Zurückdrängung der B. von Stereoisomeren gegenüber den Verhältnissen bei der Halogenanlagerung. Die drei stereoisomeren Formen des *Nonodilactons* (VI.) aus den bekannten drei *Dibromnonodilactonen* durch Ersatz der Halogenatome gegen Wasserstoff zu erhalten, gelang nicht, da bei der Behandlung mit CH₃COOH und Aluminium bei 100° aus allen drei Stereoisomeren die dem *Nonodilacton* isomere *Diallylmalonsäure* entsteht.

δ-Chlorvalerolacton-α-(o-nitrobenzyl)-α-carbonsäureester (VIII.), aus dem Natriumsalz des *δ-Chlorvalerolacton-α-carbonsäureesters* durch Einw. von o-Nitrobenzylchlorid als dunkelgelbes Öl; unl. in W. und PAe., ll. in den anderen organischen Lösungsmitteln; es wurde nicht zur Krystallisation gebracht (Gemisch Stereoisomerer) und ließ sich auch im Vakuum nicht destillieren. — *δ-Chlorvalerolactonhydrocarbostyryl-α,β-spirane*, C₁₃H₁₂O₅NCl (IX.), aus dem vorübergehenden Ester durch Reduktion; durch fraktionierte Krystallisation aus A.: *Spiran I* in farblosen, länglichen, sechsseitigen Blättchen mit dem F. 234—236°, zll. in h. Eg., wl. in w. Chlf., swl. in Ä. u. h. W., Alkali nimmt es in ziemlicher Menge auf; *Spiran II*, glänzende, farblose Nadeln oder lange Prismen vom F. 192—193° aus h. A., l. in 30 Raumteilen absol. A. von 78°, ll. in Aceton und h. Eg., zwl. in Chlf., Bzl., wl. in Ä., swl. in h. W., zll. in Alkali, unl. in verd. HCl. — *α-Allyl-δ-chlorvalerolacton-α-carbonsäureester*, C₁₁H₁₅O₄Cl (X.), durch Einw. von Allylbromid auf das Natriumsalz des TRAUBESCHEN Esters als Öl, das unter 18 mm bei 186—188° im Vakuum destillierte, Ausbeute ca. 85% der Theorie; das Öl ist farblos und hat ein D. >1; ll. in organischen Lösungsmittel mit Ausnahme von PAe., unl. in W., es reagiert sofort mit Permanganat in Acetonlg. und entfärbt Br ohne Entw. von HBr. Derselbe gibt: 1. In Chlf. gelöst mit Br *γ-Chlormethyl-γ'-brommethylbisbutyrolacton-α,α-spirane*, C₉H₁₀O₄ClBr (XI.), mit einer Ausbeute von 87% der Theorie an festem Prod.; durch fraktionierte Krystallisation wurden erhalten: zuerst das *Lacton I* in groben Tafeln, aus h. A. und Bzl. in vier- oder sechsseitigen massiven Tafeln vom F. 97 bis 98°, sll. in Chlf. und Aceton, swl. in Ä.; das *Lacton II* in sechsseitigen Blättchen vom F. 133—134° aus h. A. mit ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen und das *Lacton III* in langen, feinen Nadeln oder in dünnen Prismen vom F. 145—146° aus A. Die entstandene Menge *Lacton I* war ca. 45% des Rohprod., von II 40%, von III 7%. — 2. Mit Jod im verschlossenen Rohre bei 100° die *γ-Chlormethyl-γ'-jodmethylbisbutyrolacton-α,α-spirane*, C₉H₁₀O₄ClJ (XII.), von denen nur das *Lacton I* rein erhalten wurde, aus h. A. in glänzenden, sechsseitigen Blättchen vom F. 146 bis 147°; zll. in h. Chlf. und Eg., wl. in Ä. — 3. Mit HBr die *γ-Chlormethyl-γ'-methylbisbutyrolacton-α,α-spirane*, C₉H₁₁O₄Cl (XIII.), von denen 2 Isomere isoliert wurden; *Lacton I*, aus ziemlich wenig h. A. in seidglänzenden, sehr dünnen, schief

abgeschnittenen Prismen vom F. ca. 68°, swl. in W. und h. PAe., zwl. in Ä. und eiskaltem A., sl. in sonstigen organischen Lösungsmitteln; *Lacton II*, aus h. A., sehr leichte, seidenglänzende Nadeln vom F. 83–84°, mit ähnlichen Löslichkeiten wie *Lacton I*; in Ä. schwerer l. Die Mengen der beiden Isomeren verhalten sich wie 4:1. — 4. In Chlf. unter Kühlung mit Chlor *Bis-γ-chlormethylbutyrolacton-α,α-spirane*, $C_6H_{10}O_4Cl_2$ (XIV.), Trennung der drei Isomeren siehe im Original; *Lacton I*, aus h. A. in kurzen Prismen vom F. 98–99°, zl. in Chlf. u. w. Ä., sl. in Aceton und Essigester, in h. A. und Bzl., in letzteren beiden in der Kälte wl., desgleichen wl. in h. W.; *Lacton II*, glänzende, dünne, sechsseitige Blättchen vom F. 114° aus h. A., gut umkrystallisierbar auch aus Eg., Chlf. oder Bzl.; *Lacton III*, aus A. in dünnen, glänzenden, schiefen, abgeschnittenen oder sechsseitigen Prismen vom F. 134–135°, zll. in w. Eg. und Chlf.; wl. in Ä., das Verhältnis der drei Lactone ist etwa 10:2:1. Diese drei Dichlornonodilactone lassen sich auch durch Behandlung des *Diallylmalonsäureesters* in Chlf. mit Chlor als Additionsprodd. erhalten. — Läßt man auf *Diallylmalonsäure* oder besser deren Ester im Einschlußrohr bei 20° unter öfterem Schütteln HBr 7 Tage einwirken, so erhält man *Bis-γ-methylbutyrolacton-α,α-spirane* (VI.) oder *Nonodilactone*, $C_6H_{12}O_4$. Den Vf. ist es geglückt, neben dem bekannten Lacton vom F. 106,5° ein zweites isomeres Lacton zu isolieren, aus h. A. in dünnen, glänzenden, vier- oder sechsseitigen Prismen vom F. 110–111°, ll. in Chlf., wl. in k. Ä. und A.; mäßig ll. in sd. W. mit neutraler Rk. Die Reduktion der *Dibromnonodilactone* I., II. und III. mit Aluminium und CH_3COOH führt bei allen drei Stereoisomeren zur *B. von Diallylmalonsäure*. Das Nonodilacton I (F. 106,5°) bleibt bei gleicher Behandlung unverändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2573–85. 26/9. [17/8.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

O. Hinsberg, *Über β-Naphtholsulfid und Iso-β-naphtholsulfid*. (I. Abhandlung.) Wie HENRIQUES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2993) beobachtet hat, liefert *β-Naphtholsulfid* vom F. 216° (I.) bei der Oxydation einen um 2 H-Atome ärmeren chinon-ähnlichen Körper. Aus diesem entsteht bei der Reduktion ein isomeres, aber sehr wahrscheinlich strukturidentisches *Iso-β-naphtholsulfid* vom F. 152° (II.?). Vf. hat begonnen, die hier vorliegende Isomerie eingehender zu studieren.



β-Naphtholsulfid (I.). F. 216°. Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. Blaufärbung. — *Iso-β-naphtholsulfid* ist wahrscheinlich mit voriger Verb. strukturidentisch, hat also nicht die Konstitution II. Es geht beim Erhitzen auf 140° in *β-Naphtholsulfid* über. Mit $FeCl_3$ gibt es keine deutliche Farbenrk. Liefert beim Stehen mit Essigsäureanhydrid und Chinolin die schon bekannte, amorphe Diacetylverb. vom

F. 75°. — Bleisalz. Beständig gegen starke Essigsäure. — β -Naphtholsulfoxyd, $C_{20}H_{14}O_3S$ (III.). Aus β -Naphtholsulfid mit Eg. und Wasserstoffsulfoxyd bei 30° (20 Tage). Farblose Prismen aus A. oder Essigester. F. 162° unter Zers. und Dunkelfärbung; zwl. in A. und Eg., swl. in W., unl. in starker Salzsäure. Konz. H_2SO_4 gibt grüne, $FeCl_3$ in A. violette Färbung. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei kurzem Kochen Dehydronaphthylsulfid, bei längerem Kochen Acetoxynaphthothioxin. Zerfällt beim Kochen mit Alkali oder mit Eg. und konz. Salzsäure unter B. von β -Naphthol und etwas β -Naphtholsulfid. — β -Naphtholsulfon, $C_{20}H_{14}O_4S$ (IV.). Aus β -Naphtholsulfid mit Eg. und Wasserstoffsulfoxyd bei 100°. Prismen aus Eg. Zers. sich bei 233°, bezw. 225°; wl. in h. A., l. in h. Eg. Konz. H_2SO_4 gibt blaue, $FeCl_3$ in A. violette Färbung. Wird beim Kochen mit Natronlauge oder Eg. + HCl nicht verändert. — Na-Salz; wl. in überschüssiger Lauge. — Dehydro- β -naphtholsulfon, $C_{20}H_{12}O_4S$ (V.). Aus vorstehender Verb. in alkal. Lsg. mit Ferricyankalium. Gelbliche Krystalle aus Chlf. F. 244°; l. in Chlf., A. und Eg. Wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder Alkalilauge nicht verändert. — Dehydro- β -naphtholsulfid (HENRIQUES, l. c.) hat wahrscheinlich die Konstitution VI. B. aus β -Naphtholsulfid in h. Eg. mit Kaliumbichromat. Geht beim Stehen mit Eg. und Wasserstoffsulfoxyd in β -Naphtholsulfon über. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 345—53. 21/9. Freiburg i. B.)
POSNER.

Physiologische Chemie.

T. Ikeguchi, *Über Pilzsterine*. I. Mitteilung. *Über eine sterinähnliche Substanz aus Lykoperdon gemmatum*. Durch Extrahieren der fein gepulverten Lykoperdonmasse mit Ä. wurde eine sterinähnliche Substanz von der Zus. $(C_{10}H_{16}O)_n$ erhalten: Nadeln aus Chlf, krystallwasserhaltig, F. 283—284°, unl. in W., wl. in A., Ä., ll. in Chlf.; $[\alpha]_D^{20} = -65,2^\circ$ [0,5496 g (krystallwasserfrei) in 15,75 cem Chlf.]. Die Verb. gibt die LIEBERMANNsche Sterink. und addiert in Chlf.-Lsg. Brom unter B. eines Prod. von der Zus. $(C_{10}H_{16}O)_3Br_2$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 257—60. 5/8. Osaka. Med. Akad.)
HENLE.

Yoshita Sera, *Zur Kenntnis der gepaarten Glucuronsäure*. III. Mitteilung. *Über die Spaltung der Orcin- und Phloroglucinglucuronsäure durch Organsäfte*. (Forts. von Ztschr. f. physiol. Ch. 90. 258; C. 1914. I. 1932.) Orcinglucuronsäure, Phloroglucinglucuronsäure u. Urochloralsäure unterwarf man der Einw. von Organsaft aus Leber, Milz u. Niere vom Rind, Kaninchen, Hund u. Huhn. Durch polarimetrische Bestst. wurde ermittelt, daß in allen Fällen eine Spaltung der Orcin- u. Phloroglucinglucuronsäure unter der Einw. des Organsaftes erfolgte. Rinderblut u. Hundeblut zeigten eine solche Wrkg. nicht. Gekochten Organsäften fehlte die spaltende Wrkg.; die Spaltung ist demnach vermutlich auf die Wrkg. eines Enzyms zurückzuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 261—75. 5/8. Osaka. Med. Akad.)
HENLE.

P. Kranz und Raph. Ed. Liesegang, *Zur Säuretheorie des Kalkabbaues*. Bringt man ein Gemisch von Ca-Carbonat u. Ca-Phosphat in eine Lsg. von Gelatine, läßt im Reagensglas erstarren und unterwirft die M. der Einw. von S., so dringt die S. auf dem Diffusionswege langsam in die Gallerte ein und löst, soweit sie vorgedrungen ist, sowohl das Ca-Phosphat wie das Ca-Carbonat. Analysiert man den noch unveränderten Rest, so findet man in ihm das alte Verhältnis des Carbonats zum Phosphat. Dieser Vers. erklärt es, weshalb im rachitischen und osteomalacischen Knochen das Verhältnis von Carbonat zu Phosphat das gleiche ist wie im normalen Knochen, eine Tatsache, die früher nicht verstanden wurde,

weil man die Zerstörung des Knochens auf Säurewrg. zurückführt, und weil S. unter gewöhnlichen Bedingungen Ca-Carbonat rascher zersetzt als Ca-Phosphat. (Dtsch. Monatschrift f. Zahnheilkunde 1914. 628—30. Sep. v. Vff.) HENLE.

Rinji Watanabe und Renpei Sassa, *Die Harnanalyse während des zweiwöchigen Hungerns eines Mannes. Verglichen mit Beobachtungen während der Vor- und Nachperiode.* Unters. eines Falles mit zweiwöchiger Hungerkur. Die Ergebnisse sind tabellarisch im Original wiedergegeben. (Ztschr. f. Biologie 64. 373 bis 408. 27/8. [24/5.] Tokio. 1. med. Univ.-Klinik.) RONA.

Otto Warburg, *Über die Rolle des Eisens bei der Atmung des Seeigels nebst Bemerkungen über einige durch Eisen beschleunigte Oxydationen.* (Vgl. S. 417.) Es wurde die O-Aufnahme und CO₂-Abgabe der Eier von Strongylocentrotus lividus in Ggw. und bei Abwesenheit von Fe-Salzen und von Urethan gemessen. Ferner wurde die Oxydation von Lecithin, Linolensäure, Weinsäure u. Dioxymaleinsäure an der Luft in Ggw. von Fe-Salzen untersucht. Die Verss. führen zu dem Schluß, daß die O-Atmung im Ei eine Fe-Katalyse ist, und daß der im Atmungsprozeß verzehrte O primär von gelöstem oder adsorbiertem Ferroion aufgenommen wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 231—56. 5/8. Neapel. Zoolog. Station.) HENLE.

N. A. Milowsorow, *Die Neutralisation des sauren Inhalts im Magen und im Dünndarm. Vorläufige Mitteilung.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß die Neutralisation der S. im Darm (außer vom Pankreassaft) vom Darmsaft bewirkt wird. Die Best. der Cl-Menge im Magen und Darm beim Übergang des sauren Inhaltes aus dem ersteren in den letzteren hat gezeigt, daß die Cl-Menge sich im Magen auf hohen Ziffern hält und nur äußerst langsam abnimmt; im Darm dagegen ist es umgekehrt: mit dem Verbleiben des Mageninhaltes im Darm wächst die Menge Cl nach u. nach an. (Zentralblatt f. Physiol. 28. 615—17. 22/8. [16/7.] Kasan. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Erich Leschke, *Histochemische Untersuchungen über die Harnstoffbildung in der Leber.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. im wesentlichen in folgenden Punkten zusammen. Der histochemische Nachweis des Harnstoffs in der Leber gelingt durch Fällern des Harnstoffs mit Mercurinitrat und Überführen des Hg-Harnstoffs in HgS durch Behandlung der Schnitte mit H₂S-W. — Auf der Höhe der Verdauung, sowie nach Einführung von Harnstoffbildnern zeigt die Leber der Säugetiere einen starken Harnstoffgehalt, u. zwar sind alle Leberzellen gleichmäßig an der Harnstoffbildung beteiligt. Die Ausscheidung des Harnstoffs in Lymphe u. Blut erfolgt jedoch nicht nur direkt von den Leberzellen aus, sondern sie wird auch durch die KUPFFERSchen Sternzellen reguliert. In den anderen Organen ließ sich eine Harnstoffbildung auch auf histochemischem Wege nicht nachweisen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 498—502. 12/8. Berlin. 2. med. Univ.-Klinik d. Kgl. Charité.) RONA.

Paul J. Hanzlik, *Die Wirkung des Chelidonins auf glatte Muskulatur von Warm- und Kaltblütern.* Chelidonin (C₂₀H₁₉NO₂) hebt prompt, wenn auch vorübergehend, die spontanen rhythmischen Bewegungen folgender überlebender Organe auf: Ösophagus, Fundus und Pylorusteil des Magens des Frosches, Dünndarm von Katze und Kaninchen, Uterus des trächtigen Meerschweinchens. Chelidonin hebt die Wrkkg. von Pilocarpin, Pitinitrin, Histamin und BaCl₂ an ausgeschnittenen überlebenden Organen auf. Durchspülung mit Chelidonin erweitert die durch Adrenalin konstringierten peripheren Arterien des Frosches; es beseitigt die durch

Histamin erzeugte Kontraktur der Bronchialmuskulatur in den überlebend durchgespülten Lungen des Meerschweinchens. Intravenöse Injektion von Chelidonin unterdrückt beim lebenden Kaninchen die Darmperistaltik; verhältnismäßig große Dosen beseitigen die erregende Wrkg. des Pilocarpins auf die Darmperistaltik. Die Hauptwrkg. des Chelidonins scheint sich danach auf glatte Muskelfasern zu erstrecken. (Zentralblatt f. Physiol. 28. 551—52. 8/8. [7/7.] Wien. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Ernst Hoffmann, *Die Toleranz gegen Galaktose in der Norm und während der Menstruation*. Das Ergebnis der Unters. faßt Vf. in folgenden Punkten zusammen. Bei Kaninchen liegt die Toleranzgrenze für Galaktose schon bei 1 g. Von Dextrose, Galaktose und Lactose erzeugen schon ganz kleine Dosen eine Hyperglykämie beim Kaninchen, während von Lävulose relativ hohe Dosen vertragen werden. — Beim Menschen liegt die Toleranzgrenze für Galaktose nicht, wie bisher angenommen, bei 40 g, sondern niedriger, wahrscheinlich bei 15 g. Während der Menstruation ist die Toleranz gegen Galaktose erhöht; diese Toleranzhöhung scheint sich auch auf andere Zuckerarten zu erstrecken. Die Hormone der Ovarien stehen in Beziehung zum Zuckerstoffwechsel. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 337—64. 12/8. Berlin. Kgl. med. poliklin. Inst. d. Univ.) RONA.

Kurt Dresel, *Über den Einfluß von Extrakten aus Drüsen mit innerer Sekretion auf den Blutzucker. Vorläufige Mitteilung*. Die Angabe von STENSTRÖM, wonach Pitositrin die Adrenalinhyperglykämie hemmt, bezw. unterdrückt, konnte Vf. bestätigen. Extrakte aus anderen Drüsen mit innerer Sekretion beeinflussen den Blutzucker nicht. Bei Injektion von 0,1 mg Adrenalin u. gleichzeitiger Einw. von 1 ccm Glandularextrakt, resp. Ovoglandol, Pankreoglandol, Thyreoglandol konnte eine durch diese Extrakte bedingte Hemmung der Adrenalinhyperglykämie beobachtet werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 365—68. 12/8. Berlin. 2. med. Klinik d. Kgl. Charité.) RONA.

Arnold Galambos und Emerich Schill, *Über das Wesen der Phlorrhizinwirkung. Die Wirkung des Phlorrhizins auf die Verbrennung des Traubenzuckers*. Durch subcutane Einführung von Phlorrhizin wird die Verbrennung des Traubenzuckers vermindert, eingeschränkt, bezw. ganz aufgehoben. Der Grad der Wrkg. hängt von der Menge des Phlorrhizins u. von dem zwischen der Anwendung des Phlorrhizins und Traubenzuckers vergangenen Zeitintervall ab. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 425—42. 12/8. Budapest. 3. med. Klinik d. Kgl. ungar. Univ.) RONA.

H. Boruttau, *Über Vergleichung der Wirksamkeit von Verbindungen des Hexamethylentetramins*. Durch Verbindung des Hexamethylentetramins mit einem Antisepticum läßt sich dessen harnantiseptische Wrkg. vielfach steigern. So bei der Kombinierung mit Salicylsäure, Phthalsäure, Camphersäure. Die Kombination mit Borsäure übertrifft die Wrkg. der freien Base nur wenig; andererseits ist die kräftige harnantiseptische Wrkg. der Salze mit der Anhydromethylcitronensäure und mit der Citronensäure bemerkenswert. — Was das harnsäurelösende Vermögen des Harns anlangt, so findet Vf., daß gegenüber der Base selbst eine Verstärkung desselben erreicht scheint durch die Verb. mit der Citronensäure, Borsäure, Borcitronensäure und Phthalcitronensäure, sowie auch, wenn auch etwas weniger deutlich, mit der Sulfosalicylsäure, bei deren Kombination mit einem Molekül Hexamethylentetramin. Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 484—92. 12/8. Berlin. Physiol.-chem. Lab. des städt. Krankenhauses am Friedrichshain.) RONA.

W. N. Worobjew, *Der Einfluß der Alkalien auf die Funktion der Pankreasdrüse*. Vorläufige Mitteilung. Intravenöse Einführung von Alkalien (Na, K, Li, NH₃, Ca, Mg in verschiedenen Verbb.) ruft eine verstärkte Absonderung des Pankreassaftes hervor. Die leicht wasserl. Alkalien verursachen eine schnelle, nicht andauernde Steigerung der Saftabsonderung, die wl. Alkalien eine langsamere und andauernde, und zwar nur die schwachen Lsgg., während die stärker konzentrierten die Tätigkeit der Drüse hemmen. (Zentralblatt f. Physiol. 28. 617—19. 22/8. [16/7.] Kasan. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

D. Karelkin, *Der Einfluß von temperaturerhöhen und -herabsetzenden Substanzen auf Hunde, die der Schilddrüse beraubt wurden*. Vorläufige Mitteilung. Die die Körpertemp. erhöhenden Mittel (Cocain. muriat., Coffein. pur., Coffein. natr.-benzoic. und Tetrahydro- β -naphthylamin) subcutan eingespritzt, erhöhen die Temp. thyreoidektomierter Tiere, im Vergleich zu Kontrolltieren, bedeutend. Die Ergebnisse der temperaturherabsetzenden Substanzen (Antipyrin, Chinin, Kairin) bei thyreoidektomierten Tieren sind vorläufig nicht genügend geklärt. (Zentralblatt f. Physiol. 28. 619—22. 22/8. [16/7.] Kasan. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Pharmazeutische Chemie.

Focke, *Weitere Schritte zur Gleichmäßigkeit der officinellen Digitalispräparate*. Im wesentlichen sind die Ergebnisse der Unters. die folgenden: In Deutschland sind die Temporarien für die Digitalisprüfung sowohl am ganzen Tiere, wie auch am isolierten Herzen die geeignetsten Tiere. Während die bei Temporarien für Digitalisblätter gefundenen Wertunterschiede auch beim Menschen gelten, kann eine aus verschiedenartigen Präparaten der Digitalisgruppe am Frosch gewonnene Äquivalenzreihe auf den Menschen nicht übertragen werden. — Neben der unbekannteren Blätterprobe ist jedesmal eine von bleibender Stärke als Testobjekt zu prüfen. Dazu dienen am besten die Folia digitalis titrata. Die Prüfung am ganzen Tier (anzuwenden sind solche im Zustande einer guten mittleren Reaktionsfähigkeit) kann entweder geschehen, indem die Mindestdosis gesucht wird, die pro 1 g Froschgewicht noch den typischen Kammerstillstand in 1 Stunde oder in etwas kürzerer oder längerer Zeit hervorruft; oder es kann nach Benutzung mittlerer Dosen aus der Dosis, aus den Tiergewichten und den genauen Stillstandzeichen der Valor (V) berechnet werden. Zur Prüfung der Stärke der Digitalisblätter zu klinischen Zwecken stellt man am besten schwachalkalische 5—10%ige Infuse ohne A. her. — Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 443—66. 12/8. Düsseldorf.) RONA.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. (Vgl. S. 70 u. 1204.) *Castucal* enthält angeblich die wirksamen Bestandteile der Kastanienblätter und des Thymians unter Zusatz von Kal. sulfogujacolic. und aromatischer Essenz und dient als Mittel gegen Keuchhusten. — *Gramonervin* werden Tabletten genannt, die in der Hauptsache aus Butylchloralhydrat und Calciumglycerophosphat bestehen und bei Heufieber Anwendung finden sollen. — *Recordin* besteht nach Angabe des Fabrikanten aus 35% getrocknetem Natriumsulfat, je 20% NaCl und Natriumcitrat, 10% NaHCO₃, je 5% Natriumphosphat und Natriumtartrat, je 2,5% Natriumglycerophosphat u. Lithiumcarbonat. — *Thigan*, ein äußerliches Antigonorrhoeicum, soll eine Verb. des Thigenols mit Ag sein. — *Thigaslin* „HENNING“ ist eine Thigenolsalbe mit einem anästhesierenden Zusatz von Acetonchloroform. — *Hämaphilin* (Dr. HÜBNER) enthält 2% Ferr. caseinotartaric, 3% Calciumglycerophosphat, 1%

Na-Salze, 24% Kohlenhydrate, 25% Proteinstoffe, 45% Kakao. — *Jodeol* ist ein kolloidales Jodpräparat, eine ölige Suspension von stark baktericider Wrkg., die pro cem 0,2 g Jod enthält. — *Tampospuman* ist eine neue Bezeichnung für Inhibin; soll 2% Suprarenin (1:1000), 1% Stypticin, 1,5% Ferripyridin, 2,5% Chininsulfat, 0,5% Eisenchloridlg., 10% Antipyrin enthalten. — *Peraquin* „HENNING“ ist chemisch reines, 30%ig. H_2O_2 , *Peraquin fest* ist eine feste Carbamidverb. des H_2O_2 , *Mg-, Zn-, Ca-Peraquin* sind die Superoxyde der genannten Metalle.

Antektrol wird ein Impfstoff gegen infektiösen Abortus bei Tieren genannt. — *Crotalin* „SPANGLER“ ist eine Lsg. des trockenen Klapperschlangengiftes in Ampullenform. — *Foligan* „HENNING“, ein unschädliches Beruhigungsmittel, soll die wirksamen Bestandteile der Orangenblätter enthalten. — *Katamen* „Cefag“ soll Pyrazolonphenyldimethylsulfamidbenzoat sein. — *Kodan*, ein Händedesinfektionsmittel, enthält Chlor-m-kresol, gel. in 40%ig. A., der durch einen von Seetang gewonnenen Zusatz in eine gelatinöse Form gebracht worden ist. — *Novinjectol-salbe* enthält 6 g Protargol, 24 g W., 2 g Alypin, je 35 g Eucerin und Wollfett und wird zur Abortivbehandlung der Gonorrhöe empfohlen. — *Sterolin*, ein neues Händedesinfektionsmittel, besteht aus 4 g Perubalsam, je 2 g Ricinusöl u. Terpentin, 1 g Glycerin und 100 g A. — *Testiculin* ist ein Testesextrakt. — *Ventrase*, ein Mittel gegen Kälberruhr, soll eine 10%ig. Lsg. von Argemum colloidal mit besonderen Schutzkolloiden sein. — *Amovin*, ein diätetisches Abführmittel, ist Cellulose mit mildem Apfelgeschmack. — *Lipamin* ist ein zu den Lipoproteiden, und zwar zu den Lecithalbuminen gehörender Stoff des Corpus luteum; er ist in W. klar l. und gehört nicht mehr zu den hochmolekularen Eiweißstoffen. — *Visia* ist eine neue Trockenhefe. — *Guttamyl* werden kleine Stärke kapseln genannt, welche zum Einnehmen bitterer Arzneien dienen sollen. — *Trichlorin* ist mit Trichloressigsäure getränkte Infusorienerde, die als Warzenmittel dienen soll. — *Scobitost*, ein neues Wundheilmittel, ist geröstetes Sägemehl. — *Providoform*, ebenfalls ein neues Wundheilmittel, ist Tribromnaphthol. (Pharmaz. Ztg. 59. 630. 8/8. 638. 12/8. 654. 19/8. 670. 26/8. 676. 29/8. 703. 9/9. 719—20. 16/9. 734. 23/9.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Paul Ehrenberg und Otto Nolte, *Zur Kenntnis des sogenannten „Endlaugenkalkes“* (früher „Kalikalk“). Es wurden die Kali- und Kalkwirkung und ebenso andere Eigenschaften des als „Endlaugenkalk“ bezeichneten Düngemittels untersucht. Der angewandte Endlaugenkalk enthielt 0,45% K_2O , 42,1% CaO u. 5,3% MgO . Aus den zahlreichen Verss. ergibt sich folgendes: Als eigentlicher Kalidünger vermag der Endlaugenkalk weder auf Lehm-, noch auf Sandboden auch nur mäßige Kalimengen mit Vorteil dem Boden zuzuführen. Für die Kalkdüngung erwies sich der Endlaugenkalk als nicht befähigt, Kalkasche, welche annähernd gleiche Ca-Mengen enthielt, in seiner Wrkg. zu übertreffen. Bei größeren Gaben scheint Düngung mit gleichen Mengen von Ca in Form von Endlaugenkalk sogar eher Schädigung zu veranlassen als Kalkasche. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Kalkasche in ihrer Fähigkeit, den Bodenstickstoff aufzuschließen, dem Endlaugenkalk ganz erheblich überlegen. Das gleiche ergibt sich bezüglich der Fähigkeit, den Kaligehalt des Bodens aufzuschließen. Für die Aufschließung des Bodens zum Nutzen der Pflanzen erwies sich Kalkasche dem annähernd gleichen Gehalt an CaO in Endlaugenkalk gegenüber bei weitem überlegen. Den Luxusverbrauch von Pflanzennährstoffen, im besonderen Kali, vermag die folgende Ernte bei Vegetationsverss., infolge des eintretenden Kalimangels, erheblich herunterzudrücken. Die Wrkg. des im Endlaugenkalk vorhandenen Kalis ist möglicherweise durch

unter dem Einfluß der Bodenkohlensäure im Boden eintretende Umsetzungen bedingt, in deren Verlauf K_2CO_3 auftritt. Die bei den Verss. beobachteten erheblichen Kaliminderaufnahmen aus kaliarmen Böden unter dem Einfluß größerer Kalkgaben werden durch Umsetzungen von Alkalien mit $CaCO_3$ und durch das Vorwiegen des von den Pflanzen seiner Rk. halber nur schwieriger aufnehmbaren K_2CO_3 zu erklären sein. (Journ. f. Landw. 62. 235—84. 1/10. [27/4.] Göttingen. Agrikulturchem. Inst. der Univ.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Völtz, *Die Verwertung der Kartoffeln (rohe, gekochte und angesäuerte Kartoffeln) und der Trockenkartoffeln (Flocken und Schnitzel) durch die landwirtschaftlichen Nutztiere.* (Mitbearbeitet von Dietrich, Muhr, Baumann und Wirth.) Die Vf. haben Ausnutzungsverss. an verschiedenen landwirtschaftlichen Nutztiergattungen durchgeführt. Das Eiweiß der Kartoffeln ist zu 75—80% verdaulich. Hiernach enthalten Kartoffeln etwa 1% verdauliches Eiweiß und etwa 1,5% verdauliches Rohprotein. Die Kartoffel ist den höchst verwertbaren Futtermitteln zuzurechnen. Das Schwein verdaut die Kartoffelnährstoffe bis zu 12% höher, als der Wiederkäuer. Vom Wiederkäuer werden die gedämpften Kartoffeln am höchsten resorbiert. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 37. 449. 3/9. 459—60. 10/9. 465. 17/9. 482. 24/9.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Pseudostalaktiten und Verwandtes.* Vf. zeigt, daß von den Moosachatzen bis zu stalaktitenähnlichen Chalcedonen alle möglichen Übergänge existieren. Für alle diese Gebilde ist das Vorhandensein mehr oder minder feiner, meist mit einem bröckeligen Eisenpigment ausgefüllter Röhren, einzeln oder zu mehreren von Kieselsäureringen (im Querschnitt) umgeben, charakteristisch. Die Stalaktiten können demnach nicht in luftgefüllten, sondern müssen in mit W. gefüllten Räumen entstanden sein. Alle diese Gebilde lassen sich durch die seit langem bekannten „*Silicatgewächse*“ nachahmen, die man erhält, wenn man ein Stück Eisenchlorid in eine Wasserglaslg. wirft, oder — in besonderer Zierlichkeit — wenn man Ferrosulfatpulver mit Wasserglas bedeckt. Man gelangt so von einem Alkalisilicat aus zu einer Vorstellung von der Achatbildung, während die früher vom Vf. vorgetragene Theorie eine Kieselgallerte zu Hilfe nahm. Die Membranen, von denen früher (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 193; C. 1912. I. 1733) gesprochen wurde, leiten zu Beziehungen zwischen den Pseudostalaktiten u. Pseudomorphosen hinüber. Läßt man auf einer Glasplatte aus mit etwas Gelatinelsg. versteifter NaCl-Lsg. Würfel entstehen u. gießt dann fast konz. Silbernitratlg. auf, so entsteht an der Würfelperipherie zunächst eine dünne Chlorsilberhaut, durch welche Silbernitrat bis zum völligen Ersatz des NaCl durch Chlorsilber hindurchwandert. Ist die aufgegonnene Silbernitratlg. nicht hinreichend stark, so wandert umgekehrt NaCl durch die entstandene Haut nach außen, u. innen entsteht ein unscharf begrenzter Hohlraum. Ist die entstandene Membran nicht durchlässig, u. wird sie durch den anwachsenden osmotischen Druck an stets wechselnden Stellen aufgetrieben oder gesprengt, so resultieren die von TRAUBE beschriebenen „*künstlichen Zellen*“ oder schließlich die vielverzweigten Silicatgewächse (Geolog. Rundschau 5. 241—46. 3 Taf. 13/10. Frankfurt a. M. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

A. Duffour, *Über eine Gruppierung von Krystallen ungleicher Symmetrie.* Aus wss. Lsg. der isodimorphen Kalium- u. Ammoniumdichromate werden an Ammoniumsalz gegenüber der Mutterlauge ärmere Mischkrystalle erhalten, u. zwar triklin wie

das K-Salz aus Lsgg., in denen weniger als 65 Gewichtsteile auf das Ammoniumsalz kommen. Ist dieses Verhältnis überschritten, so erscheinen monokline Mischkrystalle, die mit dem Ammoniumsalz u. dem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1022; C. 1913. I. 1811) beschriebenen unbeständigen Kaliumsalz isomorph sind. Läßt man indessen eine Lsg. eindunsten, die weniger als 60 Gewichtsteile von dem Ammoniumdichromat enthält, so sind die ersten Krystalle ziemlich breite monokline Lamellen, mit 32—35 Gewichtsteilen Ammoniumsalz, u. dann erscheinen lange trikline Prismen mit 22—25 Ammoniumsalzteilen, die sich zumeist senkrecht auf die Oberfläche der monoklinen Lamellen stellen. Letztere verschwinden bald in der Mutterlauge, so daß Anhäufungen parallel gestellter trikliner Prismen zurückbleiben. Vf. erörtert die Gruppierung der monoklinen u. triklinen Krystalle näher u. führt sie auf große Ähnlichkeit der beiden Krystallnetze zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 260—63. [20/7.*]) ETZOLD.

F. Zyndel, *Quarzzwilling nach dem Zinnwalder Gesetze von Crapteig (Via mala), Graubünden*. Vf. beschreibt einen ganz dem von JENTSCH aufgestellten, aber für unsicher oder jedenfalls selten gehaltenen sogenannten Zinnwalder Gesetz entsprechenden Zwilling. Im ganzen beobachtete er 6 derartige Schweizer Zwillinge. (Jahresber. Naturf.-Ges. Graubündens 54. 30—33; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 188—89. 26/9. Ref. BAUER.) ETZOLD.

B. C. Burton, *Ein Hambergitzwilling aus Kashmir*. Härte 7,5, Brechungsindex im Na-Licht 1,57, D. 2,36; Zus.: 52,40 BeO, 10,21 H₂O, Borsäure konnte aus Mangel an Material nicht bestimmt werden u. bildet den Rest, Al₂O₃ fehlte. Flächen schlecht entwickelt, die Spaltflächen nach dem Brachypinakoid zeigen hohen Glanz. Verzwillingung nach dem Prisma. (Records on the Geol. Surv. of India 43. 168—72; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 192. 26/9. Ref. WEIGEL.) ETZOLD.

W. Eitel, *Beiträge zur Kenntnis des künstlichen Sillimanits*. Vf. untersuchte auf aluminothermischem Wege erhaltene, Sillimanit führende Schmelzen optisch und analytisch. Der künstliche Sillimanit zeigt in den meisten physikalischen Eigenschaften eine weitgehende Analogie mit dem natürlichen. Nur die D. der künstlichen Krystalle ist etwas geringer, und der Achsenwinkel nimmt bei Temperaturerhöhung stark ab (statt etwas zu wachsen). (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 173—84. 6/8. [24/6.] Frankfurt a. M. Inst. f. physik. Chem. des Physik. Vereins.) GROSCHUFF.

E. Perucca, *Über zirkularen Dichroismus des Amethysts*. Nach Verss. von DOVE (1860) soll der tief violette Amethyst zirkularen Dichroismus zeigen, und diese Angabe findet sich in allen Lehrbüchern. Demgegenüber muß darauf hingewiesen werden, daß die Verss. DOVES nicht beweiskräftig sind, sondern auch anders gedeutet werden können. (Ann. der Physik [4] 45. 463—64. 15/9. [20/6.]) SACKUR.

A. Beutell und K. Heinze, *Nephrit von Reichenstein in Schlesien, ein Übergangsprodukt vom Salit zum Serpentin*. Die Genese des Nephrits stellt sich dar, wie folgt: 1. Ein Peridotitschmelzfluß hat sich durch magmatische Differentiation in einen basischeren (Olivingestein) und in einen weniger basischen Teil (Salitgestein) gespalten. — 2. Durch thermale Prozesse ist zunächst der Olivin in schwarzen, magnetitreichen Serpentin verwandelt worden (endogene Serpentinisierung). — 3. Während der Serpentinisierung beginnt eine lösende Wrkg. der Thermen auf den gebildeten Serpentin, und die Lsgg. dringen in den zerquetschten Salit ein. — 4. Die in den Trümmerzonen zirkulierenden Lsgg. geben ihren Magnesiumgehalt ab an den fein gemahlenen Salit und verwandeln ihn in Nephrit. — 5. Bleibt der

Nephrit der Einw. solcher Lsgg. noch weiter ausgesetzt, so verfällt er der Serpentinisierung (exogene Serpentinisierung). Der Nephrit wandelt sich also in Reichenstein in Serpentin um, nicht, wie KALKOWSKY am ligurischen Nephrit herleitet, der Serpentin in Nephrit. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 553—60. 15/9. Breslau.) ETZOLD.

C. Doelter, *Einige synthetische Versuche an Silicaten. Phenakit.* Auf 1 g SiO_2 wurde die fünffache Menge des wasserhaltigen Berylliumnitrats verwendet u. etwas $(\text{NH}_4)\text{F}$ zugesetzt zur Erniedrigung des F. Das Prod. enthielt Formen, die denen des Phenakits entsprechen, ihre Lichtbrechung lag bei 1,65. — *Euklas.* Ein der Formel des Euklas entsprechendes Gemenge von Berylliumcarbonat, Tonerde und Kieselsäureanhydrid wurde mit NaF-Schichten abwechselnd in einen porösen Magnesitiegel gebracht und im Fourquignonofen erhitzt, wobei Sinterung eintrat. Es entstanden Säulen u. Tafeln mit $n > 1,65$, die aber nicht ganz sicher mit Euklas zu identifizieren waren. — *Leukophan.* Ein Gemenge von BeCO_3 , CaCO_3 , SiO_2 u. Natriumbifluorat wurde in den von der Formel verlangten Mengen geschmolzen. Im gebildeten Prod. fanden sich Kryställchen mit $n = 1,5932$ und $1,5695$, optisch zweiachsig u. negativ, also mit Merkmalen des Leukophans. — Zu Verss. über die *Polymorphie des Magnesiummetasilicats* diente Bronzit von Kraubath, reines MgSiO_3 u. künstlicher Bronzit. Danach ist beim Magnesiummetasilicat ein Umwandlungspunkt wie beim Calciummetasilicat nicht wahrscheinlich. Bei der Darst. von Enstatit bildet sich zugleich Klinoenstatit, die Umwandlung von Enstatit in Klinoenstatit gelingt aber nicht. — *Chromdiopsid.* Verss., Diopsid mit höherem Chromgehalt als im natürlichen Chromdiopsid darzustellen, gelangen im allgemeinen nicht, es entstand Chromspinell neben Anorthit u. Diopsid. Nur im Leclerq-Fourquignonofen (und langsamer Abkühlung) gelang die Darst. grüner Diopside, von denen anzunehmen ist, daß sie Cr enthalten. Bei noch langsamerer Abkühlung könnte es gelingen, den ganzen Gehalt an Cr_2O_3 durch das Diopsidilicat aufnehmen zu lassen. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 122. 3—20; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 179—80. 26/9. Ref. BRAUNS.) ETZOLD.

G. F. Herbert Smith, *Über Zirkelitvarietäten aus Ceylon.* Bei Walaweduwa finden sich bis 1 g schwere, unregelmäßige Körner und sechsseitige, von der Basis begrenzte Prismen, bräunlichschwarz mit D. 4,72—5,22, bei Sabaragamuwa 5—15 g schwere Körner, sowie verschiedenartig ausgebildete Krystalle mit D. 4,3—4,6. Härte 5,5—6, muscheliger Bruch, halbmatalischer bis Fettglanz. Das Mineral

	ThO_2	U_3O_8	ZrO_2	TiO_2	Ce_2O_3	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Di}_2\text{O}_3$	Y_2O_3	Al_2O_3
1.	20,17	—	—	—	1,44	2,17	0,92	—
2.	20,44	1,06	30,73	29,50		2,68	1,08	—
3.	18,78	0,65	32,56	30,95		1,40	0,40	—
4.	8,33	4,66	34,19	36,26	—	0,32	—	—
5.	8,51	2,08	32,64	36,06	—	0,83	—	2,26
6.	0,32	14,31	35,27	34,87	—	—	—	—

	FeO	MnO	CaO	MgO	PbO	H_2O	Summe	D.
1.	—	—	—	—	—	—	—	5,2
2.	4,07	0,03	6,87	2,34	0,38	0,46	99,64	5,0—5,1
3.	4,42	—	6,78	3,04	—	1,05	100,03	4,72
4.	4,72	—	8,55	1,33	—	1,70	100,06	4,47
5.	4,65	—	9,35	1,08	—	1,74	99,20	4,32
6.	3,73	—	8,18	1,96	0,44	1,68	100,67	4,40.

dekrepitiert vor dem Lötrohr und löst sich in HCl langsam, aber fast vollständig. Mit HF und H₂SO₄ wird es leicht aufgeschlossen. 1—3. Th-reiche und U-arme Varietät mit D. ca. 5,1. 4—5. Th-ärmere Varietät mit 2—5% Uranoxyd u. D. 4,4. 6. Fast Th-freie u. bis 15% uranoxydhaltige Varietät mit D. 4,4. Eine bestimmte Formel läßt sich nicht ableiten. 1 g der Th-reichen Varietät lieferte 6,7 ccm Gas der Zus.: 40,2 CO₂, 10,2 H, 34,9 N, 14,7 He. Der Gehalt an He ist ungefähr $\frac{1}{10}$ desjenigen in dem Thorianit und steht ungefähr im Verhältnis zu den Uranmengen in diesen Mineralien. Krystallsystem hexagonal, 1:1,1647. Die Krystalle sind bräunlichschwarz, in dünnen Splittern gelblichbraun und optisch isotrop, die Ausbildungsweise ist entweder prismatisch oder nach der Basis tafelig. (Mineral. Mag. 16. 309—16; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 189—90. 26/9. Ref. BUSZ.) ETZOLD.

Otto Westphal, *Beitrag zur Kenntnis des Brucits und Metabrucits*. Der Brucit gehört der ditrigonalskalenoedrischen Klasse an, hat Härte 2,5, D. 2,38—2,4, seine Brechungsindices werden beim Erhitzen niedriger, ebenso die Doppelbrechung. Letztere bleibt beim Entwässern erhalten, bis das Mineral vollständig undurchsichtig ist (chemisch-krystallographischer Abbau). Der Metabrucit (entwässerter Brucit) zeigt deutliche negative Doppelbrechung, verhält sich aber in anderer Hinsicht wie das kolloidale MgO (Wässerung, Wiederentwässerung, Abnahme der Absorptionsfähigkeit u. Zunahme der D. beim Erhitzen). Bei der Wiederwässerung bildet sich allmählich wieder das chemische Hydrat Mg(OH)₂, bei längerer Einw. von W. wird die Doppelbrechung wieder positiv (Brucitbildung). (Inaug.-Dissert., Leipzig 1913. 41 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 190—92. 26/9. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Ugo Panichi, *Über den Breislakit*. Vf. fand, daß gut bestimmbare Krystalle in den Auswürflingen der Jahre 1888—1890 von Vulcano identisch mit dem Lievrit sind, und möchte die Bezeichnung Breislakit nur für die haarförmigen Mineralien, die die Eigenschaften des Lievrits haben, reserviert sehen. (Rendic. Accad. sc. fis. e mat. Napoli [3] 19. 141—52; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 204. 26/9. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Hugo Dubovitz, *Über die Herstellung der Wijsschen Jodlösung*. Der Vf. macht auf einen Fehler aufmerksam, der in alle Handbücher übergegangen ist. Die WIJSSche Jodlag. enthält in jedem Liter 7,8 g Jodtrichlorid u. 8,5 g Jod und nicht, wie die Vorschriften lauten, 9,4 g Jodtrichlorid und 7,2 g Jod. (Chem.-Ztg. 38. 1111. 3/10. Budapest.) JUNG.

Béla von Horváth, *Über die quantitative Bestimmung des Mangans im Boden*. Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Mangans im Boden wurden nachgeprüft und ein neues Verf. ausgearbeitet. Das Ammoniakverf. ist zur Best. des Mangangehalts von Bodenauszügen nicht zu gebrauchen, weil sich bei Abscheidung des Eisens und Aluminiums durch Ammoniak dem reversiblen Prozeß $MnCl_2 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl$ entsprechend das Mn teilweise ausscheidet. Ebenso ist das Acetatverf. unbrauchbar, weil das Mangan nicht vollständig in das Filtrat übergeht, sondern z. T. mit dem Eisen-Aluminium-Nd. abgeschieden wird. Das vom Vf. ausgearbeitete colorimetrische Verf., das auf der Oxydation von Mangan zur Permangansäure und Vergleichen mit einer Permanganatlg. beruht, gibt befriedigende Werte. Die Rk. verläuft aber nur glatt, wenn die Konz. des Mn ziemlich gering ist, ein Katalysator zugegen ist, das Medium chlor-

frei ist, keine Sulfate und organischen Stoffe enthält, und die Rk. bei höherer Temp. ausgeführt wird. Der aus 2 g Boden hergestellte salzsaure Auszug wird mit konz. HNO_3 zur Trockne verdampft, dann wird durch Erwärmen mit 50 ccm 50%ig. H_2SO_4 die HNO_3 verjagt. Der Rückstand wird mit W. verd., einige Tropfen AgNO_3 -Lsg. zugefügt, um Cl zu binden, und filtriert. Nach Zusatz von 4–5 g Ammoniumsulfat wird auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Farbe des Permanganats nicht mehr dunkler wird. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. mit einer KMnO_4 -Lsg. von bekannter Konz. im Colorimeter verglichen. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 581–93. 31/7. Chem. Lab. der Kgl. Ung. geolog. Reichsanstalt Budapest.) JUNG.

L. W. Winkler, *Beitrag zur Bestimmung des Reduktionsvermögens natürlicher Wasser*. Nimmt man bei der Best. des Reduktionsvermögens nach SCHULZE (vgl. WINKLER Ztschr. f. anal. Chem. 41. 419; C.1902. II. 958) das Oxydieren in alkalischer Lsg. bei Zimmertemp. vor, wobei die Einwirkungszeit des Oxydationsmittels auf 24 Stunden ausgedehnt werden muß, so ist das Ergebnis praktisch genommen dasselbe, als wenn man die Methode in ihrer ursprünglichen Form anwendet. Der Überschuß des Oxydationsmittels läßt sich auf jodometrischem Wege unvergleichlich genauer bestimmen als mit Oxalsäure. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 561–64. 31/7. Budapest.) JUNG.

R. Fresenius, *Zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen nach der Arbeitsweise der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker*. Es werden Verss. mitgeteilt, durch welche die Arbeitsweise der Fachgruppe einer Prüfung unterzogen wurde. Die Mischmethode von MÜLLER hat sich als sehr empfehlenswert erwiesen. Bei Erzen, die sich sehr schwer aufschließen lassen, kombiniert der Vf. das Schmelzverf. mit Natriumbicarbonat mit dem Flußsäure-Schwefelsäureverf. Bei der Unters. kupferhaltiger Erze kann von der Schwefelwasserstofffällung des Titermaterials abgesehen werden, es ist aber erforderlich nach der Kupferfällung zu oxydieren. Die Arbeitsweise der Fachgruppe eignet sich außer für Eisenerze auch ohne weiteres für niederprozentige Erze. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 595–602. 31/7. Chem. Lab. FRESSENIUS, Wiesbaden.) JUNG.

F. Seeligmann, *Über Zink- und Manganfällungen mit Schwefelammonium*. Die folgende Methode ermöglicht es, Zink und Mangan mit Schwefelammonium in gut filtrierbarer Form abzuscheiden. Kolloidale Fällungen werden vermieden. Die neutrale Lsg. der Zn und Mn enthaltenden Substanz wird mit einem großen Überschuß an Ammoniak und hierauf bei 60–80° mit Schwefelammonium versetzt und so lange gekocht, bis sich der Nd. zusammenballt. Mn fällt dabei stets in der olivgrünen körnigen Modifikation, und Zn als großflockiger Nd. aus. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 594–95. 31/7. Seelze.) JUNG.

Albert Metz, *Über neue maßanalytische Methoden zur Bestimmung von Kobalt neben Nickel*. Auf Grund des verschiedenen Verhaltens von Kobalt u. Nickel gegen Wasserstoffsuperoxyd wurde eine neue Bestimmungsmethode für Co ausgearbeitet. Die grünen Verbb. enthalten neben Kobaltcarbonat ein Kobaltkobaltit. Verss., diese Verbb. durch Reduktion in Kobaltoxydhydrat überzuführen und dieses dann zu bestimmen, führten zu der folgenden Methode. Die Kobaltlsg wird mit 15 ccm 10 Vol.-%ig. H_2O_2 -Lsg., 30 ccm Natriumhydrocarbonatlsg. u. 30 ccm 10%ig. Natronlauge versetzt. Der Kobaltoxydhydratnd. wird in Jodkalium und verd. H_2SO_4 gelöst und das ausgeschiedene Jod titriert. Die Methode liefert gute Resultate bei Ggw. von viel Ni neben wenig Co oder umgekehrt. Eine andere Bestimmungsmethode läßt sich auf das verschiedene Verhalten von Co und Ni gegen Ammo-

niumchlorid und Ammoniak und darauffolgende Oxydation gründen. Versetzt man eine Kobaltoxydulsalzlsg. mit Ammoniumchlorid u. Ammoniak, so erhält man rotbraune Lsgg. von komplexen Kobaltoammoniumverbb.; behandelt man diese mit Oxydationsmitteln, so gehen sie in carminrote Kobaltiammoniumverbb. über, die sehr beständig sind, durch anhaltendes Kochen, sowie durch Alkalilauge zersetzt werden, indem sich Kobaltoxydhydrat abscheidet. Die analogen Nickelverbb. werden durch Oxydation nicht verändert, mit Alkalilauge scheidet sich Nickelhydroxydul ab. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 537—41. 31/7.) JUNG.

W. N. Iwanow, *Eine neue, sehr empfindliche Reaktion auf Blei.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 418—19. 23/5. — C. 1914. I. 1780.) SCHÖNFELD.

Jaroslav Milbaner und Bohumir Pivnička, *Chemisch-analytische Studien über die höheren Bleioxyde. II. Die übrigen häufiger angewandten Methoden.* (Vgl. S. 166.) Die BUNSENSche Methode zur quantitativen Best. der höheren Bleioxyde (Ann. der Chem. u. Pharm. 86. 265) liefert unter Anwendung eines App., der im Original abgebildet ist, und konz. HCl zur Zers. befriedigende, maximal um 0,1% niedrigere Resultate. Bei Benutzung verd. HCl erhält man unbrauchbare Zahlen. Für die technische Praxis ist die Methode wenig geeignet. Die Methode von LUX ist besonders in der Form der Modifikation von CHWALA und COLLE (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 209; C. 1911. I. 1717) sehr empfehlenswert für die Praxis; sie liefert manchmal etwas höhere Resultate. Die Methode von FINZI u. RAPUZZI (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 358; C. 1913. I. 2003) gibt auch unter Benutzung des empirischen Faktors zu hohe Resultate. Es wurde versucht, zur Best. der höheren Bleioxyde der Rk. $\text{PbO}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{KOH} = \text{Pb}(\text{OK})_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ zu benutzen. Es gelang in der Tat, die Operation azotometrisch durchzuführen. Die resultierenden Zahlen fallen infolge des Zurückhaltens von N in der Reaktionsflüssigkeit etwas niedriger aus wie die theoretisch berechneten. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 569—81. 31/7. Lab. f. anorg.-chem. Technolog. K. K. Böhm. techn. Hochschule. Prag.) JUNG.

A. Klotz, *Quantitative Bestimmung des Quecksilbers im Harn.* Man versetzt 500 cem Harn mit 20 g KClO_3 , 40 cem HCl (D. 1,19) und ca. 0,01 g OsO_2 , dampft zur Trockene, nimmt mit A. auf, filtriert, dampft ein, nimmt wieder mit A. auf, versetzt mit Ä., filtriert, dampft ein, nimmt mit W. auf, filtriert, dampft auf ca. 10 cem ein, legt in die Lsg. Cu-Blech ein, wäscht das Cu-Blech nach 2 Stdn. mit W., A., Ä., trocknet, wägt, erhitzt im H-Strom und wägt wiederum. Die Gewichts-differenz ergibt die Menge des im Harn vorhanden gewesenen Hg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 286—91. 5/8. Berlin. Pathol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Joseph Ivon Graham und Thomas Field Winmill, *Die Bestimmung des Kohlenoxyds.* Um Kohlenoxyd in 20 cem Gasgemisch mit einer Genauigkeit von 0,02% zu bestimmen, kann man die Rk. mit Jodpentoxyd, $\text{J}_2\text{O}_5 + 5\text{CO} = \text{J}_2 + 5\text{CO}_2$, benutzen, die bei 90—100° schnell und vollständig verläuft. Eine Störung der Rk. kann von vorhandenem H ausgehen, der in Abwesenheit von CO zwar erst oberhalb 135° oxydiert wird; doch erfolgt die Rk. schon bei tieferen Temp., wenn die Menge dieser Gase in dem zu untersuchenden Gasgemisch wächst. Man muß daher das Gas mit einem indifferenten Gase verdünnen, wenn der H-Gehalt 20% übersteigt. Zur Ausführung der Analyse verwendet man einen HALDANESchen App. Das in einem U-Rohr befindliche J_2O_5 wird zuvor 3—4 Stdn. in einem Strom trockener Luft erhitzt und ist dann für eine größere Reihe von Verss. zu verwenden. Vor dem U-Rohr befindet sich eine Pipette mit 45%ig. KOH, dahinter eine zweite solche Pipette mit Niveaugefaß; dann folgt eine Pipette mit Br-Wasser

und eine mit 25%ig. KOH. Das Gas kommt aus der Bürette in die Br-Pipette und wird in den benachbarten KOH-Pipetten gewaschen. Die Volumabnahme gibt die Menge an CO_2 , H_2S , SO_2 und ungesättigten KW-stoffen. Nach Herst. der Verb. mit dem U-Rohr wird das k. Wasserbad von gemessener Temp., in dem es sich während des Vers. befindet, durch ein heißes ersetzt, das während der Rk. auf 90 bis 100° gehalten wird. Während der Rk. entstandenes CO_2 und J werden in den benachbarten KOH-Pipetten absorbiert. Die nach Wiederherst. der ersten Temp. ermittelte Volumverminderung gibt die Menge des CO ; gegebenenfalls ist eine Temperaturkorrektur nötig. (Journ. Chem. Soc. London 105. 1996—2003. August. Bentley Colliery. DONCASTER COAL OWNERS' Lab.) FRANZ.

Julius Petersen, *Nachweis der Kohlensäure, speziell in einem Gemisch von Carbonat und Sulfit*. Man übergießt die zu untersuchende Substanz mit HCl (etwa 2,5-n.), fügt einige Stückchen Zn zu, leitet das sich entwickelnde Gas (möglichst 2—3 Blasen in 1 Sekunde) bei Ggw. von SO_2 durch eine 3%ig. H_2O_2 -Lsg., bei Ggw. von Cl_2 durch eine KJ-Lsg. und dann zum Nachweis der CO_2 durch eine Kalklsg. Auf diese Weise läßt sich auch wenig CO_2 neben viel SO_2 oder Cl_2 nachweisen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 234—36. 6/8. [13/6.] Kopenhagen. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

S. Tijmstra, *Über die Käseuntersuchung*. Die *Fetibestimmung* nach VAN GULIK liefert bei Beachtung der vom Vf. vorgeschlagenen Arbeitsweise sehr genaue Resultate; die Fehler betragen 0,2—0,3%. 3 g Käse werden mit H_2SO_4 (1,53) im Butyrometer unter Erwärmen auf 68° und Schütteln gelöst. Nach 1 Stde. fügt man 1 ccm Amylalkohol hinzu, schüttelt kräftig, verschließt den Hals und erwärmt 5 Min. auf 68°. Dann wird 5 Min. zentrifugiert mit einer Anfangsgeschwindigkeit von ca. 2000 Umdrehungen, erwärmt 5 Min. und liest ab. Der Käse soll in möglichst viel H_2SO_4 gel. werden, jedoch nicht so viel, daß nach Zugabe des Amylalkohols nicht mehr kräftig geschüttelt werden kann. Zur Best. der Trockenstoffe muß der Käse mit Sand sehr fein verteilt werden. Man erreicht dies, indem man den Sand und den Käse mit 5 ccm A. befeuchtet und vor dem Rühren auf 70° erwärmt. Zur Probeentnahme kann man nach dem Codex Alimentarius Segmente oder Bohrstückchen verwenden. Bei frischem Käse ist im Trockenstoff der Bohrstückchen 1,5—2% mehr Fett als in den Segmenten enthalten; erst nach 3—4 Wochen ist eine gleichmäßige Verteilung des Salzes erreicht. (Chemisch Weekblad 11. 902 bis 909. 3/10. Leeuwarden.) SCHÖNFELD.

Jos. Ziegler, *Zur Harnsäurebestimmung im Blutserum*. Entgegen der Bemerkung von P. SACK (vgl. Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 14. 445; C. 1914. I. 498) betont Vf., daß die von ihm beschriebene Methode der *Harnsäurebest.* bei Anwendung von Hämolyse- und von Formelementen freien Rinderserum stets gleichmäßige und hinreichend scharfe Resultate gibt, die im Mittel —10% betragen, bezogen auf den Harnsäuretiter in wss. Lsg. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 493—95. 12/8.) RONA.

L. Kristeller, *Eine einfache Methode zur Harnstoffbestimmung in ganz kleinen Blutmengen*. Vorläufige Mitteilung. — 0,1 ccm Serum werden im Reagenzglas mit 1 ccm dest. W. und 0,4 ccm einer 1%ig. Soja-Ureaselsg. versetzt. Nach $\frac{1}{3}$ -stdg. Stehen ist der gesamte Harnstoff in Ammoniak übergeführt, worauf mit 15 ccm dest. W. und 1 ccm Neßlerreagens versetzt wird. Als Vergleichsflüssigkeit dient ein Gemisch aus 0,1 ccm Serum, 0,1 ccm einer NH_4Cl -Lsg., die 20 mg N (76,4 mg NH_4Cl) in 100 ccm enthält, 16,3 ccm dest. W. und 1 ccm Neßlerreagens. Diese

Verdünnungen sind nur für Werte bis 100 mg Harnstoff-N in 100 cem Serum anwendbar. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 16. 496—97. 12/8. Berlin. Zweite Med. Klinik der Kgl. Charité.) RONA.

Josef Grosser, *Zur Beurteilung des Twitchellreaktivs*. Die Qualitätsprüfung beruht auf der Erwägung, daß die Wirksamkeit des Reaktivs um so größer ist, je vollständiger die bei seiner Hast in Betracht kommende Rk. verläuft, und auf der Beobachtung, daß die Naphthalinsulfosäure, zum Unterschied vom Ausgangsmaterial (Olein) in PAe. unl. ist. — 1—3 g werden mit niedrig sd. PAe. extrahiert, in ein gewogenes Kölbchen filtriert und mit PAe. nachgewaschen. Der Rückstand (Naphthalin und Olein) wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Seifensieder-Ztg. 41. 736. 24/6.) SCHÖNFELD.

Johannes Prescher, *Über die Destillation der flüchtigen Fettsäuren und den Wert der Reichert-Meißl-Zahl*. Historischer Überblick über die Entw. der Bestimmungsmethoden der flüchtigen Fettsäuren u. Zusammenfassung der Arbeiten, welche den Wert der REICHERT-MEISZL-Zahl zum Gegenstand haben. (Chem.-Ztg. 38. 1081—83. 19/9. u. 1091—93. 24/9.) JUNG.

Technische Chemie.

Haupt, *Die Verwendung von keimfrei gemachtem Oberflächenwasser als Trinkwasser*. Vf. bespricht die Sterilisation des W. durch Chlorkalk und empfiehlt auf Grund eigener Verss. dieses Verf. für die Trinkwasserversorgung der Truppen im Felde. In Notfällen genügen zur Sterilisation von stark verunreinigtem Oberflächenwasser 5—10 g Chlorkalk pro cbm. Dort, wo eine längere Zeit stehenbleibende Wasserreinigungsanlage errichtet wird, ist die Anwendung des Fällungsverf. mit Aluminiumsulfat unter gleichzeitiger Verwendung geringer Chlorkalkmengen (1 bis 1,5 g pro cbm) empfehlenswerter. Gleichzeitig empfiehlt sich hierbei die Anwendung des Schnellfilterverf. mit Rückspülvorrichtung. Ein etwaiger Geschmacksfehler kann durch die Beigabe von metallischem Fe bei der Filtration behoben werden. Ein bereits vorgereinigtes, aber noch an Keimen reiches W. kann durch Beigabe von 1 g Chlorkalk auf 1000000 Teile W. sterilisiert werden, ohne daß Geschmacksbeeinträchtigung auftritt. (Pharm.Zentralhalle 55. 861—66. 1/10. Bautzen.) DÜSTERBEHN.

Otto Ohnesorge, *Ein weiterer Beitrag zur Geschichte der direkten Ammoniakgewinnungsverfahren*. Erwiderung auf die Angriffe BAGLEYS (S. 548). (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 525—27. 11/9. [6/7.] Bochum.) JUNG.

F. Bergius, *Über die Härtung der Fette*. Vortrag über die verschiedenen Verff. zur Härtung von Fetten. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 513—17. 4/9. u. 522—25. 11/9. [8/6.] Hannover.) JUNG.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Die Bleichwirkung, betrachtet in Verbindung mit Vorschlägen zu Einheitsverfahren zur Feststellung der bleichenden Eigenschaften von Holzpülpe*. Die Erfahrungen der Vf. stimmen mit verschiedenen Beobachtungen u. Schlüssen von BAKER u. JENNISON (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 284; C. 1914. I. 2124) überein. Gute Ergebnisse wurden hinsichtlich Festigkeit der Faser, Ertrag usw. erzielt, wenn die Temp. während des Bleichens bei 38° und niedriger gehalten wurde; bei wenig höheren Temp. konnte bereits eine Schwächung und Verschlechterung des Materials u. ein vermehrter Verbrauch an Cl festgestellt

werden. Ein anderer Umstand von Bedeutung ist die Bewegung des zu bleichenden Materials während des Bleichens; hierdurch wird eine wesentliche Ersparnis an Cl erzielt, und es ist in verschiedenen Mühlen, namentlich in Lumpenmühlen, üblich, das Mahlen mit dem Bleichen zu verbinden. Die relative Wirksamkeit von Hypochloritlsgg. sollte gemessen werden durch die Menge des Cl, die auf die Einheit der Bleichwrkg. verbraucht wird; je geringer der Verbrauch, desto größer die Wrkg. In manchen Fällen ist die Verwendung bereits gebrauchter Bleichfl., wie BAKER u. JENNISON (l. c.) zeigen, von zweifelhaftem Wert, dagegen kann sie vorteilhaft zum Waschen des vorzerkleinerten Materials verwendet werden, das das Cl in kurzer Zeit vollständig aufnimmt. Vor dem Zusatz frischer Bleichfl. ist die alte zu entfernen. Oft wird die bleichende Wrkg. verstärkt, wenn das Material nach dem Bleichen mit S. behandelt oder gewaschen u. dann von neuem gebleicht wird. Auch ein verhältnismäßig kleiner Betrag an CO_2 vermag das Bleichen zu beschleunigen. Die Anwendung von fl. Cl bedingt eine beträchtliche Ersparnis an Cl gegenüber den gewöhnlichen Bleichpulvern; ein hiermit einzuschlagendes Verf. wird näher nach Ausführung u. Betriebsergebnissen besprochen. Bei Verarbeitung mit Fe gebeizter Lumpen empfiehlt sich fl. Cl zum Bleichen, da Bleichpulver das Fe in einen mehr unl. Zustand überführen, so daß es häufig auch durch eine Nachbehandlung mit S. nicht in Lsg. zu bringen ist. Auch KMnO_4 ist mit Vorteil zum Bleichen benutzt worden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 727—30. 31/7. [8/6*].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 4e. Nr. 280040 vom 25/4. 1912. [31/10. 1914].

Ludwig Schmidt, Düsseldorf, und Ferdinand Krieger, Berlin, *Einrichtung zur flammenlosen Verbrennung von Gasen unter Benutzung eines mit katalytisch wirkenden Stoffen versehenen feuerfesten Körpers*, gekennzeichnet durch die Verb. eines Bunsenbrenners mit einem Hohlkörper aus feuerbeständigem Material, dessen poröse Wandungen mit dem katalytisch wirkenden Stoff durchsetzt, u. der bis auf die Eintrittsöffnung für den Bunsenbrenner geschlossen ist.

Kl. 6a. Nr. 280131 vom 1/4. 1914. [3/11. 1914].

Reinhold Kusserow, Sachsenhausen, Mark, *Mälzereiverfahren*. Dem keimenden Getreide werden auflockernde, indifferente Stoffe beigemischt.

Kl. 6b. Nr. 279991 vom 21/1. 1913. [31/10. 1914.]

(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 6/6. 1912 ist anerkannt.)

Standard Alcohol Company, New York, *Verfahren zur Herstellung von gärfähigem Zucker aus cellulosehaltigen Rohstoffen* mit gespanntem Dampf in Ggw. eines hydrolysierenden Agens, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der M. entwickelten Dämpfe unter Aufrechterhaltung des Dampfdruckes während der ganzen Kochperiode abgeführt werden.

Kl. 10a. Nr. 279951 vom 22/1. 1914. [31/10. 1914].

Hubert Kress, Recklinghausen, *Vorrichtung zur Verhütung von Gasexplosionen in den Gasdruckleitungen von Koksöfen*. Eine unter der Wrkg. des Gasdruckes stehende Vorrichtung löst ein Gewicht oder dgl. aus, durch das eine in die Gasdruckleitung eingebaute Absperrvorrichtung u. eine sämtliche Düsenhähne verbindende Schließungsvorrichtung bewegt wird.

Kl. 12o. Nr. 280 088 vom 6/9. 1913. [5/11. 1914].

Else Heine geb. **Näcke**, Düsseldorf, *Verfahren zum Ausscheiden von festen Bestandteilen aus Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Gas die Mischdüse eines Dampf- oder Wasserstrahlgebläses zu passieren gezwungen ist (wodurch die in dem Gas enthaltenen festen Bestandteile unter Anfeuchtung teilweise zusammengedrückt, teilweise zerrissen werden), u. das Gas von einer Wasserstreudüse gegen eine Wand geschleudert wird.

Kl. 12i. Nr. 280 181 vom 10/11. 1912. [3/11. 1914].

Kinzlberger & Co., Prag, *Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Natriumhydrosulfit*. Es wird *Zinkhydrosulfit* oder *Zinknatriumhydrosulfit* mit Natriumacetat in Alkohol umgesetzt. Dabei fällt *Natriumhydrosulfit* als Nd. aus, während Zinkacetat und überschüssiges Natriumacetat gel. bleiben.

Kl. 12i. Nr. 279 997 vom 4/6. 1913. [2/11. 1914].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, **Carl Thelen** und **Franz Wolf**, Stolberg, Rhld., *Verfahren und Ofen zur Herstellung von Natriumsulfat o. dgl.*, bei welchem das in der Pfanne vorbehandelte Gut mechanisch in den Calcinierraum gefördert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Arbeitsgut zunächst in der Pfanne bis zur Beendigung des hier vor sich gehenden Prozesses durch eine Mischvorrichtung in Bewegung gehalten und sodann mechanisch in den Calcinierraum gefördert wird.

Kl. 12i. Nr. 279 998 vom 25/4. 1913. [31/10. 1914].

Hoesch & Co. Sulfitcellulosefabrik, Pirna a. Elbe, *Verfahren zur Zersetzung von Alkalichloridlösungen mit Quecksilberkathode unter Verwendung eines porösen Diaphragmas*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Elektrolyten im Kreislauf vom Kathodenraum in den Anodenraum und von da durch die Sättigungsvorrichtung strömen läßt.

Kl. 12i. Nr. 280 089 vom 19/7. 1913. [3/11. 1914].

Häberlein, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur künstlichen Abkühlung heißer Kaliumsalzlösungen zwecks Erzielung grobkörniger Krystalle* in einem mit schmalen Kühlkästen ausgestatteten Troge, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kühlkästen anfangs mit Kühlwasser von etwas geringerer als der Laugentemp. füllt und dann das Kühlwasser den Betriebsbedingungen entsprechend allmählich kälter und kälter werden läßt, indem man die Menge des zugeführten Kühlwassers steigert, bis die Lauge ganz heruntergekühlt ist.

Kl. 12i. Nr. 280 090 vom 21/1. 1914. [4/11. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 280 089; s. vorst. Ref.)

Häberlein, Berlin-Grunewald, *Abänderung des Verfahrens zur künstlichen Abkühlung heißer Kaliumsalzlösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man nach jeder Entleerung des Einzeltroges zunächst das kalte Kühlwasser mittels heißeren Kühlwassers, welches bei mehreren nebeneinander arbeitenden Apparaten stets zur Verfügung steht, unter Vermischung verdrängt, dann etwas h. W. zusetzt und nun die h. Lauge allmählich in den Trog einführt, wobei diese selbst eine Vorkühlung erfährt, und gleichzeitig das Kühlwasser auf diejenige Höhe bringt, von der aus der eigentliche Kühlprozeß durch Zusatz kälteren W. beginnen kann.

Kl. 12m. Nr. 280 084 vom 27/9. 1913. [3/11. 1914].

Anton Hambloch, Andernach a. Rh., und **Soma Gelleri**, Budapest, *Verfahren zur Gewinnung von Magnesiumcarbonat aus Calcium und Magnesium enthaltenden*

Mineralien, z. B. Magnesit, Dolomit und aus Magnesiumsilicaten, durch Glühen mit oder ohne Zusatz von Kalk oder Kalkstein, dadurch gekennzeichnet, daß man das hierbei erhaltene Magnesiumoxyd aus dem Brenngut bei gewöhnlicher Temp. mit Ammoniumcarbonatlsg. in Lsg. bringt und das *Magnesiumcarbonat* aus der so gebildeten Ammonium-Magnesiumcarbonatlsg. durch Erhitzen scheidet.

Kl. 12o. Nr. 280091 vom 30/7. 1911. [3/11. 1914].

Bauer & Cie., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Zucker-Formaldehydverbindungen. Es zeigte sich, daß *Paraformaldehyd* des Handels, mit trockenen *Kohlenhydraten* gemengt, mit diesen in Rk. gebracht werden kann, wenn man das Gemisch in Druckgefäßen auf Temp. über 105° erhitzt. Es resultieren zähe Sirupe, die sich unmittelbar verarbeiten lassen, wenn man dem Gemisch von vornherein ein indifferentes Verdünnungsmittel, z. B. Talcum, beigibt, das die Rk. nicht hindert, aber das Entstehen fester Prodd., die sich pulverisieren lassen, bewirkt. Will man die formaldehydreichen Prodd. frei von solchen Zusätzen gewinnen, so kann man die gewünschten Verb. mit Hilfe von Mischungen des Paraformaldehyds mit wss. Formaldehydsg. herstellen. Man kann die zugemischte Wassermenge derart reduzieren, daß ihre Entfernung ohne irgendwie in Betracht kommende Verluste von Formaldehyd gelingt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Verb. von (1 Mol.) *Milchzucker* mit (3 Mol.) *Formaldehyd*, von (1 Mol.) *Maltose* mit (4 Mol.) *Formaldehyd* und von (2 Mol.) *Glucose* mit (5 Mol.) *Formaldehyd*.

Kl. 12o. Nr. 280092 vom 11/7. 1913. [4/11. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Anthracen-1,9-dicarbonsäure und deren Substitutionsprodukten, darin bestehend, daß man *Aceanthrenchinon* oder dessen Substitutionsprodd. mit milden Oxydationsmitteln behandelt. Geeignete Oxydationsmittel sind z. B. Braunstein oder Kaliumpermanganat in neutraler oder alkal. wss. Suspension, bezw. Lsg. Die *Anthracen-1,9-dicarbonsäure*, sowie deren Substitutionsprodd. sind Ausgangsmaterialien zur Herst. von Farbstoffen. — *Anthracen-1,9-dicarbonsäure* ist ein hellgelber Nd. Beim Stehen in saurer Lsg., schneller beim Erwärmen, geht sie in das orange gefärbte Anhydrid über; Krystalle (aus Eg.), F. 290—291°. — *2-Methylantracen-1,9-dicarbonsäureanhydrid* bildet beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol orangefarbene Nadeln, F. 287°. — *β-Chloranthracen-1,9-dicarbonsäureanhydrid* krystallisiert aus Nitrobenzol in orangefarbenen Nadeln, F. 315—317°; l. in Schwefelsäure von 66° BÉ. mit gelbroter Farbe im Gegensatz zu Anthracen-1,9-dicarbonsäureanhydrid, welches eine carminrote Lösungsfarbe zeigt; seine Lsg. in Benzol fluoresciert grünlichgelb, während das Anthracen-1,9-dicarbonsäureanhydrid eine grüne Fluorescenz hat. Die Anhydride sind in W. unl., in organ. Lösungsmitteln zwl. Beim Kochen mit verd. Lauge gehen sie allmählich unter B. von Salzen der Dicarbonsäuren in Lsg., aus welcher die freien SS. bei vorsichtiger Kühlung, z. B. durch Mineralsäure, als hellgelbe Ndd. ausgefällt werden können.

Kl. 16. Nr. 280182 vom 8/8. 1913. [6/11. 1914].

Melasseschlempe G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Gewinnung eines haltbaren, trockenen und dauernd streufähigen Düngemittels aus Melasseschlempe und Superphosphat, dadurch gekennzeichnet, daß man der Schlempe so viel Superphosphat zusetzt, daß alle organischen Alkalisalze und basischen Stoffe gebunden sind, und das Gemisch so hoch erhitzt, daß neben Wasserdampf die freigemachten organischen SS. in Dampfform vollständig entweichen.