

# Chemisches Zentralblatt.

1915 Band I.

Nr. 16.

21. April.

## Apparate.

**F. Alex Mc Dermott**, *Großer Brutkasten für Laboratoriumszwecke*. Angaben zur Selbstherstellung eines für konstante Temp. eingerichteten Brutkastens mit elektrischer Heizung. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 939—40. November. [29/6.] 1914. Pittsburgh. MELLON Lab. für industrielle Unterss.) GRIMME.

**Paul J. Fox**, *Ersatz für den Gebläsebrenner*. Der einfache App. besteht in der Hauptsache aus einem größeren Porzellantiegel, dessen Boden abgesprengt ist, u. der umgekehrt über den kleineren Arbeitstiegel gestülpt wird. Hierdurch wird die Hitze in solchem Maße zusammengehalten, daß ein gewöhnlicher Gasbrenner denselben Effekt erzeugt wie eine Gebläselampe. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 940—41. Novbr. [15/7.] 1914. Washington. Bureau of soils.) GRIMME.

**Albert F. O. Germann**, *Ein modifiziertes Präzisionsbarometer*. Das Instrument besteht aus einer Kombination eines Hg-Barometers mit einer Hg-Pumpe, die zur Entfernung der Luftreste dient. Um Meniscusfehler zu vermeiden, werden weite Barometerröhren benutzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2456—62. Dezember. [17/10.] 1914. The Morley Chemical Laboratory. Western Reserve University. Cleveland, Ohio.) BYK.

**F. von Hauer**, *Modell zur Erläuterung der Röntgenstrahleninterferenz*. Das Modell soll LAUES Theorie der Röntgenstrahleninterferenzen (vgl. LAUE, Fortschritte der Mineralogie, Kryst. u. Petrogr. 4. 43) anschaulich machen. Es besteht aus 2 sich schneidenden Kreisen, auf denen in einem Punkte zusammentreffende Kegelmäntel errichtet sind. Die Kegelachsen entsprechen den Atomreihen, auf welche parallele Röntgenstrahlen fallen, der Primärstrahl liegt im Kegelmantel. Die Schnittrichtungen der beiden Mäntel, wo die Interferenzmaxima besonders stark sind, entsprechen denen des primären und des abgelenkten Strahles, welcher letzterer mit der durch die Atomreihen gelegten kristallographischen Netzebene den gleichen Winkel wie der Primärstrahl einschließt, mithin wie an dieser gespiegelt erscheint. Wird nun eine photographische Platte etwa senkrecht zum primären Strahl aufgestellt, so muß für ihn wie für den abgelenkten Strahl je ein schwarzer Punkt resultieren. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 458—60. 9/3. Freiburg i. S.) ETZOLD.

**Otto Cantzler**, *Ein neuer Flaschenverschluß*. Es wird ein *Flaschenverschluß von kegelförmiger Gestalt* beschrieben, der wegen seines tief gelegenen Schwerpunktes auch bei flüchtigem Aufsetzen gut schließt, sich für Flaschen verschiedener Halsweite verwenden läßt und besonders sich für laugenhaltige Gefäße eignet. (Chem.-Ztg. 39. 215. 20/3. Rathenow.) JUNG.

**Guy B. Taylor**, *Ein Apparat zur Analyse zusammengesetzter Gasgemische*. Der an der Hand mehrerer Abbildungen beschriebene App. bildet eine Kombination verschiedener bekannter Absorptionsapparate, welche so hintereinander geschaltet sind, daß die Trennung von sehr komplizierten Gasgemischen unter gleichzeitiger quantitativer Best. der einzelnen Komponenten in einem Analysengange gewährleistet ist. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 845—48. Oktober. [7/7.] 1914. Pittsburgh. Brennstoffunters. Lab. des Bureau of Mines.) GRIMME.

**A. D. St. John**, *Neue Normalöse für bakteriologische Prüfung von Desinfektionsmitteln*. Beschreibung einer neuen Normalöse, welche abweichend von der gebräuchlichen kreisrunden Form die Gestalt eines Kubus hat. Exakte Bestst. der Tropfengröße ergaben Schwankungen bis zu 6%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 940. November. [7/7.] 1914. New York. City. Standard Testing Lab. des Board of Estimate and Apportionment.) GRIMME.

**H. S. Bailey**, *Praktische Form einer Wiegebürette*. Die Einrichtung des kleinen, selbst herstellbaren App. ergibt sich aus der Abbildung, die im Original einzusehen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 941. November. [19/8.] 1914. Washington, D. C. Nahrungsmittelunters. Lab. des Bureau of Chemistry des Dept. of Agriculture.) GRIMME.

**I. Traube und R. Somogyi**, *Capillarimeter, Viscostagonometer und Stalagmometer*. Besprechung des Anwendungsbereiches der drei App. Alle drei geben für nicht kolloide Fll. annähernd gleiche Werte der Oberflächentension, während für kolloide Fll. Unterschiede zwischen Viscostagonometer u. Stalagmometer bestehen. Das Capillarimeter ist bei kolloiden Fll. unbrauchbar. (Int. Ztschr. Biol. 1. 485 bis 490. 13/11. 1914. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) FRANCK.

**Viktor Zsivny**, *Modifizierter Jannaschscher Bromapparat*. Zu *Fahlerz- und Arsenkiesanalysen* gebraucht der Vf. den *Jannaschschen App.* (JANNASCH: „Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse“), dessen Absorptionsteil so abgeändert wurde, daß die Korke der Kugelvorgabe u. die Kautschukschläuche mit Ausnahme des letzten durch Glasschliffe ersetzt wurden. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 159—61. 8/2. Chem. Lab. d. ungar. Nationalmuseums Budapest.) JUNG.

**F. Stöber**, *Ein neues Zweikreisgoniometer, seine Anwendung und Hilfsapparate*. Die bekannten Theodolitgoniometer erfordern entweder sehr gut ausgebildete Krystalle oder bieten in sehr vielen Fällen einen ungenügenden Meßbereich. Das neue bei FUESS hergestellte Instrument besteht aus einem vertikalen Ringe von 23 cm äußerem Durchmesser, der auf einen schweren gußeisernen Fuß aufgeschraubt ist. In dem Ringe dreht sich ein Teilkreis um eine horizontale Achse, auf dem wieder die Fassung eines kleineren Teilkreises so befestigt ist, daß seine Drehachse senkrecht auf der des ersteren steht. Der Kollimator und das Fernrohr lassen sich beide um eine vertikale Achse drehen. An der Hand von Abbildungen wird die Prüfung und Anwendung des App. zu einkreisigen, zweikreisigen, goniometrischen (in Fll.), spektrometrischen (in Luft oder Fll.), totalreflektometrischen Messungen, zu Messungen des Winkels der optischen Achsen, zur Best. der optischen Orientierung zweiachsiger Krystalle, zur Messung der Auslöschungsrichtungen und zum Anschleifen gegebener Flächen beschrieben. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 442—57. 9/3. Gent.) ETZOLD.

**W. W. Strong**, *Selbständiger Registrator zur gleichzeitigen Anzeige der Wärme, von Rauch, Abgasen und Schwebestoffen*. Der praktische App. wird an der Hand

von 3 Figuren beschrieben. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 848—49. Oktober. [30/6.] 1914. Mechanicsburg, PA.) GRIMME.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Theodore W. Richards, *Der augenblickliche Stand der Hypothese der kompressiblen Atome.* Die Abhängigkeit der VAN DER WAALSSchen Konstante bei He von der Temp. spricht für eine Kompressibilität der Atome. Bei festen und fl. Substanzen ist anzunehmen, daß die D. der Gesamtsubstanz infolge Kompression größer ist als die der Einzelatome. Je dichter eine Substanz ist, desto geringer ist ihre Kompressibilität, sowie die Abnahme der Kompressibilität mit dem Druck u. der Ausdehnungskoeffizient, um so höher dagegen der F., die Oberflächenspannung und die Verdampfungswärme; ein derartiges Verhalten entspricht der Annahme, daß in der dichten Substanz die Atome stark komprimiert sind. Diese Beziehungen finden auch in der Atomvolumkurve ihren Ausdruck. Wie der Kohäsionsdruck, so vermindert auch der den chemischen Affinitäten entsprechende Druck das Volumen. Vf. hebt die Beziehungen der Theorie der kompressiblen Atome zum NERNSTschen Wärmethorem hervor. Das kompressible Atom hat keine scharfe Grenze gegen das Vakuum. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2417—39. Dezember. [Sept.] 1914. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab. HARVARD University. Cambridge Massachusetts.)

BYK.

Albert C. Crehore, *Die gyroskopische Theorie der Atome und Moleküle.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 26. 25; C. 1913. II. 923.) Die Zahl der Elektronen ist pro g jedes Elementes annähernd konstant, wenn man annimmt, daß die Zahl der Elektronen pro Atom proportional dem At.-Gew. ist. Ist die Zahl der Elektronen im Atom annähernd gleich dem At.-Gew., so berechnet sich für die Zahl der Elektronen im g jeder Substanz der Wert  $6 \times 10^{23}$ . Da in neutralen Atomen ein positives Elektron von bestimmtem Vol. jedes Elektron begleitet, so folgt daraus, daß das Vol. der ganzen positiven Elektrizität in 1 g ebenfalls konstant ist. Dies Vol. wird gefunden, indem man das Vol. eines positiven Elektrons mit der Zahl der Elektronen pro g ( $6 \times 10^{23}$ ) multipliziert; man erhält unter Zugrundelegung des Wertes  $2,7 \times 10^{-29}$  ccm ( $r = 0,86 \times 10^{-12}$  cm) für das Vol. des positiven Elektrons als Wert für das Vol. aller Atome in 1 g jeder Substanz die Zahl  $1,62 \times 10^{-12}$  ccm. Es ist bemerkenswert, daß dies Vol. übereinstimmt mit dem reziproken Wert der von verschiedenen Forschern als  $10^{12}$  berechneten D. des Äthers. Geht man umgekehrt von der D. des Äthers aus, so berechnet sich der Radius des positiven Elektrons zu  $0,735 \times 10^{-12}$  cm. Nimmt man für den Radius des Elektrons den Wert  $0,593 \times 10^{-13}$  cm an, so ergibt sich für das Vol. des positiven Elektrons ein 1900 mal so großer Wert als für das des Elektrons. Die M. der positiven oder negativen Elektrizität ist bei gleichem Vol. gleich groß, nämlich gleich  $10^{12}$  g/ccm; die M. jeder Substanz kann also berechnet werden, wenn man das Vol., welches alle ihre Atome einnehmen, mit  $10^{12}$  multipliziert. Die im vorstehenden skizzierte Theorie läßt sich, wie im Original ausführlich gezeigt wird, mit der Emission der  $\beta$ -Teilchen aus radioaktiven Substanzen, mit der Streuung der  $\alpha$ -Teilchen, den X-Strahlenspektren und anderen experimentellen Befunden gut in Einklang bringen. Insbesondere gibt sie auch eine befriedigende Erklärung für die photoelektrischen Erscheinungen. (Philos. Magazine [6] 29. 310—32. Februar.)

BUGGE.

M. Padoa und A. Matteucci, *Die Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung in binären Gemischen.* (Vgl. M. PADOA u. G. TABELLINI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 88; C. 1914. I. 1047.) Vf. bestimmen diesmal die

Oberflächenspannung nach der Methode der Tropfenbildung. In Gemischen von *Benzol* und *Toluol* ist der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung  $n$ , und daher keine *Assoziation* zu konstatieren. *Cyclohexanon* ist schwach assoziiert; ein Maximum der Assoziation zeigt sich bei einer 2-fach  $n$ . Lsg. von Cyclohexanon in Bzl. Eine 1-fach  $n$ . Lsg. von *Naphthalin* in Bzl. ist ebenfalls schwach assoziiert. In Mischungen von Bzl. und *Phenol* ist im allgemeinen stärkere Assoziation vorhanden als in den reinen Fl. Für eine Mischung in molekularem Verhältnis hat der Temp.-Koeffizient ein Maximum, d. h. die Assoziation ein Minimum. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 590—95. 10/1. Bologna. Univ. Lab. f. allgem. Chemie.) BYK.

**E. Newton Harvey**, *Die Permeabilität der Zelle für Säuren*. Im Epithel der Viscera des Stachelfisches kommt ein Pigment vor, „Antedonin“, welche als Indicator für den Durchgang von Säuren benutzt werden kann, da es durch Cytolyse in Freiheit gesetzt wird. Lebende Gewebe sind widerstandsfähig gegen den Durchgang aller SS., ausgenommen Salicylsäure, Benzoesäure, und möglicherweise Valeriansäure. Der Grad der Widerstandsfähigkeit wechselt je nach der S. und ist nicht so deutlich wie bei den Alkalien, die mit den SS. verglichen werden. Die Kraft des Eindringens der HCl ist einigermaßen proportional der Konz. Tote Gewebe sind gegenüber allen SS. leicht durchlässig. Zwischen Dissoziationsgrad und Permeabilität oder zwischen Dissoziationsgrad und Giftigkeit besteht keine Beziehung. Dagegen besteht eine solche zwischen Capillaraktivität, Permeabilität und Lipoidlöslichkeit, doch ist sie nicht quantitativ. Die am leichtesten permeablen SS. sind die giftigsten, unabhängig von der Stärke. Bei SS. sowohl als bei Alkalien ist Lipoidlöslichkeit oder Capillaraktivität anscheinend ein bestimmender Faktor für die Permeabilität, doch läßt sich sicheres nicht sagen. Nähere Einzelheiten über die Beziehungen der einzelnen Erscheinungen untereinander siehe Original. (Int. Ztschr. Biol. 1. 463—78. 13/11. [12/7.] 1914. CARNEGIE Institute. Washington u. Princeton University. N. J.) FRANCK.

**Walter P. White**, *Präzisionsthermoelemente, besonders für die Calorimetrie*. Eine Hauptfehlerquelle bei Thermoelementen besteht in der chemischen oder auch physikalischen Inhomogenität der benutzten Drähte, die zu unkompensierten Nebenthermokräften außerhalb der Berührungstellen der beiden verschiedenartigen Drähte führt. Bei Kupfer-Konstantanelementen kann man sich von der Homogenität der Drähte dadurch überzeugen, daß man einen Teil eines Drahtes in einem Bade erwärmt, wobei das eine Ende des erhitzten Teiles unbeweglich bleibt, während man das andere allmählich aus dem Bade herauszieht. Man vergleicht so thermoelektrisch eine bestimmte Drahtstelle mit allen übrigen. Der Grad der Konstanz der dabei beobachteten EMK. gibt einen Maßstab für die thermoelektrische Homogenität des Drahtes. Man erreicht so leicht Konstanz der Thermokräfte auf 50 Milliontel. Für die elektrische Isolation genügt ein allgemeiner Abschluß der feuchten Luft durch paraffinierte Verschlüsse. Das Thermoelement, das man sich selbst anfertigen kann, wird gegen ein anderes kalibriert. Das letztere soll von dem nationalen Zentralmeßlaboratorium, in Deutschland also von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, geeicht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2292—2313. Nov. [21/9.] 1914. Washington. Geophysical Laboratory. CARNEGIE Institution.) BYK.

**Walter P. White**, *Einfache calorimetrische Methoden von hoher Genauigkeit*. Bei der calorimetrischen Mischungsmethode ist eine Genauigkeit von  $0,1\%$  wenn auch nicht üblich, so doch häufig wünschenswert. Man kommt leicht zu einer solchen mit Hilfe einer Zweicalorimeteranordnung, die die Bequemlichkeit und

hohe Präzision der Temperaturmessungen mit Hilfe einer thermoelektrischen Differentialmethode besitzt. Dagegen kommt die Verminderung des durch Wärmeverlust bedingten Fehlers, die häufig als ein Vorteil der Zweicalorimetermethode angeführt wird, nicht in Betracht. Vf. verzichtet daher auf den Gebrauch der in diesem Sinne wichtigen Zwillingscalorimeter und benutzt als Vergleichscalorimeter vielmehr ein Gefäß mit Vakuumschale. Dabei werden die Temperaturablesungen durch eine besondere Anordnung von Thermoelementen ebenso einfach gestaltet wie bei den Zwillingscalorimetern. Die Methode erfordert einen Thermostaten zur Aufnahme des ganzen Systems; aber ein solcher ist für höhere Genauigkeit auch bei jeder anderen Methode nötig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2313—33. November. [23/9.] 1914. Washington. Geophysical Lab., CARNEGIE Inst.) BYK.

**W. Morris Jones**, *Reibungselektrizität auf Isolatoren und Metallen*. Es wurde die Ladung gemessen, die auf Oberflächen von Nichtleitern und Leitern durch Reibung erzeugt wird, sowie der Betrag der Reibungsarbeit (in Joules), welche diese Ladung hervorrief. Von Nichtleitern wurden untersucht: geschmolzener Quarz, kristallisierter Quarz, Glas, Ebonit, Bernstein, Siegellack, Flußspat, Doppelspat, Schwerspat; von Metallen: Gold, Platin, Zinn, Silber, Wismut, Blei, Thallium, Antimon, Zink, Kupfer, Eisen, Aluminium. Als reibende Stoffe wurden benutzt: Flanell, Seide und Leder. Von den genannten Isolatoren nahmen alle durchsichtigen positive, alle opaken negative Ladung an. Wie die graphische Darst. der Versuchsergebnisse zeigt, nehmen die Ladungen, wenn die Reibungsarbeit einen gewissen Betrag erreicht hat, einen konstanten Höchstwert an. Von den Metallen, die nur mit Seide gerieben wurden, werden Au, Pt, Sn, Ag negativ, Bi, Pb, Tl positiv elektrisch. Sb, Zn, Cu, Fe, Al werden positiv, wenn sie in poliertem Zustand gerieben werden, negativ, wenn die Oberfläche rauh ist. Zwischen der Maximalladung, welche die Metalle durch Reibung erhalten, und ihrem At.-Gew. bestehen periodische Beziehungen, die im Zusammenhang mit der Anordnung der Elemente im periodischen System stehen. Auf die vom Vf. aufgestellte Theorie, welche die beobachteten Resultate erklären soll, kann hier nicht näher eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] 29. 261—74. Februar 1915. [Oktober 1914.] Univ. Coll. of N. Wales, Bangor. Phys. Lab.) BUGGE.

**D. Holde**, *Über elektrisch leitfähige Mineralschmieröle*. Ergänzende Bemerkung zu der auf S. 289 referierten Arbeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 288. 20/2. [29/1.]) PFLÜCKE.

**J. C. W. Frazer** und **B. F. Lovelace**, *Studien über den Dampfdruck von Lösungen. Eine statische Methode zur Bestimmung der Differenz zwischen dem Dampfdruck der Lösung und des Lösungsmittels*. Vf. benutzten das Differentialmanometer von Lord RAYLEIGH (Ztschr. f. physik. Ch. 37. 713; C. 1901. II. 450). Besonders geachtet wird auf Entfernung gel. Gase aus der Lsg. und auf Rühren der Lsg., um die Bildung von Konzentrationsdifferenzen an der Oberfläche infolge der Verdampfung zu vermeiden. Die Entfernung der gelösten Luft geschieht durch wiederholtes Abpumpen, nachdem die Lsg. längere Zeit im App. gestanden hat. Bis zu den definitiven Druckmessungen vergehen Monate. Zur Prüfung der Methode dienten w. Mannitlösungen. Die Temperaturdifferenzen zwischen Lsg. und Lösungsmittel dürfen 0,002° nicht übersteigen. Die nur Dampf enthaltenden Teile des App. brauchten nicht so genau bezüglich ihrer Temp. reguliert zu werden. Ist die Badtemp. auf 0,001° konstant, so ist es der Druck auf 0,001 mm; auf diesen Betrag halten die Vf. ihre Dampfdruckmessungen für genau. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2439—49. Dezember. [12/10.] 1914. JOHNS HOPKINS Univ. Baltimore Maryland.) BYK.

O. F. Tower und A. F. O. Germann, *Dampfdrucke gewisser alkoholischer Lösungen.* (Vgl. O. F. TOWER, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1219; C. 1908. II. 1328.) Vf. haben die statische MORLEYSche Differentialmethode verbessert und ziehen sie nunmehr der dynamischen Luftdurchleitungsmethode vor. Die hauptsächlichste Verbesserung besteht in einer Vorrichtung zur Reinigung des Lösungsmittels und zu seiner Einführung in die Meßanordnung ohne Berührung mit Luft. Als Lösungsmittel dienten diesmal *Methylalkohol* und *Äthylalkohol*. Die gelösten Substanzen waren *KJ*, *LiCl* und *Benzil*. Die Dampfdrucke der beiden ersteren ergeben merkwürdiger Weise eine von der Konzentration unabhängige elektrolytische Dissoziation, was auch mit früheren dynamischen Messungen der Dampfdrucke und Leitfähigkeitswerten übereinstimmt. Benzil ergibt in Äthylalkohol n. Mol.-Gew.; in Methylalkohol scheint es mit 1 oder 2 Molekülen Lösungsmittel assoziiert zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2449—56. Dezember. [17/10.] 1914. MORLEY, Chemical Lab., Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio.) BYK.

H. P. Walmsley und W. Makower, *Die magnetische Ablenkung des Rückstoßstromes aus Radium A.* (Vgl. WALMSLEY, Philos. Magazine [6] 28. 539; C. 1914. II. 1416.) Vf. konnten mittels einer photographischen Methode zeigen, daß bei der Einw. eines starken Magnetfeldes auf den beim Zerfall von *Radium A* auftretenden Rückstoßstrom von *Radium B* der Krümmungsradius des letzteren genau doppelt so groß ist wie der Krümmungsradius der bei dem Zerfall emittierten  $\alpha$ -Strahlen (vgl. folg. Ref.). (Philos. Magazine [6] 29. 253—58. Febr.) BUGGE.

N. Tunstall und W. Makower, *Die Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen aus Radium A.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmten experimentell das Verhältnis der  $\alpha$ -Teilchen aus *Radium A* und der  $\alpha$ -Teilchen aus *Radium C*. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie diejenige, welche zur Messung der magnetischen Ablenkung des Rückstoßstroms aus Ra A diente. Nimmt man als Wert für die Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Teilchen aus Ra C den Wert  $1,922 \times 10^9$  cm/Sek. an (RUTHERFORD, ROBINSON, Philos. Magazine [6] 28. 552; C. 1914. II. 1416), so erhält man für die Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Strahlen aus Ra A den Wert  $1,690 \times 10^9$  cm/Sek. (Philos. Magazine [6] 29. 259—60. Febr.) BUGGE.

E. C. C. Baly, *Lichtabsorption und Fluorescenz. II.* (I. Mitt.: Philos. Magazine [6] 27. 632; C. 1914. I. 1870.) Die Absorptionsbanden vieler organischer Verb. im Ultraviolett lassen sich in Gruppen von feinen Linien auflösen, die oft deutlich ausgeprägte Köpfe zeigen. Vf. weist nach, daß die Absorptionslinien des *Benzols*, *Toluols* und anderer organischer Substanzen jedesmal eine Serie von Linienpaaren bilden, die sich symmetrisch um eine mittlere Linie gruppieren, und daß der Frequenz jeder infraroten Bande im kurzwelligen Gebiet eine Linie oder ein Linienpaar in einer ultravioletten Absorptionsbande entspricht. Ist  $\nu$  die charakteristische Schwingungszahl im Ultraviolett, so gibt es Absorptionslinienpaare mit den Frequenzen  $\nu \pm \nu_x$ , worin  $\nu_x$  die Frequenz kurzwelliger Banden im Infrarot bedeutet. Die Anwendung der von BJERRUM vertretenen Anschauungen (vgl. NERNST-Festschrift 1912. 90—92; C. 1912. II. 996) sowohl auf ultraviolette als auch auf Fluorescenzbanden kann also mit Erfolg durchgeführt werden. (Philos. Magazine [6] 29. 223—40. Febr. Liverpool. Univ. Inorg. Chem. Lab.) BUGGE.

Lord Rayleigh, *Über die Verbreiterung der Spektrallinien.* Erörterung der Ursachen, welche die absolute Homogenität der *Spektrallinien* beeinflussen können. In Betracht kommen folgende Faktoren: Die translatorische Bewegung der strahlenden Teilchen in der Sehlinie; die Wrkg. einer Rotation der Teilchen; Störungen,

die sich aus dem Zusammenstoß mit Teilchen gleicher oder anderer Art ergeben; allmähliches Nachlassen der Lichtschwingungen in dem Maße, wie die Energie sich verstrahlt; Komplikationen infolge der Verschiedenartigkeit der Lichtquellen in der Sehnlinie. (Philos. Magazine [6] 29. 274—84. Febr. 1915. [18/12. 1914.] Terling Place, Whitham.)  
BUGGE.

N. Bohr, *Über das Serienspektrum des Wasserstoffs und die Struktur des Atoms*. Vf. erhebt einige Einwände gegen die Ausführungen von H. STANLEY ALLEN, S. 344. (Philos. Magazine [6] 29. 332—35. Februar. [12/1.] Manchester. Univ.)  
BUGGE.

Theodore W. Richards und John W. Shipley, *Der Gefrierpunkt des Benzols als Fixpunkt in der Thermometrie*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1; C. 1914. I. 1015.) Das Bzl. (ca. 600 cem) wird erst mit reinem Hg, dann 6 mal mit konz. Schwefelsäure geschüttelt. Dann folgen Waschungen mit H<sub>2</sub>O und NaOH, neuerliches Ausschütteln mit Hg, Auswaschen mit W., Trocknen über CaCl<sub>2</sub> und Na und Dest. innerhalb 0,05°. Das Destillat wird 5—6 mal umkristallisiert und über Na in Glasgefäßen im Dunkeln aufbewahrt. Das Beckmannthermometer, mit dem der F. des so gereinigten Bzl. bestimmt wurde, wurde an ein Baudinnormalthermometer angeschlossen. Mit Hilfe des Beckmannthermometers wurden unmittelbar hintereinander die FF. von W. und Bzl. bestimmt. Der Mittelwert einer Reihe von Bestat. des F. von Bzl. betrug 5,484°. Eine direkte Best. mit dem Baudinthermometer ergab 5,482°. Als F. des Bzl. wird  $5,483 \pm 0,002^\circ$  genommen, bezogen auf die internationale H<sub>2</sub>-Skala. Dieser Fixpunkt eignet sich zusammen mit dem F. des W. wegen der geeigneten Größe des Intervalls zur Kalibrierung von Beckmannthermometern. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1825—32. September [3/7.] 1914. Cambridge, Massachusetts.)  
BYK.

## Anorganische Chemie.

Gilbert N. Lewis und Merle Randall, *Die freie Energie der verschiedenen Formen des elementaren Schwefels*. (Vgl. S. 593.) Die freie und Gesamtenergie des rhombischen Schwefels bei Zimmertemp. wird als Ausgangspunkt genommen und gleich Null gesetzt. Dann hat nach Daten aus der Literatur bei 20° monokliner S die freie Energie 17,5 cal. pro g-Atom, löslicher geschmolzener S 94 cal., gasförmiger S (S<sub>2</sub>) 17600 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2468—75. Dezember [5/10.] 1914. Chem. Lab. d. Univ. Berkeley, Californien.)  
BYK.

Gilbert N. Lewis und Merle Randall, *Die freie Energie von Jodverbindungen*. Festes Jod wird als Nullpunkt der Energiewerte genommen. Die freie Energie von fl. Jod ist dann bei 298° absol. 460 cal., die von J in gasförmigem Zustande 16965 cal., von J<sub>2</sub> als Gas 4640 cal., von J<sub>2</sub> in verd. w. Lsg. 3926 cal. Der Rk.  $\frac{1}{2}H_2(g) + J(f) = HJ(g)$  entsprechen 310 cal.; dabei bedeuten g u. f gasförmige, bezw. feste Substanz. Die Ionisation von Jod gibt nach der Gleichung:  $J(f) + \Theta = \bar{J} - 12304$  cal. und für das Trijodion nach  $3J(f) + \Theta = \bar{J}_3 - 12216$  cal. Ferner erhält man  $J(f) + \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}H_2 = HJO(aq) - 23300$  cal. und endlich  $J(f) + \frac{3}{2}O_2 + \Theta = \bar{JO}_3 - 32370$  cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2259—68. November [11/9.] 1914. Berkeley, California.)  
BYK.

E. J. Evans, *Die Spektren des Heliums und des Wasserstoffs*. Die Verss. des Vfs. lassen den Schluß zu, daß das Serienspektrum des Wasserstoffs nur aus Linien

besteht, die durch die Formel  $\nu = 109704 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$  dargestellt werden. Das Serienspektrum des *Heliums* enthält außer den gewöhnlichen He-Linien alle Linien, die durch den Ausdruck:

$$\nu = 109750 \left\{ \frac{1}{\left(\frac{n_1}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2} \right\}$$

wiedergegeben werden. (Philos. Magazine [6] 29. 284—97. Febr. 1915. [Dezember 1914.] Manchester. Univ.)  
BUGGE.

C. Porlezza, *Über das Ammoniummagnesiumsulfat (Cerbolit). I. Löslichkeit, Eiskurve und kryohydratischer Punkt.* (Zweite Mitteilung.) (Vgl. S. 648) Vf. bestimmt die Löslichkeit des Salzes bei steigender und fallender Temp. zwischen 0 und 100°. Die in beiden Fällen erhaltenen Werte stimmen merklich überein. Aus der Löslichkeitskurve ergibt sich der kryohydratische Punkt zu  $-2,40^\circ$  in hinreichender Übereinstimmung mit der früheren direkten Best. Analysen des Bodenkörpers zeigen, daß er stets aus  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  besteht. Die Löslichkeit als Funktion der Celsiustemp.  $t$  beträgt  $L = 10,55 + 0,2215t + 0,000668t^2$ , bezogen auf  $\text{g} (\text{NH}_4)_2(\text{Mg})(\text{SO}_4)_2$  in 100 g Lsg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 596—99. 10/1. Pisa. Univ.-Inst. f. allg. Chemie.)  
BYK.

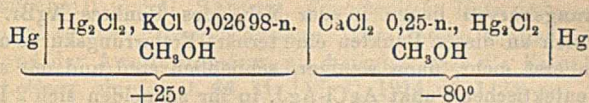
Edward G. Mahin, *Die Konstitution der Aluminate.* Kontroverse mit BLUM (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1499; C. 1913. II. 1848 und folgendes Ref.). Auf Grund neuerer und früherer Mitteilungen (MAHIN, INGRAHAM u. STEWART (Journ. Americ. Chem. Soc. 35 30; C. 1913. I. 779) über die Lösungswärme von Aluminiumhydroxyd in Basen, die Ausfällung von Aluminiumhydroxyd aus Natriumaluminat mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. der Elektrolyse von Aluminatlsgg. kommt Vf. zum Schluß, daß im Gegensatz zu BLUM (l. c.) die *Aluminate* nicht der Zus.  $\text{MAO}_2$ , bzw. Vielfachen davon entsprechen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2381—83. Nov. [18/8.] 1914. Purdue Univ.)  
STEINHORST.

William Blum, *Die Konstitution der Aluminate.* Kontroverse mit MAHIN (vgl. vorst. Ref.) über die Konstitution der *Aluminate*. Vf. hält auf Grund seiner Unters. an der Annahme fest, daß die definierten Aluminate in Lsg. die Zus.  $\text{MAO}_2$ , bzw. Vielfache davon besitzen. Vf. glaubt, seine Annahme durch HILDEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 864; C. 1913. II. 1165) bestätigt, dem es nicht gelang, in Aluminatlsgg. mit Hilfe des Ultramikroskops kolloidale Teilchen nachzuweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2383—84. Nov. [10/9.] 1914. Washington D. C.)  
STEINHORST.

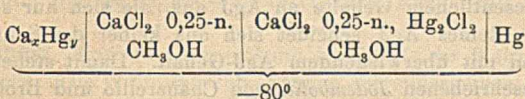
L. Cambi und G. Speroni, *Über die Calciumamalgame.* Im System Ca-Hg tritt bis zu 33 Atom-% Ca nach der thermischen Analyse die Verb.  $\text{CaHg}_4$  auf, die unter Zers. bei  $266^\circ$  schmilzt. Bei höherer Temp. hat man wahrscheinlich primäre Abscheidung von  $\text{CaHg}_2$ . Die Gemische mit mehr als 14 Atom-% Ca schmelzen bei gewöhnlichem Druck nicht vollständig und sieden bei  $377^\circ$ . Die thermische Analyse gibt dagegen keinen Anhalt für die Existenz von Verb. mit höherem Hg-Gehalt, wie solche mehrfach beschrieben worden sind. Ähnliche Resultate haben sich übrigens auch für die Systeme Na-Hg und K-Hg ergeben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 599—605. 10/1. Mailand. Elektrochem. Lab. d. Polytechnikums.)  
BYK.



**Livio Cambi**, *Über die elektromotorische Kraft der Calciumamalgame*. (Vgl. vorst. Ref.) Um der lokalen Auflösung des Ca vorzubeugen, benutzt Vf. als Elektroden Ca-Amalgame in methylalkoholischer Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  bei  $-80^\circ$ . Die Amalgame wurden vor der Benutzung 78–100 Stdn. bei  $220^\circ$  gehalten. Die Lsgg. befanden sich während der Messung in einer trocknen  $\text{H}_2$ -Atmosphäre. Als Meßmethode diente die Kompensationsmethode, wobei ein Cd-Normalelement verwendet wurde. Als Gegenelektrode benutzte Vf. eine Kalomelektrode in Methylalkohol bei  $+25^\circ$ , die eine absol. Spannung von  $+0,288$  Volt besitzt. Die Kette:



hat eine EMK. von  $-0,070$  Volt, woraus sich für die gekühlte Elektrode  $+0,358$  Volt berechnet. So ist es möglich, die EMKK. verschiedener Ca-Amalgame an Ketten des Typus:



zu ermitteln. Diese EMK., als Funktion der Konzentration aufgetragen, ergeben einen Sprung von  $0,2$  Volt bei einer Zus. der Elektrode  $\text{CaHg}_4$ . Hieraus folgt elektrochemisch die Existenz dieser Verb. Ein zweiter Sprung deutet die Existenz von  $\text{CaHg}_6$  an, eine Verb., die thermisch nicht hervorgetreten ist, vielleicht weil ihre Bildungstemp. zu nahe an der eutektischen lag. Möglicherweise wurden Anomalien der EMK. aber auch durch Oberflächenschichten hervorgerufen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 606–11. 10/1. Mailand. Elektrochem. Lab. d. Polytechnikums.)

BYK.

**H. Nagaoka** und **T. Takamine**, *Anomaler Zeemaneffekt bei Trabanten der violetten Linie 4359 des Quecksilbers*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 27. 333; C. 1914. I. 1246.) Die Unters. der Linie  $\lambda$  4359 des Quecksilbers im Magnetfeld ist besonders interessant, weil sie von mehr als zehn Trabanten begleitet wird, deren Verschiebungen große Mannigfaltigkeit zeigen. Die Hauptlinie 4359 läßt sich auflösen in drei deutliche Linien, deren Abstände voneinander ca.  $6 \text{ m A.-E.}$  betragen. Die magnetische Zerlegung der Hauptlinie ergibt ein Sextett, das — abweichend von der Zerlegung der grünen Hg-Linie — der Regel von RUNGE nicht genau gehorcht. Ob dies abweichende Verhalten mit der komplexen Struktur der Hauptlinie zusammenhängt, läßt sich vorläufig nicht sagen. Der Zeemaneffekt der Trabanten von  $\lambda$  4359 ist durchweg anormal, und zwar zeigt sich die Anomalie entweder als Dissymmetrie in der Intensität der verschobenen Linien oder als Abweichung von dem Gesetz der linearen Proportionalität zwischen dem Betrag der Verschiebung und dem magnetischen Feld. In den Fällen, in denen  $\delta\lambda$  nicht proportional  $H$  ist, läßt sich die Verschiebung im allgemeinen durch eine hyperbolische Kurve darstellen, die durch die Beziehung  $H^2 = a\delta\lambda + b\delta\lambda^2$  wiedergegeben werden kann. Manchmal ist  $b = 0$ , und die Kurve wird parabolisch. Hinsichtlich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 29. 241–52. Februar 1915. [28/7. 1914.] Tokio. Univ. Phys. Inst.)

BUGGE.

**Fritz Matthes**, *Die ternären Systeme Chlor-, Brom-, Jodsilber und Chlor-, Brom-, Jodblei*. F. für  $\text{AgCl}$  452, für  $\text{AgBr}$  422, für  $\text{AgJ}$  552°. Umwandlungstemp. von  $\text{AgJ}$  regulär hexagonal  $143^\circ$ . Die kontinuierliche Erstarrungskurve von  $\text{AgCl}$

AgBr zeigt ein schwaches Minimum bei etwa 65 Mol.-% AgBr und 412°, die gleichfalls kontinuierliche Erstarrungskurve von AgBr-AgJ ein ausgeprägteres bei 27 Mol.-% AgJ und 377°. Im System AgCl-AgJ schneiden sich 2 steil abfallende Äste der Erstarrungskurve im eutektischen Punkt (58 Mol.-% AgJ und 211°). Der bei dieser Temp. gesättigte Mischkristall enthält nur sehr wenig AgJ, während der entsprechende mit AgCl gesättigte 13 Mol.-% AgCl enthält. Die Umwandlungstemp. für Schmelzen mit über 13% AgCl ist konstant 115°, der bei dieser Temp. stabile Grenzmischkristall enthält 10% AgCl. Die Minima der beiden kontinuierlichen Erstarrungskurven liegen in der Nähe des Punktes AgBr. Im ternären System senkt sich an diesen Punkten eine ternäre Erstarrungskurve ohne Maximum oder Minimum erst mehr, dann weniger, schließlich steil und mit seitlicher Ausbiegung zum eutektischen Punkt AgCl-AgJ, in ihr schneiden sich 2 Flächenstücke. Im Felde auf der Seite des Systems AgCl-AgBr scheiden sich primär und sekundär fast rein binäre Mischkristalle der kontinuierlichen Reihe AgCl-AgBr mit unbedeutendem AgJ-Gehalte, im anderen Felde primär und sekundär ternäre Mischkristalle mit wesentlichem Gehalte an AgJ aus, die sich nur sekundär auch im ersten bilden. Reines AgJ scheidet sich aus keiner der Schmelzen aus, auch nicht aus solchen mit überwiegendem AgJ-Gehalt. Damit stehen die von PRIOR und SPENCER beschriebenen *Jodembolite* von Chañarcillo und Broken Hill nicht im Einklang, sie mögen Schichtkristalle gewesen sein. Das gleiche gilt von v. LASAULX' *Jodobromit*.

F. für PbCl<sub>2</sub>, 495, für PbBr<sub>2</sub>, 370, für PbJ<sub>2</sub>, 358°. Die kontinuierliche Erstarrungskurve von PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub> ist ziemlich genau die geradlinige Verb. der FF. der Komponenten. Die beiden anderen Systeme sind nur sehr begrenzt mischbar, die Punkte für die gesättigten Mischkristalle liegen fast bei 0, bzw. 100%. Im System PbBr<sub>2</sub>-PbJ<sub>2</sub> gehen die beiden Äste der Erstarrungskurve fast geradlinig von den FF. der Komponenten zum eutektischen Punkt bei 49 Mol.-% PbJ<sub>2</sub> und 256°, im System PbCl<sub>2</sub>-PbJ<sub>2</sub> verläuft der von 100% PbCl<sub>2</sub> ausgehende Ast etwas gekrümmt steil nach dem eutektischen Punkt bei 77 Mol.-% PbJ<sub>2</sub> und 306°. Im ternären System steigt die ternäre Erstarrungskurve an dem Eutektikum bei 306° steil zu einem Temperaturmaximum 325° und senkt sich dann wieder nach dem anderen Eutektikum bei 256°. Das von der Seite PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub> ausgehende Flächenstück  $\psi$  verläuft ziemlich gleichmäßig nach der ternären Erstarrungskurve hin, während das andere  $\varphi$  eine starke Wölbung zeigt. „Es treten keine ternären Mischkristalle auf; als feste Phasen sind nur binäre Mischkristalle (PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>) und PbJ<sub>2</sub> möglich. Erstere bilden sich primär aus solchen innerhalb  $\psi'$ , letzteres primär aus solchen innerhalb  $\varphi'$ , und sekundär gelangen bei allen Schmelzen innerhalb des Konzentrationsdreiecks beide Kristallarten gleichzeitig zur Abscheidung. Während oberhalb 495° sämtliche Mischungen fl. sind, befinden sich in dem Temperaturintervall von 495—256° ternäre Schmelzen einerseits mit binären Mischkristallen, andererseits mit festem PbJ<sub>2</sub> und schließlich auch mit beiden festen Phasen im Gleichgewicht. Unterhalb 256° ist endlich jede Schmelze zu einem Aggregat von binären Mischkristallen und PbJ<sub>2</sub> erstarrt. Innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen haben diese Unterss. keinerlei Anhalt dafür gegeben, daß von PbJ<sub>2</sub> noch eine dem Chlorid und Bromid entsprechende rhombische Modifikation vorkommt.“ (N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 31. 342—85; Ztschr. f. Kristallogr. 54. 527—28. 9/3. Göttingen.)

ETZOLD.

Pulni Bihara Sircar, Verhalten von Ammoniumphosphormolybdat gegen Ammoniumhydroxyd. Ammoniumphosphormolybdat (9,45 g) gibt mit 25 cem NH<sub>4</sub>OH (D. 0,91) einen Nd. prismatischer Kristalle von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3NH<sub>3</sub>. NH<sub>3</sub> wird unter B. des Dimolybdates, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, abgespalten. Versetzt man 4,5 g Ammoniumphosphor-

molybdat mit viel (40 ccm) Ammoniak (D. 0,90), so werden sehr hygroskopische Krystalle der Zus.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  gebildet. Gibt man zu 9,5 g Ammoniumphosphormolybdat 14 ccm  $\text{NH}_3$  (D. 0,92), so wird kein Nd. gebildet. Beim Verdunsten tritt Auskrystallisation von  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3$  u. dann von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ein. Ein Salz der Zus.  $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , wie es GIBBS (Amer. Chem. Journ. 5. 361. 391) beschreibt, ist nur in seltenen Fällen erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2372—74. Nov. [15/9.] 1914. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINH.

A. Mazzucchelli und C. Ranucci, *Kryoskopische Untersuchungen über die organischen Komplexe der Permolybdänsäure*. Die Unters. schließt sich hinsichtlich des Zwecks und der Ausführungsform an diejenige über die Komplexe der Molybdänsäure (vgl. Gazz. chim. ital. 44. II. 116; C. 1914. II. 1424) an. Es ergab sich: Äpfelsäure bildet mit Ozomolybdänsäure,  $\text{MoO}_4$ , die Komplexe  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_4$  und  $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_4$ ; zur Annahme der Existenz eines Komplexes  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_4$  liegt kein Anlaß vor. Chinasäure bildet mit Ozomolybdänsäure den Komplex  $2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_4$ . (Gazz. chim. ital. 44. II. 426—37. 18/11. 1914. Rom. Univ.-Lab.) PRAGER.

W. Kantschew, *Kritische Untersuchung im Gebiete der Wolfram- und Wolfram-Chromverbindungen*. Die Wolframverbb. können folgendermaßen eingeteilt werden: 1. Normale Wolframate,  $\text{R}_2\text{WO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ ; 2. Parawolframate,  $3\text{R}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ ; 11. Metawolframate,  $\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ . Die gravimetrische Best. des W nach von KNORRE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 783; C. 1905. I. 901) hat der Vf. durch eine volumetrische Methode ersetzt. Zur h. Lsg. der Wolframverb. wird ein Überschuß einer farblosen Benzidin-Chlorhydratlsg. zugesetzt. Der Nd. wird mit wenig W. ausgewaschen. Der Nd. wird dann samt Filter in einen Erlenmeyerkolben gegeben, mit W. verd., auf  $60^\circ$  erwärmt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Phenolphthalein) titriert, unter Erwärmen, zuletzt bis zum Kp. Die Resultate der zahlreichen Verss. werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt: Die von LEFORT (Ann. Chim. et Phys. [5] 9. 93) beschriebenen Verbb. Natriumdihydrowolframat,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , und Natriumtrihydrowolframat,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , existieren nicht. Bei Wiederholung der LEFORTSchen Verss. erhielt der Vf. stets eine Verbindung mit höherem Chromgehalt. Die Verb. konnte jedoch erhalten werden bei Verwendung der violetten Modifikation des  $\text{CrCl}_3$  und einer k. Lsg. von Na-p-wolframat.

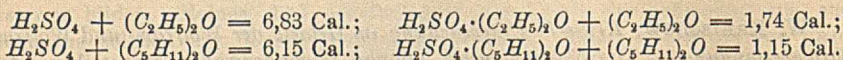
Bei Verwendung der grünen Modifikation des  $\text{CrCl}_3$  bilden sich basische Chromiwolframate. Die von LEFORT untersuchte Verb.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Einw. von Chromsäure auf  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ , ist Chromparawolframat. Die Verbb.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sind mit Na-p-wolframat identisch, bezw. mit einem Gemisch von p- und m-Wolframat; sie sind durch eine mechanische Beimengung von Cr-Verbb. grün gefärbt. Im h. Gemisch der Lsgg. der p-Wolframsäure und der Chromiverbb. liegt die p-Wolframsäure in Form einer komplexen Wolframchromverb. vor. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 729—42. 10/8. 1914. Chem. Lab. der Univ. Sofia.) SCHÖNFELD.

Emil Paulson, *Die Wellenzahlensysteme des Rutheniums*. In einer Tabelle wird ein System gesetzmäßig geordneter Linien im Ru veranschaulicht. Sie enthält 548 Ru-Linien, welche in 65 Gruppen von je 18 Linien geordnet worden sind. (Physikal. Ztschr. 16. 81—84. 1/3. [2/2.]) BYK.

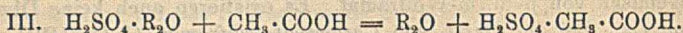
## Organische Chemie.

W. Tschelinzew und N. Koslow, *Über Oxoniumverbindungen der Schwefelsäure mit Äthern.* Die Vf. untersuchten die Bildungswärme, das Mol.-Gew. und das Krystallisationsvermögen der Verbb. der  $H_2SO_4$  mit Äthern. Untersucht wurden die Prodd. der Zus.  $H_2SO_4 \cdot R_2O$  und  $H_2SO_4 \cdot 2R_2O$  (I. und II.). Zu absol.  $H_2SO_4$

wurde Äthyl-, bezw. Isoamyläther tropfenweise zugesetzt unter Kühlung. Ä. bildet mit  $H_2SO_4$  eine fettartige, schwach rosa gefärbte M. Das Prod. aus Isoamyläther war deutlicher rosa gefärbt und wurde mit der Zeit rotbraun. Eine Spaltung der Ä.-Mol. unter B. von  $H_2SO_4$ -Estern hat bei der Rk. nicht stattgefunden. Für die *Bildungswärme* berechneten die Vf. folgende Werte (die Verss. wurden in einer Glaskammer mit Schlangrohr, welche in das W. des Calorimeters eingetaucht werden konnte, ausgeführt):



Die Werte entsprechen der Bildungswärme von  $H_2SO_4$ -Monohydrat = 6,38 Cal., bezw. der Bildungswärme  $(C_2H_5)_2O + C_2H_5MgJ = 6,63$  Cal. Die Reaktionsprodd. der beiden Äther mit  $H_2SO_4$  sind ll. im Überschuß der Äther, ohne Entw. von Wärme. Bei Verwendung von wasserhaltigem Ä. oder  $H_2SO_4$  entmischt sich die Lsg. bei einem bestimmten Ä.-Überschuß. Die Prodd. sind ferner ll. in Methylalkohol und A., Eg. und Essigäther; vielleicht findet bei einigen der Lösungsmittel ein Verdrängen der Ä.-Mol. durch das Lösungsmittel statt. Sie sind ferner ll. in  $POCl_3$  und in überschüssiger  $H_2SO_4$ ; swl. oder unl. in KW-stoffen u. in Halogenderivaten der KW-stoffe. Die in Essigsäure ausgeführten kryoskopischen Unterss. ergaben, daß die Komplexverbb. mit 1 Mol. Ä. in Eg.-Lsg. entweder vollständig dissoziieren oder auch gänzlich in Essigsäurekomplexe der Formel III. umgewandelt werden:



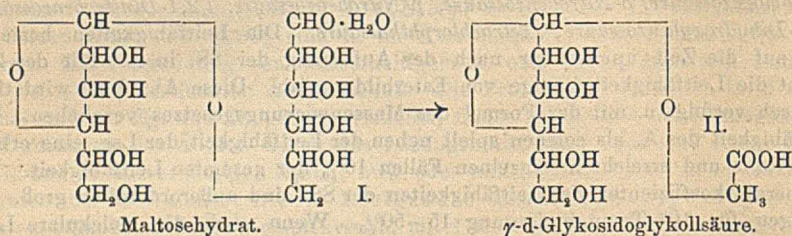
Die Mol.-Geww. waren genau halb so groß als die Mol.-Geww. der Verbb.: Äther- $H_2SO_4$ . Auch die Komplexverbb. mit 2 Mol.  $R_2O$  zerfallen in Eg.-Lsg. in die Komponenten oder bilden Komplexe von der Zus.  $H_2SO_4 \cdot 2CH_3COOH$ . — In  $POCl_3$ -Lsg. bildet  $H_2SO_4$  bei schwachen Konzentrationen mit den Äthern unbedeutende Mengen Komplexverb. Letztere wächst mit der Konz., so daß bei einer Konz. 0,3—0,6 der ganze Ä. in Form der Komplexverb. mit  $H_2SO_4$  vorliegt. Die Komplexe mit 2 Mol. Ä. verhalten sich ähnlich in  $POCl_3$ -Lsg., so daß bei hoher Konzentration die Existenz von Komplexen mit 2 Mol. Ä. angenommen werden muß. Die Komplexe mit Isoamyläther dissoziieren leichter, als die Verbb. mit Ä. Dementsprechend ist auch die Bildungswärme der Isoamyläther- $H_2SO_4$ -Verbb. kleiner, als diejenige der Ä.-Verbb. — Mit Hilfe von fl. Luft gelang es den Vf., die untersuchten Prodd. in Krystalle überzuführen. —  $H_2SO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$ ; die Krystallisation beginnt unterhalb  $-70^\circ$  unter starker Wärmeentw.; F. der Krystalle  $-66$  bis  $-64^\circ$ . —  $H_2SO_4 \cdot (C_5H_{11})_2O$ ; bildet bei  $-47^\circ$  eine glasartige, amorphe M.; F. der Krystalle  $-67$  bis  $-68^\circ$ . —  $H_2SO_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ; wird bei  $-92^\circ$  fest; bei stärkerer Abkühlung zerfällt die M. unter B. von Krystallen; F.  $-88^\circ$ . —  $H_2SO_4 \cdot 2(C_5H_{11})_2O$ ; wird bei  $-80^\circ$  fest; F. der Krystalle  $-74^\circ$ . — Bei Zugabe von Methylal oder Äthylal zu  $H_2SO_4$  findet ebenfalls Wärmeentw. statt; es beteiligt sich jedoch nur je 1 Mol. der Verbb. an der Rk. Der Prozeß bleibt jedoch, was durch Titration mit Baryt

festgestellt wurde, nicht bei der B. von Oxoniumverb. stehen, sondern geht weiter unter B. von *Schwefelsäureestern*. *Anisol* verhält sich ähnlich; aus dem Reaktionsprod. scheiden sich Krystalle der p- und m-*Sulfoverb.* ab. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 708—25. 10/8. 1914. Chem. Lab. d. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

E. P. Wightman, J. B. Wiesel und Harry C. Jones, *Eine vorläufige Studie über die Leitfähigkeit gewisser organischer Säuren in absolutem Äthylalkohol bei 15, 25 und 35°*. Wegen der hohen Temperaturkoeffizienten dieser Leitvermögen ist genau auf konstante Temp. zu achten. Gute Konstanz wurde durch Kombination eines Gas- und eines Thermoregulators erreicht. Der benutzte Thermostat gab Temperaturkonstanz auf 0,02°. Der A. wurde aus 95%ig. A. durch mehrtägiges Erwärmen mit Kalk in einem Cu-Gefäß und nachherige Dest. mit Hilfe eines Sn-Kondensators erhalten. Die Operation wurde mehrmals wiederholt und zur Verhinderung des Überganges von Aldehyd zuletzt etwas NaOH hinzugefügt. Der so erhaltene A. hat eine D. von  $0,78506 \pm 0,00002$ . Die Titration der alkoh. S.-Lsg. wurde mit alkoh. Kalilauge mit Phenolphthalein als Indicator oder mit w.  $\text{NH}_3$  u. Korallin vorgenommen. Auf Befreiung der Kalilauge von  $\text{CO}_2$  wurde besonders geachtet. Kleine Differenzen bei diesen beiden Titrationsmethoden erklären sich durch die Unschärfe des Farbenschlages der Indicatoren. Die Leitfähigkeit geht bei 15, 25 u. 35° bestimmt für: *Malonsäure*, *o-Chlorbenzoesäure*, *p-Chlorbenzoesäure*, *p-Brombenzoesäure*, *o-Nitrobenzoesäure*, *p-Nitrobenzoesäure*, *1,2,4-Dinitrobenzoesäure*, *1,2,4-Dihydroxybenzoesäure*, *Tetrachlorphthalsäure*. Die Leitfähigkeiten beziehen sich auf die Zeit unmittelbar nach der Auflösung der SS. in A. Mit der Zeit nimmt die Leitfähigkeit infolge von Esterbildung ab. Diese Abnahme wird titrimetrisch verfolgt u. mit der Formel des Massenwirkungsgesetzes verglichen. Die Leitfähigkeit des A. als solchen spielt neben der Leitfähigkeit der Lsg. eine erhebliche Rolle und erreicht in einzelnen Fällen 10% der gesamten Leitfähigkeit. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten der SS. sind außerordentlich groß. Sie betragen für 10° Temp.-Steigerung 15—50%. Wenn auch die molekulare Leitfähigkeit in den meisten Fällen mit der Verdünnung wächst, so kommt doch auch ein entgegengesetztes Verhalten vor wie bei *o-Chlorbenzoesäure* u. *p-Nitrobenzoesäure*. Während bezüglich der Salze das Dissoziationsvermögen des A. etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{6}$  von dem des W. ist, sind die organischen SS. in A. oft mehrere hundert mal schwächer dissoziiert als in w. Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2243 bis 2259. Nov. [24/8.] 1914. JOHNS HOPKINS University. Baltimore. Maryland.) BYK.

W. Lee Lewis und Siegel A. Buckborough, *Die Struktur der Maltose und die Oxydationsprodukte mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd*. 100 g Maltose geben bei der Oxydation mit 0,43-n. alkalischem Wasserstoffsperoxyd insgesamt 24,97 g (korrigiert) hydrolysierte Dextrose, 0,16 g Mannonlacton, 16,04 g Glykolsäure (Glycerinsäure fehlt völlig), 0,11 g Oxalsäure, 55,37 g Ameisensäure und 4,4 g  $\text{CO}_2$ . 1,18 g sind nicht identifiziert, wahrscheinlich liegt ein Gemisch von Erythron- und l-Threonsäure vor. Bei Verwendung von alkal.  $\text{CuSO}_4$  sind bedeutend geringere Mengen an Glykolsäure und besonders an Ameisensäure gebildet (vergl. Amer. Chem. Journ. 42. 301; C. 1910. I. 22). Die Oxydation wird folgendermaßen ausgeführt: 3,22 g Maltose in 80 ccm 3%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6,5 Mol.) werden mit 5,62 g 85,7%ig. KOH in 100 ccm W. 10 Min. heftig geschüttelt und dann mit W. auf 200 ccm ergänzt. Vergleichsvers. sind mit der doppelten Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  angestellt. Das Oxydationsgemisch läßt man 8—10 Tage unter Ausschluß von  $\text{CO}_2$  der Luft bei Zimmertemp. stehen. Die bei der Oxydation gebildeten SS. sind in bezug auf Mengenverhältnisse wesentlich andere als bei den einfachen Hexosen Dextrose, Lävulose und Mannose (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 357. 214; C. 1908. I. 263). Aus

den angestellten Betrachtungen ergeben sich folgende Resultate: Die B. von Saccharinsäure ist nicht konstatiert. Das Verhältnis u. die Natur der aus Maltose durch alkal.  $H_2O_2$  erhaltenen Oxydationsprodd. ist sehr verschieden von dem aus Glucose mit dem gleichen Reagens erzielten Prodd., was auf der Wrkg. der *Glykosidobindung* beruht. Annähernd die Hälfte der angewandten Maltose wird als solche oxydiert, der Rest dürfte vor der Oxydation eine Hydrolyse erleiden. Aus der B. von Glykosidosäuren bei der Oxydation der Maltose ist die Tatsache erklärbar, daß 1 Mol. Dextrose bei der Behandlung mit FEHLINGScher Lsg. 2,48 Atome Sauerstoff benötigt, während das größere Maltosemolekül mit dem gleichen Reagens nur 2,86 Atome Sauerstoff verbraucht. Die B. von  $\alpha$ - und  $\beta$ -d-Isosaccharinsäure aus Maltose durch Einw. von schwachen Alkalien führt zu freien (OH)-Gruppen am ersten, zweiten und dritten C-Atom von der freien Aldehydgruppe. Diese C-Atome scheiden daher für die Glykosidobindung des Maltosemoleküls aus. Aus der B. relativ großer Mengen von  $\gamma$ -d-Glykosidoglykollsäure bei der Oxydation der Maltose und der Nichtbildung von  $\gamma$ -d-Glykosidoglycerinsäure ist zu folgern, daß das endständige oder primäre Alkohol-C-Atom, die Glykosidobindung der beiden d-Glykosemoleküle, die Maltose bilden, bewirkt. Die Formulierung für Maltose ist die von  $\gamma$ -d-Glykosido-d-glykose mit der Glykosidobindung am primären Alkohol-C-Atom. Aus den Formulierungen I. u. II. ergibt sich die B. von  $\gamma$ -d-Glykosidoglykollsäure. Die Maltosestruktur ist die gleiche, wie sie FISCHER (Ber. Dtsch. Chem.



Ges. 27. 2983) u. NEF (LIEBIGs Ann. 403. 299; C. 1914. I. 1491) angeben. Wahrscheinlich tritt Maltose bei der Einw. von Alkalien in ein Gleichgewicht der sechs Glykosidohexosen der Glykosereihen. Die intermediären Glykosidohexosedienole geben bei der Dissoziation, Oxydation etc. die Glykosidosäuren, deren Hydrolyse die Endprodd. dieser Unters. geben. Die Oxydationsprodd. der Maltose- u. Lactoseoxydation mittels FEHLINGScher Lsg. werden von den Vf. weiter untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2385—97. Nov. [19/8.] 1914. Northwestern Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Al. Faworski und W. Batalin, *Über das Vinyltrimethylen und Äthyliden-trimethylen von Gustavson*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 726—29. 10/8. 1914. — C. 1914. II. 23.)

SCHÖNFELD.

Hartwig Franzen und Alfred Henglein, *Über die Bromierung von Anilin*. Die Vf. haben die vor einiger Zeit (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 755; C. 1914. I. 671) in der Naphthalinreihe gemachten Beobachtung, daß sich das Dibromid des Benzal-2-naphthylamins in Benzal-1-brom-2-naphthylamin umlagert, auf ihre Brauchbarkeit für die Benzolreihe geprüft. In der Tat läßt sich das *Dibromid des Benzalanilins*, wie schon von HANTZSCH beobachtet worden ist, in ein *Hydrobromid des Benzal-p-bromanilins* umlagern. Die Vf. nehmen aber an, daß in diesem Hydrobromid der Bromwasserstoff nicht salzartig gebunden, sondern an die C : N-Doppelbindung angelagert ist, und daß es sich bei der Umlagerung um die so häufige

Wanderung eines Substituenten vom Stickstoff an den Kern handelt. Auch das *Dibromid des Benzal-p-bromanilins* läßt sich analog in ein *Hydrobromid des Benzal-2,4-dibromanilins* umlagern. Bei der Benutzung von Pyridin zur Umlagerung entsteht daneben die entsprechende Verb. des *2,4,6-Tribromanilins*. Weder hier, noch bei der Umlagerung des *Dibromids des Benzal-2,4-dibromanilins*, noch beim Zusammenbringen von 2,4,6-Tribromanilin mit Benzaldehyd läßt sich jedoch die betreffende Benzalverb. erhalten.

Experimentelles. *Benzalanilindibromid*. Aus Benzalanilin in Chlf. mit Brom in Chlf. bei 5—25°. Hellgelbes, anscheinend amorphes Pulver. Liefert beim Kochen mit A. *Benzal-p-bromanilinhydrobromid*,  $C_{13}H_{11}NBr_2 = Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ . Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Färbt sich über 160° dunkel, F. 215° unter Zers., sl. in sd. A. mit braungelber Farbe. Mit A. und Pyridin liefert das Benzalanilindibromid *Benzal-p-bromanilin*,  $C_{13}H_{10}NBr$ . Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 67°. — *p-Bromanilin*. Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit A. und verd. Salzsäure. Farblose Krystalle aus A. oder PAe., F. 63°. — *Benzal-p-bromanilindibromid*,  $C_{13}H_{10}NBr_2 = Br \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ . Aus Benzal-p-bromanilin in Chlf. mit Brom in Chlf. unter Kühlung. Dunkelgelbes, anscheinend amorphes Pulver, F. 182° unter Schwarzfärbung. Liefert beim Erhitzen mit absol. A. *Benzal-2,4-dibromanilinhydrobromid*,  $C_{13}H_{10}NBr_3 = Br_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ . Gelbes Krystallpulver. — *2,4-Dibromanilin*. Aus Benzalanilin durch Behandlung mit Brom, Pyridin, A. und verd.  $H_2SO_4$ . Derbe Prismen aus A., F. 80°. Als Nebenprodukt entsteht *2,4,6-Tribromanilin* (s. unten). — *Benzal-2,4-dibromanilin*,  $C_{13}H_9NBr_2 = Br_2C_6H_3 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Aus Dibromanilin und Benzaldehyd in sd. absol. A. Schwach gelbe Nadelchen aus A., F. 67°. Bildet mit A. leicht übersättigte Lsgg. — *Benzal-2,4-dibromanilindibromid*,  $C_{13}H_9NBr_4 = Br_2C_6H_3 \cdot NBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ . Aus vorstehender Verb. und Brom in Chlf. Orangegelbe Nadeln. F. 115—120° unter Zers. zu einer rotbraunen Fl. Liefert beim Erhitzen mit absol. A. das Hydrobromid des *2,4,6-Tribromanilins*,  $C_6H_4NBr_3$ . Das Tribromanilin bildet sternförmig gruppierte Prismen aus Alkohol, F. 120°. — Hydrobromid. Krystalle. F. 195—196° unter heftiger Zers. Das Hydrobromid liefert beim Umkrystallisieren aus A. freies Tribromanilin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 245—57. 20/2. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

G. Reddelien, *Über Additionsprodukte der Salpetersäure und der Pikrinsäure an ungesättigte organische Verbindungen. Mit einem Anhang: Über die Konstitution des Benzols*. Vf. hat vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2905; C. 1912. II. 1990) gezeigt, daß  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone mit Salpetersäure wohlcharakterisierte Additionsprodd. geben. Die weiteren Unterss. des Vf. zeigen, daß nicht nur das ungesättigte Sauerstoffatom der Carbonylgruppe die Ursache der Additionsfähigkeit ist, sondern daß auch die Doppelbindung zum Zustandekommen der Additionsverb. sehr wesentlich ist. Auch Verb. mit den Gruppen C:O, C:N und N:N geben Additionsverb. mit  $HNO_3$ . Solche Additionsverb. konnten bei Körpern mit Äthylenbindung nicht isoliert werden, doch ergaben sich Andeutungen für ihre Existenz. Mit Hilfe von Pikrinsäure gelang es dagegen nicht nur Additionsprodd. der vorher erwähnten Körpergruppen, sondern auch von Verb. mit Äthylenbindung zu gewinnen. Alle diese Additionsverb. sind leicht veränderlich u. werden schon durch Lösungsmittel zerlegt. Die Konstitution der Additionsverb. formuliert Vf. im Anschluß an die PFEIFFERSCHE Halochromietheorie entsprechend der Formel I, bzw. II. Eine auffallende Veränderung in der Stabilität der Additionsprodd. tritt ein, wenn die addierende Doppelbindung mit einer zweiten in konjugiertem Verhältnis steigt. Ist diese eine C:O- oder eine C:N-Gruppe, so wird die Stabilität verringert, d. h. die Verb. wird durch W. leichter zerlegt. Ist die zweite





50°. Sehr unbeständige, rote Krystalle. — *Azobenzolpikrat*. Sehr unbeständige, rote Krystalle. Additionsverb. ungesättigter KW-stoffe mit  $\text{HNO}_3$  konnten nicht isoliert werden, doch löst sich Salpetersäure z. B. in Benzalfluoren mit gelber Farbe. — *Stilbenpikrat*. Braune Nadeln. F. 94–95°. Wird durch Lösungsmittel zerlegt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 213–44. 20/2. 1915. [Dez. 1914.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

**R. Frh. von Walther**, *Orthoameisensäureester als Alkylierungsmittel*. Ob sich Orthoameisensäureester allgemein zur Veresterung von SS. oder zur Herst. von Äthern verwenden läßt, ist noch nicht bekannt. Vorliegende Unters. zeigt, daß es möglich ist, Phenole bestimmter Konstitution durch Einw. von Orthoameisensäureäthylester zu Phenoläthern zu alkylieren. *Pikrinsäureäthyläther* (symm. *Trinitrophenol*),  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ . Aus Pikrinsäure und Orthoameisensäureester bei 170°. Weiße Nadeln aus Lg. F. 78,5°. — *2,4-Dinitrophenol*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . Aus Dinitrophenol und Orthoameisensäureester beim Erhitzen. Weiße Nadeln aus W. F. 86°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 258–60. 20/2. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

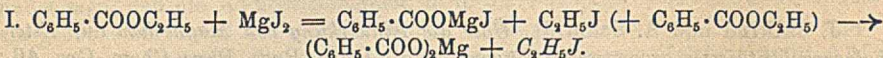
**J. Salkind und A. Schmidt**, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Ester halogensubstituierter aromatischer Säuren*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 468; C. 1914. II. 1269.) Halogensubstituierte aromatische Ester, welche das Hlg. und Carboxyl im Kern enthalten, reagieren nicht so leicht mit Mg, wie in der Seitenkette substituierte Verb. p-Brombenzoesäuremethylester u. m-Brombenzoesäureäthylester reagieren nicht selbst mit aktiviertem Mg. Der Übergang des Carboxyls in die Seitenkette beeinflußt wenig die Beweglichkeit des Br. Der Übergang des Br in die Seitenkette erhöht dagegen die Aktivität zu Mg. Für sämtliche halogensubstituierte Ester, in welchem das Hlg. sich weiter als in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl befindet, kann der Reaktionsverlauf durch das gleiche Schema veranschaulicht werden, wie für die  $\beta$ -halogensubstituierten SS. (vgl. l. c.).

*$\alpha$ -Brom-*o*-toluylsäuremethylester* reagiert kaum mit aktiviertem Mg. Energischer verläuft die Rk. mit dem *Äthylester*. Das Mg mußte hier sogar portionsweise zugesetzt werden. Aus dem Reaktionsprod. wurden nach Zers. mit W. usw. folgende Verb. isoliert: *o-Toluylsäure* (durch Dest. mit Wasserdampf), eine zweibasische S., wahrscheinlich  $\alpha, \gamma$ -Di-(phenyl-*o*-säure)- $\beta$ -oxy- $\beta$ -*o*-tolylpropan. — Der *Äthylester der  $\alpha$ -Brom-*m*-toluylsäure* reagiert sehr schwer mit Mg. Das Reaktionsprod. lieferte bei der Wasserdampfdest. den unveränderten Ester; m-Toluylsäureester wurde nicht erhalten. Aus dem Destillationsrückstand isolierten die Vf. nach Verseifen und Reinigen über das Ba-Salz  $\alpha, \gamma$ -Di-(phenyl-*m*-säure)- $\beta$ -oxy- $\beta$ -*m*-tolylpropan; wl. in W. und Bzl., leichter l. in Ä. und Essigsäure, ll. in A. und Aceton; wird bei 250° gelb, zers. sich bei 280°. Die Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  ergab  $\alpha$ -(*m*-Methylbenzoyl)-*m*-toluylsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2 + \text{HO} \cdot \text{OH} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 681–87. 10/8. 1914. Chem. Lab. Technol. Inst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

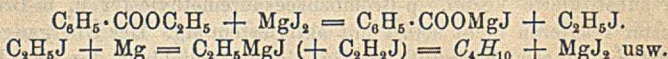
**J. Salkind**, *Über die Einwirkung von Magnesium auf Brombernsteinsäureester*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Der *Methylester der Brombernsteinsäure* reagiert weniger leicht mit Mg als der *Äthylester*. Das aus dem Methylester erhaltene Prod. liefert (mit Ä.) bedeutende Menge *Fumarsäureester* (F. 103°); es hat also HBr-Abspaltung stattgefunden. Nach Zers. der Reaktionsprodd. mit W. usw. wurde eine dunkelrote Masse erhalten, welche eine große Menge saurer Ester enthielt. Nach Verseifen lieferte die Masse *Bernsteinsäure* und wenig *Fumarsäure*. Die Verarbeitung der Reaktionsprodd. ergab ferner 2 SS. vom F. 237–238° u. 188–189°. Die Zus. der

SS. entsprach den *Butantetracarbonsäuren*; u. eine S. vom F. 257—259°, wahrscheinlich  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -äthyl-( $\beta'$ -säure)- $\alpha,\beta,\delta,\epsilon$ -pentantetracarbonsäure (gebildet durch Kondensation von 3 Mol. Organomagnesiumverb.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 688—92. 10/8. 1914.) SCHÖNFELD.

J. Salkind, *Über die Verseifung der Ester mit aktiviertem Magnesium und mit Magnesiumjodidätherat*. Bei der Untersuchung der Wirkung des Mg auf halogensubstituierte Säureester hat sich gezeigt (vgl. vorstehendes Referat und frühere Arbeiten des Vfs.), daß bei Verwendung von aktiviertem Mg oder von Mg und J die Reaktionsprodd. nicht bloß Ester, sondern auch Verseifungsprodd. enthalten. Die quantitative Unters. der Rkk. zwischen *p*- und *m*-Brombenzoesäureester und besonders von *Benzoessäureäthylester* mit Mg und J in Ä. führte zu folgenden Schlüssen: Die Verseifung findet bei Ggw. von Mg und J statt. Man kann auch unmittelbar  $MgJ_2$ -Ätherat verwenden. Die Ausbeute an freier S. hängt von der Temp. ab. Die Verseifung ging jedoch in den Verss. nie bis zu Ende. In den Verss., bei welchen Ätherat verwendet wurde, hat nur Verseifung stattgefunden (vgl. I.).



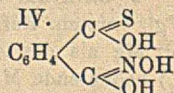
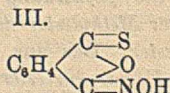
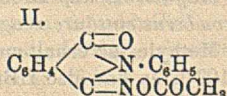
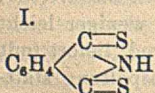
Die Einw. des aktivierten Mg verlief komplizierter. Das J tritt mehrmals in die Rk. ein und wird durch den folgenden *Kreislauf* veranschaulicht:



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 692—97. 10/8. 1914.)

SCHÖNFELD.

David S. Pratt und Harvey C. Brill, *Die Absorptionsspektren verschiedener Phthalide und verwandter Verbindungen*. Teil II. (Teil I: The Philippine Journ. of Science 8. A. 399; C. 1914. II. 473.) Die Absorptionsspektren verschiedener Phthalide, die an Stelle von O S enthalten, sind in den üblichen Lösungsmitteln wie auch in konz.  $H_2SO_4$  untersucht. Dithiophthalimid und Thiophthaloxim sind hergestellt, aus ihren Absorptionsspektren folgt die unsymmetrische Struktur von Phthaloxim. Weiteres Beweismaterial hat sich dafür ergeben, daß die Farbproduktion bei der Salzbildung der Oxime dieses Typs nicht von molekularen Umlagerungen abhängig ist, sondern von Änderungen des partiellen Valenzgleichgewichts. Die Theorie betreffend die Färbung der Thionylderivate der Phthalide ist erweitert. Untersucht sind die Absorptionsspektren von *Thiophthalsäureanhydrid*, *Dithiophthalimid*, *Thiophthalanil*, *Phthalaniloxim*, *Phthalaniloximacetat*, *Thiophthaloxim*, *Thiophthaloximsulfat* u. *Thiophthaloximacetat*. Einige der genannten Verb. sind neu hergestellt: *Dithiophthalimid*,  $C_8H_5S_2N = I$ . B. aus 5 g Phthalimid und 5 g gepulvertem  $P_2S_5$  in 75 ccm kochendem Xylol. Das Gemisch wird 3 Stdn. erhitzt. Aus Bzl. u. A. nach dem Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert, leuchtend rote Nadeln vom F.  $180^\circ$  (korr.). Leicht zersetzlich. — *Phthalaniloximacetat*,



$C_{16}H_{12}O_2N_2 = II$ . B. durch Einw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Phthalaniloxim. Aus Methylalkohol farblose Nadeln, F.  $174^\circ$  (korr.). — *Thiophthaloxim*,  $C_8H_5O_2NS = III$ . B. durch 3-stdg. Kochen von je 10 g Phthaloxim und

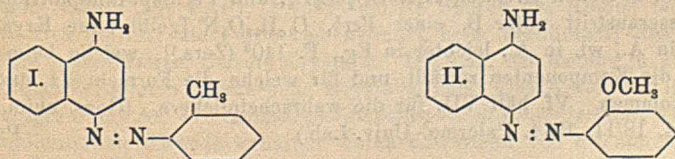
$P_2S_5$  in 250 ccm Xylol. Aus Bzl. und A. lange, rote Nadeln. F. 148,5° (korr. unter Zers.). Die Verb. verliert leicht S. — *Thiophthaloximsulfat*,  $C_8H_5O_2NS \cdot H_2SO_4$ . B. aus dem Oxim und konz.  $H_2SO_4$ . Aus Bzl. gelbe Prismen. F. unter geringer Zers. 159° (korr.); l. in absol. A. Die Metallsalze des Thiophthaloxims sind stark gefärbt, die mit Ammoniak u. den Alkalisalzen erhaltenen sind purpurfarben. In Ggw. von Feuchtigkeit gehen sie leicht in die farblosen Salze der *Thiophthalhydroxamsäure* = IV. über. — *Thiophthaloximacetat*,  $C_{10}H_7O_3NS$ . B. aus dem Oxim und überschüssigem Essigsäureanhydrid; sll. in Eg. und A. Aus A. orangefarbene Platten, F. 104° (korr.). (The Philippine Journ. of Science 9. A. 105—24. April 1914. Manila P. S. Bureau of Science. Lab. of Organic Chem.)  
STEINHORST.

C. Harries, *Über das Verhalten von Phenolen mit ungesättigter Seitenkette gegen Ozon. Nachtrag.* (Vgl. S. 367.) Die Mitteilung WITTS (S. 531) veranlaßt den Vf. zu einer kurzen Erklärung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 410. 20/3. [24/2.]) SCHMIDT.

Edmund O. von Lippmann, *Zum Vorkommen von Äpfelsäure im Zuckerhornsafte.* Historisch ergänzende Bemerkung zu der auf S. 95 referierten Arbeit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 288. 20/2. [8/2.])  
PFLÜCKE.

L. Francesconi und R. Sernagiotto, *Das ätherische Öl von Helichrysum saxatile (Moris).* Dieses Öl ist eine gelbliche Fl. von eigentümlich stechendem, aber ziemlich angenehmem, an Rosen erinnerndem Geruch. D. 0,9020;  $n_D = 1,4769$ ;  $\alpha_D = -11,71^\circ$  (in 13%ig. alkoh. Lsg. ist bei 100 mm Rohrlänge  $\alpha_D = -1,526^\circ$ ). Das Öl gibt keine Färbung mit SCHIFFS Reagens, noch reduziert es ammoniakal.  $AgNO_3$ . Es enthält keine Säuren oder Phenole. Unter gewöhnlichem Druck beginnt es bei 240° zu destillieren und geht größtenteils bei dieser Temperatur über; Pinen und die anderen gewöhnlichen Terpene sind also nicht anwesend. Das Destillat ergab bei der Analyse 79,50% C, 12,11% H. — Wie es scheint, enthält das Öl einen zur hydroaromatischen Reihe gehörigen Körper, vielleicht ein sauerstoffhaltiges Sesquiterpenderivat. (Gazz. chim. ital. 44. II. 419—21. 18/11. 1914. Cagliari. Univ.-Lab.)  
PRAGER.

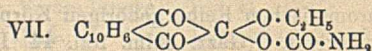
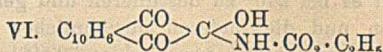
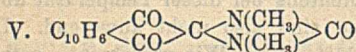
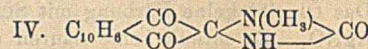
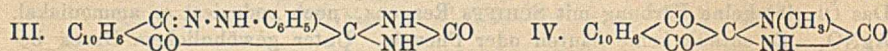
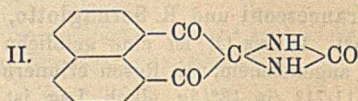
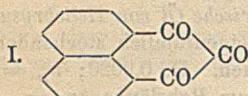
L. Casale und M. Casale-Sacchi, *Über einige Aminoazoverbindungen.* Die Vff. haben einige bisher nicht bekannte Azoderivate des  $\alpha$ -Naphthylamins in der üblichen Weise aus diazotiertem Amin und  $\alpha$ -Naphthylamin in alkoh.-wss. Lsg. hergestellt. Bei der Herstellung der Diazoniumlsg. ist ein Überschuß von Nitrit zu vermeiden, da sonst bei der Kuppelung ein Azoderivat des  $\alpha$ -Naphthols als Nebenprod. auftritt. — *o-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamin* (I). Rote Nadeln aus verd. A., F. 95°; sll. in Ä., ll. in Chlf., Bzl., A. Färbt konz.  $H_2SO_4$  rot. — *Monoacetylderivat*,  $C_{16}H_{17}ON_3$ . Orangerote Nadeln aus A., F. 215°; l. in Eg., A., Bzl., Chlf., weniger in  $CS_2$ . — *Diacetylderivat*,  $C_{21}H_{19}O_2N_3$ . Prismatische, ziegelrote Tafeln aus A., F. 136°. — *Benzoylderivat*,  $C_{24}H_{19}ON_3$ . Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 200°;



l. in Eg., Bzl., wl. in A., Ä. — *o-Anisolazo- $\alpha$ -naphthylamin*,  $C_{17}H_{15}ON_3$  (II). Carmoisinrote Nadeln aus Bzl., F. 185°; sll. in Chlf., Eg., mäßig l. in A., Ä. — *Acetylderivat*,  $C_{19}H_{17}O_2N_3$ . Granatrote Nadeln aus A., F. 203—204°. — *Benzoylderivat*,

$C_{24}H_{19}O_2N_3$ . Orangerote Nadeln, F. 182°. — *o*-Phenolazo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_9H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2$ . Cochenillerrote Krystalle aus A., F. 169°; sl. in Chlf., Ä., l. in A., Bzl. — *Acetylderivat*,  $C_{20}H_{19}O_2N_3$ . Rote, prismatische Nadeln aus A., F. 191°; l. in A., Chlf., Bzl., weniger in  $CS_2$ , fast unl. in Ä. — *Benzoylderivat*,  $C_{25}H_{21}O_2N_3$ . Grünliche Nadeln aus A., F. 180°; unl. in Ä., wl. in  $CS_2$ , sl. in Chlf. — *o*-Nitrobenzolato- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_{16}H_{12}O_2N_4$ . Smaragdgrüne Krystalle aus A., F. 174–175°; ll. in A., Bzl., Chlf., Ä. mit roter Farbe. — *Acetylderivat*,  $C_{18}H_{14}O_2N_4$ . Hellgrüne Nadeln aus A., F. 200°; l. in A., Chlf., sonst wl. — *Benzoylderivat*,  $C_{23}H_{16}O_2N_4$ . Schwarze, rotglänzende Nadeln aus A., F. 185°; l. in Chlf., A., Bzl., wl. in A. (Gazz. chim. ital. 44. II. 395–403. 18/11. 1914. Turin. Univ.-Lab.)  
PRAGER.

E. Calderaro, *Ureine des Perinaphthindantrions*. Vf. hat festgestellt, daß die von ERRERA und SORGÈS (Gazz. chim. ital. 43. II. 625; C. 1914. I. 546) durch Kondensation von *Perinaphthindantrion* (I.) u. *Harnstoff* erhaltene *Verb.*  $C_{14}H_8O_3N_2$  keine der beiden früher in Betracht gezogenen Strukturformeln, sondern die Formel II. besitzt. Diese Formel erklärt die Tatsache, daß von den alkylierten Harnstoffen nur die monoalkylierten und die symmetrisch dialkylierten zu einer analogen Kondensation mit dem Triketon befähigt sind; sie erklärt ferner die Indifferenz des Ureins,  $C_{14}H_8O_3N_2$ , gegenüber *o*-Phenylendiamin.



*Phenylhydrizon des Ureins*,  $C_{20}H_{14}O_2N_4$  (III.). Gelbe Blättchen (aus Eg.); zers. sich bei 300°; zl. in A., Bzl., Eg., unl. in Ä. — *Monomethylurein*,  $C_{15}H_{10}O_8N_2$  (IV.). Krystallkrusten aus Eg. Zeigt bei 325° noch keine Veränderung. Unl. in Bzl., Xylol, swl. in sd. A.; l. in Sodalsg. — *Phenylhydrizon des Monomethylureins*,  $C_{11}H_{16}O_2N_4$ . Gelbliche Nadeln aus Eg.; zers. sich gegen 300°. — *Monoäthylurein*,  $C_{16}H_{12}O_8N_2$ . Krystallkrusten aus Eg., F. 286–287°; unl. in Bzl., Xylol; swl. in sd. A. — *Monophenylurein*,  $C_{20}H_{12}O_8N_2$ . Weißes Krystallpulver aus Eg., F. 266 bis 267°. — *Dimethylurein*,  $C_{16}H_{12}O_8N_2$  (V.). Farblose Krystallkrusten aus Eg., F. 179–180°; swl. in Ä., leichter l. in A., Bzl., unl. in Soda. — *Diäthylurein*,  $C_{18}H_{16}O_8N_2$ . Farblose Krystallkrusten aus Eg., F. 151–152°; swl. in Ä., leichter l. in Bzl., A.

Die Rk. zwischen *Urethan*,  $H_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , und *Perinaphthindantrion* verläuft ohne Wasseraustritt unter B. einer *Verb.*  $C_{16}H_{13}O_8N$  [gelbbraune Krystalle aus Bzl., unl. in Ä., wl. in A., leichter in Eg., F. 140° (Zers.)], welche beim Erhitzen wieder in die Komponenten zerfällt, und für welche die Formeln VI. und VII. in Betracht kommen. Vf. hält VII. für die wahrscheinlichere. (Gazz. chim. ital. 44. II. 389–94. 18/11. 1914. Palermo. Univ.-Lab.)  
PRAGER.

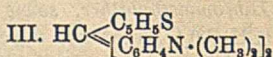
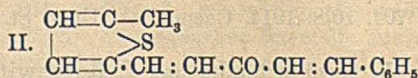
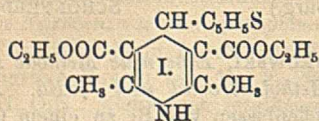
J. Rabzewitsch-Subkowski, *Über die Reaktion des Dibrommethyläthers,  $(CH_2Br)_2O$ , mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumbromid*. Bei Einw. von Dibrommethyläther auf Bzl. in  $CS_2$ -Lsg. bei Ggw. von  $AlBr_3$  bildet sich *Anthracen*.

Bei Ausföhrung der Rk. in Abwesenheit von  $\text{CS}_2$  und unter Verwendung eines Benzolüberschusses erhielt der Vf. folgende Verb.: *Diphenylmethan* (Hauptprod.) und *p* u. *m*-*Dibenzylbenzol*, ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ , kleine Mengen *Anthracen* u. *Toluol*, fl., hoch sd. *KW-stoffe* u. teerartige Prodd. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 698 bis 704. 10/8. 1914. Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

W. Tischtschenko und J. Rabzewitsch-Subkowski, *Eine neue Methode zur Darstellung von Dibrommethyläther, sowie von Methylenbromid und -jodid. Dibrommethyläther*, ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ) $_2\text{O}$ , erhalten durch ZufieBenlassen von Br zu einem Gemisch von Trioxymethylen, rotem P u. W. Beim Vermischen von ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ) $_2\text{O}$  mit  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  bildet sich allmählich, unter Erwärmen, eine homogene Lsg. Nach vorsichtigem Erwärmen zunächst auf 100—108° und zuletzt auf 175—180° wurde das Reaktionsprod. mit W. behandelt und der Dest. unterworfen; erhalten 50—60% *Methylen dibromid*. In gleicher Weise bildet sich aus ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ) $_2\text{O}$  u.  $\text{Al}_2\text{J}_6$  *Methylen dijodid*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 705—8. 10/8. 1914. Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

Anna Wlasteliza,  *$\alpha$ -Thiotolen,  $\alpha,\alpha$ -Jodthiotolen und  $\alpha,\alpha$ -Thiotolenaldehyd*. Durch eine Modifikation der PAALSchen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 556) konnte die Ausbeute an  *$\alpha$ -Thiotolen* bedeutend erhöht werden. 118 g trockenes, lävulinsäures Na, 150 g  $\text{PCl}_3$  und 150 g Sand wurden in der Retorte erhitzt. Die Rk. verlief ruhig, die  $\text{H}_2\text{S}$ -Entw. war kleiner. Das Destillat wurde abermals mit  $\text{PCl}_3$  und Sand erhitzt. Zur Entfernung des *Thiotolens* wurde das Destillat mit festem KOH geschüttelt. Dann wurde das Thiotolen über KOH und zuletzt über Na destilliert. —  *$\alpha,\alpha$ -Jodthiotolen* (vgl. GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 803; C. 1911. II. 1239); zur Bzl.-Lsg. des  *$\alpha$ -Thiotolens* wurde unter Umschütteln Jod und gelbes  $\text{HgO}$  portionsweise zugesetzt. Kp. 94°, ölige, gelblich gefärbte Fl. von eigentümlichem, angenehmem Geruch; erstarrt nicht bei -80°; erstarrt bei der Temp. der fl. Luft zu einer glasartigen M.; zers. sich am Lichte unter Abscheidung von J;  $D_{20}^{20}$  1,8794;  $D_{20}^{23}$  1,8749;  $n_D^{20}$  = 1,62304; Mol.-Refr. ber. 42,89, gef. 42,03; Oberflächenspannung  $\gamma^{20,0}$  = 4,2535. —  *$\alpha,\alpha$ -Thiotolenaldehyd*, erhalten durch Einw. von Orthoameisensäuresäureester auf die äth. Lsg. der Mg-Verb. des  *$\alpha$ -Jodthiotolens* auf dem Wasserbade. Nach Zers. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  etc. wurde das Acetal dest. Die Acetalverb. wurde mit HCl verseift, der Aldehyd mit Wasserdampf dest. und mit Ä. aufgenommen; Kp. 217—221°. — *Azin des  $\alpha,\alpha$ -Thiotolenaldehyds*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{N}_2$ , aus dem Aldehyd und Hydrazinchlorhydrat in W.; gelbe Krystalle aus Chlf., F. 135,4—136°, unl. in W., swl. in A. u. Ä., ll. in Chlf. —  *$\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma(\alpha)$ -thiotonyldihydropyridin- $\beta,\beta$ -dicarbonsäureester* (I), erhalten durch Erwärmen von Thiotolenaldehyd mit Acetessigester und alkoh.  $\text{NH}_3$ ; F. 148—148,4°, nadelförmige Krystalle (aus wss. A.); ll. in h. A., unl. in W. — *Benzylidenmethylthienylidenacetone*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{SO}$  (II), erhalten durch Kondensation von Thiotolenaldehyd mit einer alkoh.-wss. Lsg. von *Benzylidenacetone* und wss. KOH; gelbe Nadeln (aus PAe), F. 58,5—60,5°; Spuren des Ketons färben konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl blutrot; die Farbe verschwindet beim Verdünnen; das Prod. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet nadelförmige, tiefrote Krystalle. Die Lsg. des Ketons in konz.  $\text{HNO}_3$  scheidet beim Verdünnen rosafarbene Krystalle aus. Das Keton ist ll. in Chlf., A., Ä.; weniger l. in PAe. — *Tetramethyldiaminodiphenylthiotonylmethan* (III.); dieser leuko-Thiotolenfarbstoff wurde erhalten durch Erwärmen von  *$\alpha$ -Thiotolenaldehyd*, Dimethylanilin in wenig A., unter Zugabe von wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$ . Nach Verschwinden des Aldehydgeruches wurde die M. mit NaOH behandelt und mit Ä. ausgeschüttelt; weiße Nadeln, F. 131,4—131,8°; ll. in Ä., Bzl., Toluol, weniger l. in A.; wl. in Lg., unl. in W.; die alkoh. Lsg. der Base wird an der Luft intensiv

grün. — *Tetramethyldiaminodiphenylthietonylcarbinol*,  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})(\text{OH})$ ; den blaugrünen Farbstoff erhält man durch Einw. von Tetramethyldiaminobenzophenon auf Mg-Jodthiolen und darauffolgende Zers. der Organomagnesiumverb.; der Farbstoff bildete aus den meisten Lösungsmitteln eine braune Fl., welche zu

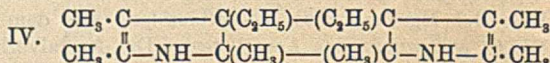
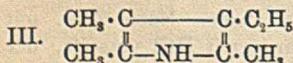
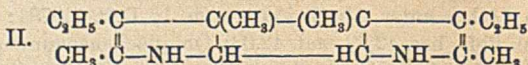
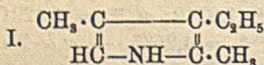


einer amorphen, grünen M. erstarrte; er wurde über das  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalz gereinigt; hellgrünes Pulver (aus Chlf. + PAe.); l. in Chlf., wl. in A., fast unl. in PAe. und Lg.; in Ä. ist nur die frisch dargestellte Verb. I., wird mit der Zeit unl.; wird bei  $130^\circ$  schwarz und verkohlt bei höherem Erhitzen; die Base ist II. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl; die Lsgg. färben Seide und Wolle himbeerrot; die Farbe wird unter der Einw. des W. blaugrün; stark verd. Lsgg. färben schön blau; die Farbe ist sehr beständig. — *ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsalz*; braune Krystalle mit schönem Kupferglanz; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; wird bei  $150^\circ$  schwarz, verkohlt bei  $200^\circ$ ; l. in A., wl. in W., noch weniger in Ä., unl. in PAe.; die alkoh. Lsg. ist blaviolett. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 790–800. 10/8. 1914. Chem. Lab. der Höheren Frauenkurse in Kiew.)

SCHÖNFELD.

### Hans Fischer, Über Polymerisationen bei tri- und tetraalkylierten Pyrrolen.

Nach den Beobachtungen von DENNSTEDT polymerisiert sich das Pyrrol leicht zu Tripyrrol u. das  $\alpha, \beta$ -Dimethylpyrrol zu Bisdimethylpyrrol. Wie der Vf. gefunden hat, geben auch tri- u. tetrasubstituierte Pyrrole Bisverb. Das *Kryptopyrrol* (I.) polymerisiert sich zu einer Verb., der wahrscheinlich die Formel II. zukommt; sie wird durch Erhitzen im Vakuum leicht wieder entpolymerisiert. Beim Hämopyrrol läßt sich keine Polymerisation erzielen. *Phyllopyrrol* (III.) geht leicht in eine



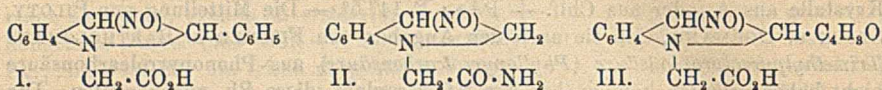
*Bisverb.* (IV.) über. Diese wird leicht entpolymerisiert; schon beim Erhitzen im Dampfstrom erfolgt ein teilweiser Zerfall zu Phyllopyrrol. Beim Erhitzen auf höhere Temp. steigt die Ausbeute, jedoch geht die Rückverwandlung in den monomolekularen Zustand nicht völlig zu Ende, ebenso wenig wie beim Biskryptopyrrol. Der Vf. gibt auf Grund dieser Beobachtungen folgende Erklärung für die *Hämopyrrole e, f u. g* von PILOTY. Hämopyrrol e ist polymerisiertes Kryptopyrrol, das von PILOTY und STOCK (LIEBIGS Ann. 392. 236; C. 1912. II. 1654) fast rein aus dem Hämopyrrolgemisch isoliert worden ist. Es ist ursprünglich nicht in diesem Gemisch enthalten, sondern bildet sich erst im Laufe der zu seiner Isolierung erforderlichen Operationen. Das Hämopyrrol von PILOTY, STOCK und DORMANN (LIEBIGS Ann. 406. 348; C. 1914. II. 1447) ist im wesentlichen Phyllopyrrol, verunreinigt durch die Bisverb. Hämopyrrol f ist nach der Beschreibung von PILOTY und STOCK zweifellos auch eine derartige Bisverb. Durch die B. von polymeren Pyrrolen ist ferner die Beobachtung PILOTYS zu erklären, daß man nach der Behandlung des Hämopyrrolöls mit Pikrinsäure bei langem Erhitzen mit Essigester schließlich nach Entfernung der Pikrinsäure hochsiedende Fraktionen erhält, die bei der Dest. teilweise in ihre Bausteine zerfallen.

Die *Bisverb. des Kryptopyrrols* (II.) erhält man als salzsaures Salz, wenn man trockene HCl in die äth. Lsg. des Kryptopyrrols einleitet, oder als Pikrat, wenn man das Kryptopyrrolpikrat mit Essigester 2 Stdn. kocht oder 15 Stdn. bei 48° stehen läßt. Die freie Bisverb. ist ein Öl. Beim Erhitzen im Vakuum auf Temp. oberhalb 200° erfolgt Entpolymerisierung zu Kryptopyrrol. — *Pikrat*,  $C_{22}H_{29}O_7N_5$ . Krystalle aus Chlf. + absol. Ä., F. 154,5° (korr.); zeigt nicht die EHRLICHsche Aldehydrk. — Die *Bisverb. des Phyllopyrrols* (IV.) wird als Pikrat beim Kochen von Phyllopyrrol und Pikrinsäure mit Essigester erhalten. Die freie Bisverb. krystallisiert nicht u. wird bei der Dest. mit Wasserdampf teilweise, bei der Dest. im Vakuum bei ca. 150° in größerem Maße entpolymerisiert. — *Pikrat*,  $C_{24}H_{33}O_7N_5$ . Krystalle aus A. oder aus Chlf. + PAe.; F. 147,5°. — Die Mitteilung von PILOTY, STOCK u. DORMANN, daß sie nach den Angaben von FISCHER u. BARTHOLOMÄUS *Trimethylpyrrolpropionsäure* (*Phyllopyrrolcarbonsäure*) aus Phonopyrrolcarbonsäure nicht haben erhalten können, hat den Vf. veranlaßt, diese Rk. nachzuprüfen. Die Methylierung gelingt entsprechend den früheren Angaben leicht; die Ausbeute ist bei Verwendung von K-Methylat besser als bei der von Na-Methylat. Es werden beim Erhitzen von 1 g Phonopyrrolcarbonsäure mit 1,5 g Na in 15 ccm Methylalkohol auf 225° unter Befolgung der früher beschriebenen Aufarbeitungsvorschrift 0,7 g Phyllopyrrolcarbonsäurepikrat erhalten. In gleicher Weise läßt sich die *Isophonopyrrolcarbonsäure* in Phyllopyrrolcarbonsäure überführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 401—6. 20/3. [24/2.] München. Physiol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Wilhelm Glud, *Eine neue und rationelle Indolsynthese. Über das o-Aldehydophenylglycin. II.* (Vgl. GLUND, Journ. Chem. Soc. London 103. 1251; C. 1913. II. 1142.) Für die Darst. des *o-Aldehydophenylglycins* aus seinem Oxim findet zweckmäßig wss., schweflige S. Verwendung. Der nach diesem Verf. in vorzüglicher Ausbeute erhaltene Aldehyd gibt mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat in glatter Rk. *Indol*. Die Verwendung wss., schwefliger Säure scheint auch bei der Spaltung anderer Oxime gute Dienste zu leisten. — Das *o-Aldehydophenylglycin*,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ , wird erhalten, wenn man das Oxim des *o-Aldehydophenylglycinamids* mit Natriumsulfitslg. kocht, zu der Lsg. 5-n. Schwefelsäure hinzugibt und durch nochmaliges Kochen die schweflige S. fast vollständig verjagt, oder wenn man das Oxim des *o-Aldehydophenylglycins* mit kalt gesättigter, schwefliger S. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute beträgt nach dem letzteren Verf. 87% der Theorie. — *Salze des o-Aldehydophenylglycins*,  $Ca \cdot C_{13}H_{16}O_6N_2 + 3H_2O$ . Gelbe Krystalle aus W. — *Cu-Salz*. Gelblichbraune Drusen. — *Co-Salz*. Gelblich. — *Hg-Salz*. Gelblich bis rotgelb. — *Ag-Salz*. Ist intensiv gelb gefärbt, verfärbt sich beim Stehen. — *Ba-Salz*. Gelbe Krystalle. — Beim Erwärmen von Isonitrosocampher mit wss., schwefliger S. auf dem Wasserbade entsteht *Campherchinon* in 50%ig. Ausbeute. — *Indol*. B. Man kocht *o-Aldehydophenylglycin* mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat und verseift das erhaltene Acetat mit 33%ig. KOH. Ausbeute 77% der Theorie. — *Phenylhydrazon des o-Aldehydophenylglycins*,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Aldehyd in h. Wasser mittels Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure. Platten aus Methylalkohol, schm. gegen 217° (Zers.), ll. in w. A., weniger l. in Chlf., swl. oder unl. in W. — *Acetylderivat des Oxims des o-Aldehydophenylglycins*,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus dem Oxims mittels Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Schwach gelbstichige Platten aus W., schm. gegen 142° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 420—25. 20/3. [4/3.] London. DAVY-FARADAY Lab. der Royal Institution.) SCHMIDT.

Wilhelm Glud, *Eine Klasse von neuen Derivaten des o-Aldehydophenylglycins. Über das o-Aldehydophenylglycin. III.* (Vgl. das vorhergehende Referat.)

Das Oxim des *o*-Aldehydphenylglycinamids spaltet bei der Einw. von Aldehyden nicht die Oximinogruppe ab, sondern reagiert unter B. von Verb., die nach ihrer empirischen Zus. aus je einem Mol. Oxim und Aldehyd unter Austritt eines Mol. entstehen. Ihre Hydrolyse mit SS. liefert *o*-Aldehydphenylglycin zurück u. zeigt, daß eine neue Kohlenstoffbindung nicht entstanden ist. Daß die Amidgruppe nicht an der Rk. beteiligt ist, folgt daraus, daß sie sich glatt gegen Hydroxyl austauschen läßt. Das Oxim des *o*-Aldehydphenylglycins liefert mit Aldehyden analoge Verb., bei welchen der Säurecharakter erhalten bleibt. Dem Kondensationsprod. mit Benzaldehyd z. B. wird mit einem gewissen Vorbehalt die Formel I. erteilt; analog sind die Verb. mit anderen Aldehyden zu formulieren.



*Anhydroformaldehydphenylglycinamid-o-aldoxim* (II.). Aus dem Oxim des *o*-Aldehydphenylglycinamids mittels 40%ig. Formaldehydsg. auf dem Wasserbade. Gelbe Platten oder Tafeln aus A., F. 233—234° (Zers.), l. in h. W. u. Methylalkohol, unl. in Aceton und Chlf. — *Anhydroformaldehydphenylglycin-o-aldoxim*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Beim Kochen des eben beschriebenen Amids mit n. NaOH. Gelbe, rechteckige oder quadratische Platten oder Tafeln aus absol. A., schm. gegen 210° (Zers.); ll. in NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., zl. in viel h. W., sonst unl. Gibt beim Erwärmen mit wss., schwefliger S. auf dem Wasserbade das *o*-Aldehydphenylglycin. — *Anhydroacetaldehydphenylglycinamid-o-aldoxim*. Aus dem Oxim des *o*-Aldehydphenylglycinamids, Acetaldehyd und W. auf dem Wasserbade. Krystalle, schmelzen gegen 233°. — *Anhydroacetaldehydphenylglycin-o-aldoxim*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Aus dem Oxim des *o*-Aldehydphenylglycins u. Acetaldehyd oder Paraldehyd. Gelbe, vier- oder sechsseitige Tafeln aus A., schm. gegen 190° (Zers.); zl. in viel h. W., etwas l. in h. Chlf., swl. in Ä. — *Anhydropropionaldehydphenylglycin-o-aldoxim*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Aus dem Oxim des Aldehydphenylglycins u. Propionaldehyd. Gelbe, prismatische Krystalle aus A., F. 175° (Zers.); scheint sich beim Umkrystallisieren aus A. zu verändern. — *Kondensationsprod. des Oxims des o-Aldehydphenylglycinamids mit Glyoxal*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Man kocht Glyoxalnatriumbisulfit mit n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis die Hauptmenge der schwefligen S. entfernt ist, gibt zu der sd. Lsg. das Oxim und kocht bis zur fast völligen Lsg. Rotgelbe Säulen, verfärbt sich gegen 205°, wird dann schwarz und zers. je nach der Art des Erhitzens allmählich zwischen 218° und 225°; zl. in W., sonst wl. — *Anhydrobenzaldehydphenylglycin-o-aldoxim* (I.). Aus dem Oxim des Aldehydphenylglycins u. Benzaldehyd. Gelbe, lanzettförmige Krystalle aus A., F. 204—206° (Zers.); wl. in h. W., unl. in Ä. — *Anhydrozimtaldehydphenylglycin-o-aldoxim*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Aus dem Oxim des Aldehydphenylglycins und Zimtaldehyd. Gelbe Spieße aus A., F. 166—167° (Zers.). — *Anhydrofurfurophenylglycin-o-aldoxim* (III.). Aus dem Oxim des Aldehydphenylglycins u. Furfur. Vierseitige Platten aus Methylalkohol, F. 195—197°; l. in viel h. W., A., swl. oder unl. in Xylol oder Ä.; scheint sich beim Umkrystallisieren zu verändern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 425—32. 20/3. [4/3.] London. DAVY-FARADAY Lab. des Royal Inst.)

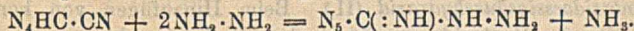
SCHMIDT.

Wilhelm Glud, *Notiz über die Bromierung von o-Nitrotoluol und über o-Nitrobenzylpyridiniumchlorid*. Infolge der Erfahrung, daß bei der Einw. von Br auf *o*-Nitrotoluol Dibromanthranilsäure entsteht, scheinen Verss., auf gleichem Wege zu Bromnitrotoluolen zu gelangen, nicht bekannt geworden zu sein. Der Vf. hat nun festgestellt, daß die *Bromierung des Nitrotoluols* zu Bromnitrotoluolen eine n. Rk. ist, und daß die Anthranilsäurebildung durchaus nicht mit der Wrkg. des

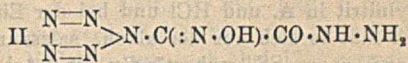
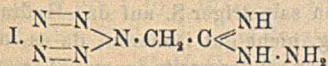


Broms verknüpft, sondern eine nur durch die speziellen Reaktionsbedingungen ausgelöste Erscheinung ist. Die Bromierung erfolgt zweckmäßig in Ggw. eines Katalysators. Schwefel ist hierfür nicht geeignet, kann aber vorteilhaft für die Darst. von Dibromanthranilsäure und ihrer Zwischenprodd. verwendet werden. Für die Einführung von 1 Mol. Br in das *o*-Nitrotoluol hat sich Eisen als brauchbarer Katalysator erwiesen. Erwärmt man 137 g *o*-Nitrotoluol, 200 g Brom und 20 g eiserne Nägel bis zur beginnenden HBr-Entw. auf dem Wasserbade und läßt dann die Rk. ohne äußere Wärmezufuhr weitergehen, so erhält man ein Gemisch von Brom-*o*-nitrotoluolen; sein Hauptbestand ist *4*-Brom-2-nitrotoluol, dem vermutlich das nicht näher untersuchte 6-Bromderivat beigemischt ist. Esteres läßt sich durch fraktionierte Dest. und Ausfrieren isolieren. Durch  $\text{KMnO}_4$  wird das Bromnitrotoluolgemisch nur in geringem Maße angegriffen; der Verbrauch von Permanganat geht bei dieser Oxydation auf Kosten der entstandenen Bromnitrobenzoesäuren. Immerhin haben sich aus dem in geringer Menge erhaltenen Säuregemisch die schwerer l. 4-Brom-2-nitrobenzoesäure vom F.  $168^\circ$  u. eine bei  $178^\circ$  schm., leichter l. S. isolieren lassen, in der vielleicht die noch unbekannte 6-Brom-2-nitrobenzoesäure vorliegt. Die Oxydation mit Braunstein in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert gleichfalls 4-Brom-2-nitrobenzoesäure. Bei der Oxydation des Bromnitrotoluolgemisches mit  $\text{CrO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht ein Bromnitrobenzaldehyd, der mit alkal. Acetonlg. ein Dibromindigo liefert. — Das *o*-Nitrobenzylpyridiniumchlorid,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ , ist von LELLMANN und PEKRUN (LIEBIGS Ann. 259. 57; C. 90. II. 787) als ein weißgelber, bei  $76^\circ$  schm. Körper beschrieben worden. Wie der Vf. gefunden hat, wird die Verb. aus A. durch Ä. in farblosen Krystallen erhalten, die 1 Mol. W. enthalten und bei  $104\text{--}105^\circ$  schm. Das Krystallwasser entweicht in Vakuumexsiccator oder beim Trocknen auf dem Wasserbade. Die wasserfreie Verb. zeigt den F.  $203\text{--}204^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 432–35. 20/3. [4/3.] London. DAVY-FARADAY Lab. der Royal Institution.) SCHMIDT.

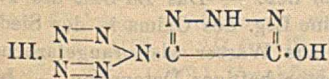
J. Lifschitz, *Synthese der Pentazolverbindungen. I.* Bei der Umsetzung von 1 Mol. Tetrazolnitril mit 2 Mol. Hydrazinhydrat in h. alkoh. Lsg. erhält man unter Ammoniakentw. eine Verb.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_8$ ; diese gibt beim Kochen mit  $30\text{--}40\%$  ig. wss. KOH unter Abspaltung eines Mols  $\text{NH}_3$  das K-Salz einer S.  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_7$ . Die erste Rk. verläuft entsprechend der Gleichung:



Dementsprechend ist die Verb.  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$  als das *Pentazidoessigsäurehydrazidin* (I.) und die Verb.  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_7$  als das *Pentazidoessigsäurehydrazid*,  $\text{N}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ , aufzufassen. Letztere Verb. gibt bei der Oxydation *Pentazidoessigsäure*,  $\text{N}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , die sich in Form ihres Ag-Salzes isolieren läßt. Wirkt auf das



Hydrazidin unter bestimmten Bedingungen salpetrige Säure ein, so erhält man das *Isonitrosopentazidoessigsäurehydrazid* (II.), das sich leicht zu dem entsprechenden



*Triazonon* (III.) anhydriert. Unter geeigneten, noch näher zu untersuchenden Bedingungen entsteht bei der Einw. von salpetriger S. nur das Triazonon. Erwärmt

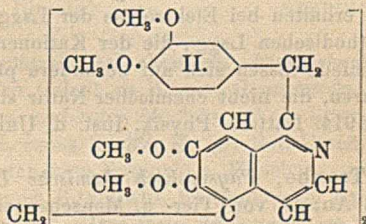
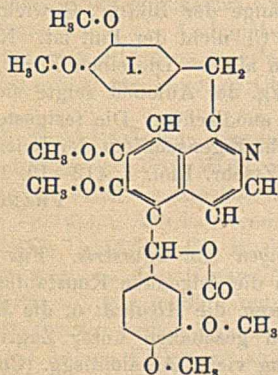
man die carminrote, alkoh. Salzsäurelg. des Oxims zu gelindem Sieden, so geht die Farbe allmählich in Orange und schließlich in Gelb unter Abscheidung der *Isonitrosopentazidoessigsäure*,  $\text{N}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , über. Diese reduziert bei längerem Kochen ammoniakal. Ag-Lsg., wobei offenbar die Ketonsäure,  $\text{N}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ,

und Hydroxylamin entstehen. Beim Kochen der Isonitrosopentazidoessigsäure mit ca. 10%ig. KOH entsteht eine grüngelbe Lsg. Diese wird beim Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  entfärbt. Aus der salpetersauren Lsg. fällt dann auf Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  ein Silbersalz von der Zus.  $\text{AgN}_5 \cdot \text{AgO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}$ . Hiernach wird die Oximidosäure durch KOH in das K-Salz der  $\text{S. N}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}$  übergeführt, das durch die Salpetersäure in Oxalsäure und Pentazol gespalten wird. Beide Bestandteile werden in dem Doppelsalz, das somit ein Salz des freien Pentazols enthält, festgehalten. Versetzt man die w., wss. Suspension der Isonitrosopentazidoessigsäure mit wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und  $\text{HNO}_3$ , so fällt zunächst ein gelber Nd., der offenbar größtenteils aus dem Salze der Oximidosäure besteht. Dieses Salz läßt sich nicht in reinem Zustande gewinnen; schon beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit, schneller beim Aufkochen geht es in ein weinrotes, krystallinisches Ag-Salz über, dem die Formel  $\text{N}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Ag}$  zukommen dürfte. Letzteres Salz explodiert beim Erhitzen und gibt beim Kochen mit KOH eine farblose Lsg., aus der nach dem Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{AgNO}_3$  ein weißes Ag-Salz, wahrscheinlich Pentazolsilber,  $\text{AgN}_5$ , gefällt wird.

*Cyanotetrazol*,  $\text{N}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$  (OLIVERI-MANDALA, Gazz. chim ital. 41. II. 430; C. 1912. II. 820). Nadeln aus A., rötet sich bei  $70^\circ$ , schm. bei  $90^\circ$  zu einer braunroten Fl.; ll. in A., Ä., wl. in Bzl.; ist mit Wasserdampf etwas flüchtig. — *Hydrazidin der Pentazidoessigsäure* (I). Beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. von Tetrazolnitril mit Hydrazinhydrat bis zum Aufsieden. Hellgelbe Krystallfäden, schm. nicht bis  $310^\circ$ ; verpufft bei höherem Erhitzen; unl. — *Pentazidoessigsäurehydrazid*,  $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{ON}_7$ . Beim Kochen des Hydrazids mit etwa 30–40%ig. wss. KOH. Hellgelbe, undeutlich krystallinische M., zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, bei einer bestimmten, hohen Temp. plötzlich; wl. Scheidet beim Kochen mit wss.  $\text{CuSO}_4$  Kupferoxyd ab. Scheint sich beim Trocknen bei  $110^\circ$  zu zers. —  $\text{Ba}(\text{C}_2 \text{H}_4 \text{ON}_7)_2$ . Braungelbe Blättchen aus W., unl., zers. sich beim Erhitzen unter Explosion. — Das Silbersalz der *Pentazidoessigsäure*,  $\text{Ag} \cdot \text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_3 \text{N}_5$ , wird erhalten, wenn man das rohe Kaliumsalz des Hydrazids in h., wss. Lsg. mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, die nach Entfernung des überschüssigen Permanganats verbleibende alkal. Lsg. einengt, mit  $\text{HNO}_3$  ansäuert und mit  $\text{AgNO}_3$  fällt. Das Salz scheidet sich aus alkoholhaltigem Pyridin auf Zusatz von Ä. als Krystallpulver aus und enthält 1 Mol. Krystallalkohol; unl. in W. und verd. SS., kaum l. in A., l. in  $\text{NH}_3$ . — *Isonitrosopentazidoessigsäurehydrazid* (II). Beim Hinzufügen von konz. HCl zu einer Suspension von Pentazidoessigsäurehydrazidin in einer konz., wss., viel  $\text{NaNO}_2$  enthaltenden Lsg. Carmoisinrote Krystalle aus A., zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter leichter Detonation, l. in A. und W. mit carmoisinroter Farbe und stark saurer Rk., l. in wss., verd. Alkalien mit roter Farbe, die bald in Gelbgrün übergeht. Das Oxim entsteht auch beim Behandeln des Hydrazids mit Amylnitril in A. und HCl und bei der Einw. von salpetriger S. auf das Hydrazid. Doch läßt es sich aus der alkoh., salzsauren Lsg. nicht gut isolieren, da es in A. ll. und gegen SS. unbeständig ist. Arbeitet man andererseits in wss. Lsg. und verwendet nur 2 Mol.  $\text{NaNO}_2$  und halbverd.  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  oder Eg., so entsteht zwar intermediär das Oxim, dieses wandelt sich aber schnell in das orangefarbene *Triazolon* (III.) um, das sich in einem Falle isolieren ließ. — Das *Ba-Salz des Triazolons*,  $\text{Ba}(\text{C}_2 \text{HON}_3)_2$ , wird erhalten, wenn man eine Lsg. des Oxims in der Siedehitze mit  $\text{BaCl}_2$  fällt. Das Salz scheidet sich aus Wasser als orangefarbenes Krystallpulver ab und explodiert beim Erhitzen unter heftiger Detonation. — *Isonitrosopentazidoessigsäure*,  $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_3 \text{N}_5$ . Beim Kochen des Isonitrosopentazidoessigsäurehydrazids mit A. und etwas konz. HCl. Goldglänzende Blättchen aus HCl-haltigem A., unl. in W. und k. A., wl. in h. A. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh.  $\text{AgNO}_3$  einen gelben Nd., der sich sofort braun zu färben beginnt und in ein

dunkelbraunes, schlecht charakterisiertes Salz übergeht. — *Verb.*  $N_5 \cdot CH : N \cdot O \cdot Ag$ . B. Man gibt zu einer Suspension von Isonitrosopentazidoessigsäure in Wasser  $HNO_3$  und  $AgNO_3$  und erwärmt den entstehenden Nd. mit der Lsg. Dunkelweirote, glänzende Krystalle, explodiert beim Erhitzen, unl. in W. und konz., h.  $NH_3$ . — *Doppelsalz*,  $AgN_5, AgO_2C \cdot CO_2H$ . B. Man kocht eine Lsg. von Isonitrosopentazidoessigsäure kurze Zeit auf, säuert mit  $HNO_3$  an und gibt wss.  $AgNO_3$  hinzu. Schwach rosa gefärbte, voluminöse Flocken, unl. in W., verd.  $HNO_3$  und A., sowie in  $NH_3$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 410—20. 20/3. [27/2.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Martin Freund und Karl Fleischer, *Synthese hochmolekularer Derivate des Papaverins*. Wie die Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1141; C. 1912. I. 2030) gezeigt haben, enthält das Narkotin, ebenso wie das Hydrokotarnin (FREUND, DAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1183; C. 1912. I. 2033) in Stellung 5 des Isochinolinrestes ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom, das sowohl mit Opiansäure wie mit Formaldehyd eine Kondensation eingehen kann. Auch das Papaverin besitzt in Stellung 5 des Isochinolinkomplexes ein freies Wasserstoffatom. Da im Narkotin und im Hydrokotarnin der Pyridinkomplex tetrahydriert ist, im Papaverin dagegen nicht, so war es fraglich, ob dieses Alkaloid zur Kondensation befähigt sein würde. Wie die Verss. zeigen, ist dies tatsächlich der Fall; Papaverin gibt mit Opiansäure das *Opian(lact)ylpapaverin* (I.) und mit Formaldehyd das *Methylendipapaverin* (II.).



Letztere Verb. ist nicht identisch mit dem Methylendipapaverin von KÖNIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3612; C. 1900. I. 300). — *Opian(lact)ylpapaverin* (I.). Aus Papaverin und Opiansäure in Ggw. von  $H_2SO_4$  (bereitet im Verhältnis von 90 g 96%ig.  $H_2SO_4$  : 10 g Wasser). Nadeln aus A. + Chlf., F. 168—170°; l. in konz.  $H_2SO_4$  ohne Färbung. Auf Zusatz einer Spur verd.  $H_2SO_4$  tritt eine helle Violettfärbung auf. —  $C_{30}H_{29}O_8N, HCl + H_2O$ . Nadeln; zers. sich, bei 125° getrocknet, bei 167°. — *Methylendipapaverin* (II.). Aus Papaverin und 35%ig. Formaldehyd-lsg. in Ggw. von  $H_2SO_4$  (80 g 96%ig.  $H_2SO_4$  : 20 g W.). Undeutlich ausgebildete Krystalle aus A. + Chlf., F. 204—206°; wl. in h. A. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  ohne Färbung. Auf Zusatz einer Spur verd.  $H_2SO_4$  tritt Blaufärbung ein. —  $C_{41}H_{43}O_8N_2, HCl + 2H_2O$ . Weißer, filziger Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 406 bis 409. 20/3. [22/2.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. Univ. Inst. des Physikal. Vereins.) SCHMIDT.

## Physiologische Chemie.

**W. Kopaczewski**, *Die Affinitätsreihe und die biologische Wirksamkeit der Säuren*. Übersichtsreferat über den Einfluß der SS. auf biologische Vorgänge unter Berücksichtigung der Dissoziationsgrade. (Int. Ztschr. Biol. 1. 420—32. 13/11. [23/6.] 1914. Institut PASTEUR. Paris.)  
FRANCK.

**David S. Pratt**, *Die Cocosnuß und deren Produkte in bezug auf Ceylon*. Eingehende Schilderung der *Cocospalmenkulturen* u. der aus Cocosnüssen hergestellten Prodd., wie Cocosnußöl, Cocosnüsse, Cocosfaser, Copra und Cocosnußbutter. (The Philippine Journ. of Science 9. A. 177—98. April 1914. Manila, P. S. Bureau of Science. Lab. of Organic Chem.)  
STEINHORST.

**Henri Micheels**, *Einfluß der Chloride und Nitrate des Kaliums und Natriums auf die Keimung*. Es wurde die Einw. sehr verd. Lsgg. ( $\frac{1}{100}$  und  $\frac{1}{1000}$  molar) von KCl, KNO<sub>3</sub>, NaCl u. NaNO<sub>3</sub> auf die Keimung von Weizenkörnern untersucht. Der Dissoziationskoeffizient der vier Salzlsgg. ist bei der jeweiligen Verdünnung annähernd der gleiche, so daß etwaige Fehler wechselnder Dissoziation ausgeschaltet sind. In Lsgg., die vom Strom nicht durchflossen sind, ist die Schädlichkeit des Cl größer als die von NO<sub>3</sub> und die von Na schädlicher als K. NO<sub>3</sub> übt eine günstigere Wrkg. aus insbesondere auf die Länge der Blätter, Gewicht der Pflanzenkeime, Länge der Wurzelhaare, was bei Cl nicht der Fall ist. Na ist schädlicher als K, doch erzeugt Na längere Wurzeln als K. Dieselben Ergebnisse wurden erhalten bei Elektrolyse der Lsgg., die Wrkg. der Anionen zeigte sich in den kathodischen Lsgg., die der Kationen in den anodischen. Die festgestellten Unterschiede lassen sich auf besondere physiologische Eigenschaften der Ionen zurückführen, die nicht chemischer Natur sind. (Int. Ztschr. Biol. 1. 412—19. 13/11. [26/6.] 1914. Lüttich. Physik. Inst. d. Univ.)  
FRANCK.

**I. Traube**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen von Blutseris*. Für eine größere Anzahl von Tier- u. Menschenseris wurden die folgenden Konstanten bestimmt: die *Reibungskonstante*, die *Oberflächenspannung*, die *Alkalität* u. die *Menge der capillaraktiven SS*. Die Alkaleszenzmessungen geschahen unter Zugrundelegung der Tatsache, daß die Oberflächenspannung vieler Alkaloidlsgg. (Chininchlorhydratlsgg. usw.) bei Zusatz von Alkalien eine erhebliche Verringerung erfährt. Mit Hilfe dieser im Prinzip der Indicatormethode vergleichbaren, aber nach Vf. vielfach überlegenen Methode wurde festgestellt, das n. Blutserum vom Menschen sich wie eine stark alkalische Fl. (entsprechend 0,05—0,06-n. KOH) verhält. Ein kolloidales Milieu wie das Blutserum, welches schwache SS. und Basen enthält, besitzt amphotere Eigenschaften. Zur Best. des Gehaltes der Seris an capillaraktiven SS. diente die Fähigkeit stärkerer SS., wie z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die betreffenden SS. in capillaraktiver Form frei zu machen. Die Unters. der Tiersera ergab, daß von allen Säugetieren das komplementreiche Meerschweinchenserum die geringste Reibung, die kleinste Alkalität und den kleinsten Gehalt an capillaraktiven SS. besitzt. Die Alkalität des Blutserums stieg in folgender Reihe: Frosch, Säugetier, Vogel. Die Feststellung der Reibungskonstante und der Oberflächenspannung menschlicher Sera zeigte, daß die Best. dieser Konstanten in manchen Fällen der Diagnose wertvolle Dienste leisten kann. So ist die Reibungskonstante namentlich erhöht in Fällen von Herz- u. Gefäßerkrankungen, beim Übergang von Galle in Blut usw. vermindert in Fällen von Anämie. Die Alkalität des menschlichen Serums ist bei allen kachektischen Zuständen infolge des Ersatzes der CO<sub>2</sub> durch

Zerfallsäuren des Eiweißes vermindert, so bei Carcinom, pernicioöser Anämie, Pneumonie, schwerer Tuberkulose. (Int. Ztschr. Biol. 1. 389—411. 13/11. [11/6.] 1914. Charlottenburg. Techn. Hochschule.)  
FRANCK.

I. Traube und R. Somogyi, *Über eine neue Methode der Aciditätsbestimmung*. In Ergänzung der von TRAUBE (s. vorst. Ref.) angegebenen neuen Methode der Alkalitätsbest. wurde eine entsprechende Aciditätsbestimmungsmethode ausgearbeitet und eine Anzahl Blutsera, sowie andere Körpersäfte damit untersucht. Sie beruht darauf, daß, wenn man zum capillarinaktiven Salze einer capillarinaktiven schwachen S. eine stärkere capillarinaktive S. setzt, die schwache capillarinaktive S. in Freiheit gesetzt wird, und man eine Oberflächenspannungsverminderung, welche die vorhandene Menge der stärkeren S. zu bestimmen gestattet, erhält. Die Arbeit benutzt das salicylsaure und isovaleriansaure Na. Resultate siehe im Original. (Int. Ztschr. Biol. 1. 479—84. 13/11. [16/7.] 1914. Charlottenburg. Techn. Hochschule.)  
FRANCK.

C. G. Mac Arthur, *Gehirncephalin*. Teil I. *Verteilung der stickstoffhaltigen Hydrolyseprodukte des Cephalins*. Die Unterss. ergeben, daß *Cephalin* weder Cholin, noch Neurin enthält. Cephalin enthält N in vier verschiedenen Formen; ein typisch reines Prod. enthält ca. 0,20% N im Rückstand, ca. 0,20% N als  $\text{NH}_3$ -Stickstoff, ca. 0,80% als Aminoalkohol-N und ca. 0,40% als Aminosäure-N. Gewöhnliches Cephalin besteht wenigstens aus zwei Cephalinen, das eine enthält fast allen oder den gesamten N als Aminoalkohol-N, das andere dagegen den größten Teil als Aminosäure-N. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2397—2401. Nov. [8/9.] 1914. Lab. of Biochem. of the Univ. of Chicago and Illinois.)  
STEINHORST.

G. Quagliariello, *Chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften der Muskeln und der Muskelsäfte*. V. *Über den Gehalt an Wasser, Gesamtstickstoff und Extraktivstickstoff in den gestreiften, weißen und roten Muskeln*. (Vgl. BOTTAZZI u. QUAGLIARIELLO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 52; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1913. II. 1238.) Die Muskeln stammten vom Kaninchen, Hausbahn und kalitkatischen Hahn. Der Gesamt- $\text{N}_2$  wurde nach KJELDAHL bestimmt; der Extraktiv- $\text{N}_2$  wurde mit wss.-alkob. Tanninlsg. extrahiert. Der feste Rückstand ist bei den Hähnen für die weißen Muskeln merklich größer als für die roten; beim Kaninchen ist er in beiden Fällen gleich. Der Gesamt- $\text{N}_2$ -Gehalt ist bei den weißen größer als bei den roten Muskeln; das gleiche gilt für den Extraktiv- $\text{N}_2$ . Der Extraktiv- $\text{N}_2$  der weißen u. roten Muskeln des Kaninchens, sowohl absol. wie im Verhältnis zum Gesamt- $\text{N}_2$  übertrifft wesentlich den Gehalt der entsprechenden Muskeln bei den Hähnen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 634—38. 10/1. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.)  
BYK.

G. Quagliariello und E. d'Agostino, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über tierische Flüssigkeiten*. IX. *Über die Kurve der neutralisierenden Kraft des Harns*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 659; C. 1912. I. 506.) Vf. bestimmt die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen bei Zusatz wachsender Mengen HCl oder NaOH: 1. in dem Harn eines gesunden Menschen, 2. im künstlichen Harn, d. h. in einer wss. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , KCl,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH, HCl, harnsaures Natrium, Harnstoff, 3. in 0,05-n.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Der Logarithmus der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration wird gegen die zugesetzte Menge HCl, bzw. NaOH aufgetragen. Die so erhaltene Neutralisationskurve ist im künstlichen und natürlichen Harn von wesentlich verschiedenem Charakter. Sie besitzt beim künstlichen wie auch bei der  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lsg. einen ausgesprochenen Wendepunkt. Als Grund hierfür nimmt

Vf. an, daß im natürlichen Harn eine komplexe Phosphorharnsäure vorhanden ist, während im künstlichen die Komponenten bei gewöhnlicher Temp. nicht ohne weiteres zu dieser komplexen Säure zusammentreten. Die geringere Dissoziationskonstante der komplexen S. erklärt die höhere neutralisierende Kraft des natürlichen im Verhältnis zum künstlichen Harn. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 638—45. 10/1. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) BYK.

A. Richards, *Der Einfluß der X-Strahlen auf die Wirksamkeit einiger Enzyme*. Die Unters. des Vfs. zeigt, daß zum mindesten bei der Verdauung von Eialbumin durch Pepsin und bei der Verzuckerung von Stärke durch Diastase eine kurze Bestrahlung mit X-Strahlen einen beschleunigenden Einfluß auf die enzymatische Wrkg. hat, während eine längere Bestrahlung schädigend wirkt. Zwischen diesen beiden Extremen liegt ein Punkt, an dem die Bestrahlung ohne Wrkg. ist. Obgleich der beschleunigende, wie der schädigende Einfluß klein ist, so ist er nichtsdestoweniger markant. (Amer. Journ. Physiol. 35. 224—38. 1/9. [22/7.] 1914. University of Texas.) FRANCK.

A. Herzfeld und O. Schrefeld, *Einwirkung der Enzyme des Gerstenmalzes auf die unlösliche Zellschubstanz der Rübe*. Zur Bekämpfung des Schäumens bei der Vergärung von Zuckerrüben verwendet K. WINDISCH (Ztschr. f. Spiritusindustrie Nr. 52) im Vormaischbottich auf 1000 l Rauminhalt einen Zusatz von 15 kg gequetschtem, mit W. verrührtem Grünmalz; dann wird weiter wie bei Kartoffeln verfahren, d. h. die M. so aus dem Dämpfer geblasen, daß im Vormaischer die Temp. nicht über 61,3—62,5° (im Original 49—50° R.) steigt, und dann zur Verzuckerung der Stärke nach 1/2 Stde. dabei belassen. WINDISCH führt die genannte Wrkg. des Gerstenmalzes auf eine „Verflüssigung“ der Rübenmasse, eine Verzuckerung der Rübenzellschubstanz durch die Diastase zurück, ohne für diese Annahme einen unmittelbaren Nachweis zu bringen.

Vf. haben nachgewiesen, daß eine verzuckernde Einw. der Malzenzyme auf die Zellschubstanz der Rübe nicht stattfindet, daß also WINDISCHS Erklärung für die beobachtete Beseitigung des Schäumens bei der Vergärung des Rübenbreies durch Malzzusatz nicht zutreffen kann. Diese Einw. dürfte vielmehr auf einem geringen Säuregehalte des Malzes beruhen, durch den eine Koagulation des Rübensaftes beim Erwärmen herbeigeführt wird; für diese Annahme spricht auch, daß die von WINDISCH beobachtete günstige Wrkg. des Malzzusatzes nicht immer eintrat, wahrscheinlich dann, wenn dadurch die für die Koagulation günstige niedrigste Acidität nicht erreicht wurde. Möglicherweise ist aber die günstige Wrkg. des Malzzusatzes auch durch die gegenseitige Einw. der Malzkolloide und der Rübenkolloide aufeinander bedingt. — Besonders weisen Vf. noch darauf hin, daß eine fortlaufende, genaue Kontrolle der Acidität eine Hauptbedingung für das sichere Gelingen der Rübenbrennerei ist. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1915. 135—38. März.) RÜHLE.

Armand Gautier, *Über die Ration des Soldaten in der Kriegszeit*. Vf. legt dar, daß die Ration des französischen Soldaten nur 3190 Calorien entspricht, daher für die kalte Jahreszeit um etwa 900 Calorien zu klein ist. Es wird empfohlen, die tägliche Ration um 30 g Fett, 150 g Brot (oder 350 g Kartoffeln u. 32 g Zucker) und 50 ccm Wein zu erhöhen. Wein ist dem Brantwein entschieden vorzuziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 159—67. [1/2.\*]) DÜSTERBEEN.

L. B. Nice, J. L. Rock und R. O. Courtright, *Der Einfluß von Pituitrin auf die Atmung*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 34. 326; C. 1914. I. 497.) Verss. an urethanisierten Katzen und Hunden. Der charakteristische Effekt des Pituitrins

auf die Atmung ist zunächst ein Tiefenzuwachs, dem eine Abflachung und ein Abfall der Zahl der respiratorischen Bewegungen folgt. In manchen Fällen jedoch folgt der Vertiefung, darauf der Verflachung eine Bewegungszunahme. Der Einfluß des Pituitrins auf den respiratorischen Mechanismus verläuft synchron mit dem auf das Zirkulationssystem. Doch verläuft ersterer schneller. Nach mehreren Pituitrininjektionen wird der respiratorische Mechanismus dagegen immun, und die charakteristischen Erscheinungen werden nicht mehr hervorgerufen. (Amer. Journ. Physiol. 35. 194—98. 1/9. [29/6.] 1914. University of Oklahoma.) FRANCK.

August Krogh, *Die quantitative Beziehung zwischen Temperatur und Standardstoffwechsel bei Tieren.* Beim Einfluß der Temp. auf den Stoffwechsel ist zu unterscheiden zwischen dem Einfluß auf das Zentralnervensystem und dem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Stoffwechselprozesse in den Geweben selbst. Schaltet man den ersteren unter bestimmten, als „Standard“ definierten Verhältnissen aus, so ergibt sich, daß der Einfluß der Temp. auf den Stoffwechsel eines Tieres regelmäßig und konstant ist: Die Kurve, die ihn ausdrückt, ist keine gerade Linie, folgt aber auch nicht der Formel von ARRHENIUS oder der Regel von VAN'T HOFF. Die Kurven sind bei manchen verschiedenen Tieren untereinander identisch, bei anderen weisen sie nur denselben allgemeinen Typus auf. Experimentelle Einzelheiten und Tabellen siehe Original. (Int. Ztschr. Biol. 1. 491—508. 13/11. [30/7.] 1914. Kopenhagen.) FRANCK.

F. W. Oelze, *Über die Wirkung von injiziertem kolloidalem und Leukoindigo.* Injiziert man Kaninchen kolloidalen Indigo, so wird er von Leber und Milz aus dem Blut rasch heraus gefangen. Milz und Leber wirken somit auf blutfremde Kolloide entgiftend. Leukoindigo wird bei Injektion ins Venensystem von der rechten Herzhälfte, Lunge und Leber, bei Injektion in die linke Kammer von der linken Herzhälfte, Lunge und Leber oxydiert. Die Milz vermag Leukoindigo nicht aus dem Kreislauf zu entfernen. Die Entfernung des Indigos ist eine Funktion, die weder im Protoplasma, noch im Kern der Zellen der betreffenden Organe speziell lokalisiert ist. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1914. 520—24. Jena.) FRANCK.

Bernhard Zondek und Walter Frankfurter, *Der Einfluß von Schilddrüsenstoffen auf die Lungen.* Der Schilddrüsenpreßsaft und das Jodothylin bewirken eine Bronchokonstriktion und eine Erweiterung der Lungengefäße. Diese Wrkg. beruht nicht auf dem Gehalt an foetidem Cholin, noch ist sie eine bloße Wrkg. artfremden Eiweißes, wie durch entsprechende Verss. festgestellt wurde. Die Schilddrüsenstoffe scheinen lediglich peripherisch, direkt an den Muskelfasern anzugreifen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1914. 565—84. Physiol. Inst. Univ. Berlin.) FRANCK.

William Salant und C. S. Smith, *Die Giftigkeit von Natriumtartrat.* Natriumtartrat (rechtsdrehend) verursacht akute und subakute Vergiftungserscheinungen. Bei Fröschen wurden meistens erstere beobachtet. Beim Haushuhn ruft es nur akute Erscheinungen hervor. An Kaninchen wurden akute Erscheinungen bei oraler oder intravenöser Darreichung beobachtet. Subakute Erscheinungen traten bei kleineren Dosen auch bei intravenösen und subcutanen Injektionen ein. Ganz kleine Dosen verursachen ausschließlich Nierenschädigungen. Größere Dosen verschlimmerten diese Schädigungen und zeugten muskuläre und nervöse Symptome. Die gleichen Erscheinungen wurden an der Katze beobachtet. Mit Möhren gefütterte Kaninchen waren widerstandsfähiger als die mit Hafer und Kohl ernährten.

Junge Kaninchen sind bei Möhrendiät widerstandsfähiger als bei Milchdiät. Mit dem Alter nimmt die Widerstandsfähigkeit ab. Die Giftigkeit der beiden optischen Isomeren ist die gleiche. Bei der Größe der angewandten Dosen kann ein bestimmter Schluß auf die physiologische Rolle der Tartrate in den Nahrungsmitteln nicht gezogen werden. (Amer. Journ. Physiol. 35. 239—64. 1/9. [27/7.] 1914. Bureau of Chemistry.) FRANCK.

Sakyo Kanda, *Die Reversibilität des Geotropismus von Arenicolalarven durch Salze*. Vf. zeigt, daß der negative Geotropismus der Larven von *Arenicola cristata* reversibel ist durch Ca- und Mg-Salze. Einzelheiten entziehen sich dem Referat an dieser Stelle. (Amer. Journ. Physiol. 35. 162—76. 1/9. 1914. [29/5.] Woods Hole, Mass. et University of Minnesota, Minneapolis.) FRANCK.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

Jokichi Takamine, *Enzyme von Aspergillus Oryzae und die Verwendung dieser stärkeverflüssigenden Enzyme im Gärungsgerwebe*. Nach einer Zusammenstellung der einschläglichen Literatur berichtet Vf. über eigene Verss. Durch geeignete Nährmethoden unter gleichzeitiger Gewöhnung an geringe Beigaben von antiseptischen Mitteln gelang es, die stärkeverflüssigende Kraft zu verdoppeln. Für Gärverss. eignet sich am besten sogenannte „Taka-Koji“, eine Kultur des Pilzes auf Weizenkleie. Die Verss. ergaben, daß schon Zusätze von 4% lufttrockener Taka-Koji eine vollständige Verflüssigung der angewandten stärkehaltigen Maische bewirkte, in 15—20 Min. Die nachfolgende Gärung ist schnell und vollständig. Die Alkoholausbeute war höher als bei Kontrollverss. mit Bierhefe. — Durch Fällung mit A. läßt sich aus dem wss. Auszuge der Taka-Koji das Enzym, *Takadiastase* als hygroskopisches, weißes oder hellgelbes Pulver ausfällen. Sie bildet keine einheitliche Verb., sondern ist eine Mischung mehrerer Enzyme, unter denen die stärkeverflüssigenden und proteolytischen vorherrschen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 824—28. Oktober. [8/6.] 1914; Chem. News 110. 215—18. New York. 552 West 173 Rd. St.) GRIMME.

A. Distaso, *Beiträge zum Studium der Konstipation. Die Umwandlung einer normalen Flora in vitro in eine typische konstipierte Flora*. N. Kot wurde in sterilen Gefäßen bei 37° gehalten. Es traten dann Veränderungen ein, die einerseits mit den vom Vf. bei Fäulnis der Darmwand beobachteten, andererseits mit denen im konstipierten Kot Analogie aufwiesen. Der Kot wird zunächst neutral, man bemerkt Geruch nach Buttersäure und nach  $\text{NH}_3$ , schließlich herrscht bei alkal. Rk. dieses allein vor. In der Flora verschwinden die Kokken nie, im übrigen zeigen sich folgende drei Stadien: 1. Stadium der Reduktion der Flora. Die coliformen Keime vermindern sich allmählich, bis zum gänzlichen Verschwinden, unter Verbrauch der Reste von löslichen albuminösen Substanzen; wird dem Kot Pepton zugesetzt, so zieht sich dieses Stadium länger hin. — 2. Stadium des Vorherrschens von Buttersäuregeruch; hier beherrschen nicht die Anaeroben, die bei der Fäulnis des Kotes demnach keine Rolle spielen, das Bild, sondern andere Mikroben, wie Streptokokken und säuretolerante. — 3. Stadium der  $\text{NH}_3$ -Fermente mit Vorherrschens der Subtilisgruppe. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 75. 507—18. 13/3. London. Inoculation Department. ST. MARY'S Hospital.) SPIEGEL.



## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Hermann C. Lythgoe**, *Die Zusammensetzung von Mustermilch bei der Untersuchung von Proben bekannter Reinheit durch das Gesundheitsamt von Massachusetts.* Umfassende Unterss. lassen folgende Schlüsse zu: Schwankungen in der Zus. von Milch sind vor allem durch die Rasse bedingt, weniger durch die Jahreszeit und das Lactationsstadium. Am wenigsten sind Milchzucker u. Asche Schwankungen unterworfen, so daß zur Feststellung von Wässerungen oder Abrahmungen vor allem Fett u. Trockensubstanz herangezogen werden müssen. Zwischen Refraktion des Serums und der Serumasche besteht kein feststehendes Verhältnis. Das Verhältnis Protein:Fett war in allen Fällen kleiner als 1. Bei Werten unter 1 muß Abrahmung, unter 0,7 Wässerung angenommen werden, ebenso bei einem Gehalt von weniger als 35% Fett in der Trockensubstanz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 899—908. November. [19/6.] 1914. Boston. Lab. f. Nahrungsmittel- und Drogenprüfung des staatlichen Gesundheitsamts für Massachusetts.) GRIMME.

**K. Scheringa**, *Hat das Alter des Käses Einfluß auf den Fettgehalt?* Das Pressen des Quarks zu Käse kann eine bedeutende Ungleichmäßigkeit in der Fettverteilung zur Folge haben. Durch Aufbewahren des Käses bei hoher Temp. kann diese Ungleichmäßigkeit wieder aufgehoben werden. Darauf kann der umgekehrte Zustand eintreten, so daß an derselben Stelle große Abweichungen festgestellt werden können. Als Muster verwende man deshalb einen Kegel oder eine Pyramide, am besten aus mehreren Stellen. Zur Unters. empfiehlt der Vf., eine Grenze für den Fettgehalt anzugeben, berechnet auf Trockensubstanz, nach Abzug des Aschengehaltes. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 103—6. 23/1. 238 bis 245. 20/2.) SCHÖNFELD.

**C. A. A. Utt**, *Einige Charakteristika von chlorgebleichtem Mehl.* Umfassende Unterss. des Vfs. ergaben, daß ungebleichtes Mehl höchstens 576 Teile Chlor auf 1000000 enthält, chlorgebleichtes Mehl dagegen stets über 600 Teile. Chlorbleiche erhöht die Acidität des Mehles, ist jedoch ohne Einfluß auf die Backfähigkeit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 908—9. November. [3/7.] 1914. Manhattan. Kansas State Agric. College.) GRIMME.

**Rudolf Seeger**, *Über Majoranfälschungen.* Vf. weist auf die umfangreichen Verfälschungen hin, denen französischer nach Österreich-Ungarn eingeführter Majoran bereits im Herkunftslande unterliegt, und zu denen die Blätter des giftigen provençalischen Gerbersumachs, *Coriaria myrtifolia* L., und Blätter anderer Pflanzen dienen. Die Vorbereitung der Probe zur Unters. unter der Lupe und u. Mk. wird angegeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs- u. Genußmittel 29. 156—58. 15/2. 1915. [30/11. 1914.] Innsbruck. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

**A. P. Mathews**, *Die Residualvalenz von Anästheticis und ihre Bedeutung für die Anästhesie.* Ein Beitrag zur chemischen Theorie der Anästhesie. Vf. zeigt, daß für die Vereinigung von Anaestheticum und Protoplasma nur eine Möglichkeit chemischer Bindung besteht. Eine solche Verbindung beruht auf der Restbindefähigkeit (residual valence) des Anaestheticums und hat den Charakter einer Molekularverbindung. Der durchschnittliche Betrag an Restbindefähigkeit, den die

verschiedenen Anaesthetica besitzen, wurde pro Molekül aus den Kohäsionsgrößen ( $\frac{a}{v^2}$  der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung) berechnet. Tabellen siehe Original. Es wird bewiesen, daß ein allgemeiner, jedoch nicht völliger Parallelismus zwischen der anästhetischen Kraft und dem Betrage an Residualvalenz besteht. Das Ausbleiben dieses Parallelismus kann darauf beruhen, daß die Dissoziationsfähigkeit auf die Bestimmung der anästhetischen Kraft von Einfluß ist. Der umkehrbare Charakter der Anästhesie weist auf Molekularverbindungen hin. Anaesthetica können auch zum Teil durch die Dissoziation ihrer Moleküle wirken, doch kommen dann toxische, nicht umkehrbare Verbb. vor. Vf. stellt kurz folgende Anästhesietheorie auf: Die reizbare Substanz im Protoplasma ist eine Sauerstoff-Protoplasma-Verbindung oder eine Peroxyd-Verbindung, welche labil und dem Oxyhämoglobin analog ist. Durch eine Reizung geht diese labile Molekular-Verbindung infolge einer molekularen Umlagerung in eine beständige Form über, wobei eine Oxydation stattfindet, und CO<sub>2</sub> direkt oder indirekt entsteht. Das Anaestheticum wirkt, indem es die Sauerstoffreceptoren der Zelle in Anspruch nimmt und so eine nicht reizbare, dissociable Anaestheticum-Protoplasma-Verbindung bildet. Die verschiedenen Tatsachen der Anästhesie lassen sich leicht auf Grund dieser Theorie erklären. (Int. Ztschr. f. Biol. 1. 433—49. 13/11. [23/6. 1914.] Hull Lab. of Biochemistry, Chicago.)

FRANCK.

Shiro Tashiro und H. S. Adams, *Untersuchungen über Narkose. I. Einfluß von Äthylurethan und Chloralhydrat auf die Kohlensäurebildung der Nervenfasern*. (Vgl. Vf.: Amer. Journ. Physiol. 34. 405 und Journ. of Biol. Chem. 18. 329; C. 1914. II. 649 u. 1166.) Bei der Narkose der Nerven durch Äthylurethan und durch Chloralhydrat in Konz., die einen umkehrbaren Verlust an Reizbarkeit zustande bringen, wird, die Produktion von CO<sub>2</sub> beträchtlich vermindert. Die Verminderung steht in kausalem Zusammenhange mit der Narkose. Bei schwachen Konz. der angegebenen Narkotica wird die CO<sub>2</sub>-Bildung vermehrt im Zusammenhang mit der vermehrten Reizbarkeit der Nerven. Manche Nerven, deren Stoffwechsel unabänderlich anormal gering war, waren nicht erregbar. Die Schlußfolgerungen der Vf. über die Stoffwechsellinderung der Nerven durch Narkotica sind im Original nachzulesen. (Int. Ztschr. f. Biol. 1. 450—62. 13/11. [21/6.] 1914. Chicago und Words Hole, Mass.)

FRANCK.

J. Petruschky, *Bakteriologische Befunde bei Fleckfieber*. (Vorläufige Mitteilg.) Im Auswurf aller untersuchten Kranken aus dem Kriegsgefangenenlager Tuchel wurden ständig sehr zahlreiche kleinste Stäbchen gefunden, in Form, Größe und Färbbarkeit den Influenzabacillen sehr ähnlich, von ihnen aber kulturell deutlich unterschieden; sie wachsen auch auf gewöhnlichem Agar, besser auf Nutrose-Milchzuckeragar, wenn auch anfänglich in überaus kleinen, nur mit der Lupe sichtbaren Kolonien. Mit der Deutung dieser Befunde muß zurückgehalten werden, bis festgestellt ist, ob analoge sich auch an anderen Punkten finden, oder ob es sich um eine in Tuchel konstant vorkommende Begleitinfektion handelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 75. 497—98. 13/3. Danzig. Hygienisches Inst. der Technischen Hochschule.)

SPIEGEL.

W. Pfeiler, R. Standfuss und Erika Roepke, *Über die Anwendung des Dialysierverfahrens für die Erkennung der Trächtigkeit. Versuche zur Erkennung der Tuberkulose und anderer Infektionskrankheiten der Haustiere*. Die Vers., die einem Berichte an den preußischen Landwirtschaftsminister zugrunde liegen, erstreckten sich auf Prüfung des Trächtigkeitssachweises bei Rindern, Pferden,

Eseln und Schweinen, der Diagnose von Tuberkulose bei Rindern, Rotzkrankheit bei Pferden und von Schweinepest; ferner wurde Rotlaufimmenserum auf Abwehrfermente geprüft. Das Ergebnis ist, daß sowohl im Serum tragender als in dem tuberkulöser Tiere Fermente nachgewiesen werden können, die imstande sind, Placentagewebe, bezw. tuberkulöses Gewebe abzubauen, daß dies jedoch keine streng spezifische Erscheinung ist. Serum gravidier Tiere baut auch häufig tuberkulöses Gewebe ab und Serum tuberkulöser Tiere Placentagewebe. Auch andere Gewebe, wie Leber, oder Placenten anderer Tierarten werden angegriffen. Auch Seren von nichttragenden und nichttuberkulösen Tieren zeigen häufig Rkk. mit Placentagewebe, tuberkulösen und anderen Gewebsarten. Vff. kommen auf Grund ihrer Verss. und kritischer Betrachtungen über die sonst vorhandenen Ergebnisse zu dem Schlusse, daß es vorläufig noch nicht möglich ist, bezgl. der Diagnostik der verschiedenen Krankheiten mittels des Dialysierverf. (und der optischen Methode) irgendwie festen Fuß zu fassen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 75. 525—92. 13/3. Bromberg. Abtlg. für Tierhygiene des Kaiser WILHELM-Instituts für Landwirtschaft.) SPIEGEL.

### Agrikulturchemie.

Ray E. Neidig, *Chemische Änderungen während der Lagerung von Getreide.* (Vgl. DOX, NEIDIG, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 90; C. 1913. I. 833.) Unterss. der drei Silotypen der Iowa Agricultural Experiment Station ergaben während der gewöhnlichen Lagerperiode folgende chemischen Änderungen: Nichtreduzierende Zuckerarten werden schnell in reduzierende Zuckerarten umgewandelt, die letzteren nehmen an Menge ab, jedoch verschwinden sie nicht völlig. Die Menge der flüchtigen SS. nimmt täglich zu. Im massiven Silo steigt die B. an racemischer Milchsäure wie im Silo aus Hohlziegeln, bezw. aus Holz täglich. A. wird in kleinen Mengen in jedem Silo gebildet. CO<sub>2</sub> entwickelt sich sehr schnell nach dem Füllen des Silos. Freier Sauerstoff verschwindet nach 2 oder 3 Tagen völlig. Die maximale Temp. in den drei Silos betrug 91° Fahrenheit. Innerhalb der Untersuchungsgrenzen sind keine Unterschiede bemerkt, die den Materialunterschieden der verwendeten Silos zugeschrieben werden könnten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2401—13. Nov. [4/9.] 1914. Ames, Iowa. Iowa Agric. Expt. Station. Chem. Sect.) STEINHORST.

S. S. Peck, *Der Einfluß der Feinheit auf den Düngerwert von Knochenmehl.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Verss. wie folgt zusammen: Je feiner die Pulverung des Knochenmehls, desto größer die Ausnutzbarkeit im Boden als Dünger. Jedoch empfiehlt es sich, den Feinheitsgrad nicht zu weit zu treiben, da sonst die durch die feine Mahlung entstehenden Kosten in keinem Verhältnisse zu der Düngewerterhöhung steht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 922—26. November. [6/7.] 1914. Honolulu, T. H. Chem. Lab. der Vers.-Stat. der Hawaischen Zuckerpflanzungsgesellschaft.) GRIMME.

K. Andrlik und J. Urban, *Über die Variabilität des Stickstoffverbrauches der Nachkommenschaft einer und derselben Mutterrübe im ersten Vegetationsjahre.* Die Berechnungen sind an Hand des früher (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 339; C. 1914. II. 50) bereits gewonnenen Materiales geschehen. Sie ergeben, daß der N-Verbrauch der ersten Generation der Nachkommenschaft einer Mutterzuckerrübe selbst bei gleichen Wachstumbedingungen nicht gleich ist, auch dann nicht, wenn der Zuckergehalt gleich ist, und wahrscheinlich der Fluktuationsvariabilität, dem QUETELET-GALTONSchen Gesetze unterliegt. Die Variabilitätsspannung betrug

202,6% des durchschnittlichen N-Verbrauchs, der sich auf 1,98 g für die Einzelpflanze beläuft. Auch die in der Wurzel des beobachteten Rübenstammes vorhandenen Zuckermengen unterliegen wahrscheinlich der Fluktuationsvariabilität. Die Beziehungen zwischen dem N-Verbrauch und gebildetem Zucker sind auch von Einzelpflanze zu Einzelpflanze sehr verschieden; die Variabilitätsspannung betrug 81,1% des durchschnittlichen N-Verbrauches, der sich zu 3,67% N für 100 Teile gebildeten Zuckers berechnete. Einem größeren Wurzelzuckergehalte der Einzelpflanze entsprach durchschnittlich ein kleinerer N-Verbrauch und umgekehrt; im ersteren Falle wurde auch geringere Variabilitätsspannung beobachtet. Mittels Auslese nach dem Zuckergehalte scheinen auch Einzelpflanzen mit größerem N-Verbrauche ausgeschaltet zu werden. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 39. 235—40. März. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

S. C. Lind und C. F. Whittemore, *Das Radium: Uranverhältnis in Carnotiten*. Untersuchte Muster von *Carnotiten* ergaben ein Ra/U-Verhältnis, welches dem der Pechblende identisch ist,  $3,33 \times 10^{-7}$ , vorausgesetzt, daß Mengen von einigen 100 Pfund oder mehreren Tonnen untersucht sind. Muster kleiner Mengen von wenigen Pfund ergaben abnormale Ra/U-Verhältnisse, die zwischen  $2,48 \times 10^{-7}$  und  $4,6 \times 10^{-7}$  liegen. Es scheinen einige Erzstellen an größere Mengen *Radium* angereichert zu sein; durch Verarbeitung großer Erzmengen wird infolge Mischens eine gleichmäßige Verteilung erreicht. Die „Emanationskraft“ des *Carnotits* ist hoch u. beträgt 16—50%. Um bei der BOLTWOODSchen Emanationsbestimmungsmethode übereinstimmende Resultate zu erzielen, ist die Durchführung zweier Bestst. nebeneinander unbedingt nötig. *Radium* wird durch die Emanationsmethode entweder durch Lösen oder Verbrennen aus Röhren, in welchen es einen Monat zur Erreichung des Gleichgewichts eingeschmolzen war, bestimmt. Bei *Carnotit* ergeben die Schmelzmethode mit Carbonat, sowie die kombinierte Schmelz- und Lösungsmethode zu niedrige Resultate. In bezug auf die Einzelheiten ist auf die Ausführungen des Originals zu verweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2066 bis 2082. Oktober. [7/8.] 1914. Denver, Colo. United States Bureau of Mines.)

STEINHORST.

E. Quercigh, *Der Schwefel aus zersetztem Antimonit von Selva bei Casal di Pari (Grosseto)*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 201; C. 1914. II. 201.) Vf. mißt u. beschreibt eingehend die an den S-Krystallen vorkommenden Flächen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 73—79. 21/1. Turin. Mineralog. Inst. d. Univ.) BYK.

Chase Palmer, *Tetranickeltriarsenid (Maucherit) und seine Fähigkeit, Silber auszufällen*. Vf. konstantierte gemeinsam mit BASTIN (Economic Geology 8. 140), daß 1 g Nickelin,  $\text{Ni}_4\text{As}_3$ , in stande ist, 4,02 g metallisches Ag auszufällen. Weitere Verss. zeigten, daß  $\text{Ni}_4\text{As}_3$  Silber im Verhältnis von 1 Mol. auf 17 Atome Ag ausfällt, oder, mit anderen Worten, daß 1 g  $\text{Ni}_4\text{As}_3$  die Fähigkeit hat, 3,99 g metallisches Ag niederzuschlagen. Ferner ergab sich, daß der *Maucherit* GRÜNLINGS (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 225; C. 1913. I. 1932) und ROSATIS (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 243 und Ztschr. f. Krystallogr. 53. 389; C. 1913. II. 1612) dieselbe Fähigkeit besitzt, und daß dessen Analyse ungefähr gleich gut den Formeln  $\text{Ni}_4\text{As}_3$  und  $\text{Ni}_3\text{As}_2$  entspricht. Schließlich stellte sich heraus, daß der *Temiskamit* WALKERS (Amer. Journ. Science, SILIMAN [4] 37. 170; C. 1914. I. 1300) etwa aus 92,76  $\text{Ni}_4\text{As}_3$ , 4,42 Kobaltglanz, 1,99 Wismut und 0,64 Gangart be-

steht u. das gleiche Fällungsvermögen besitzt. Nach alledem wird vorgeschlagen, für das Tetranickeltriarsenid als Mineral die einzige Bezeichnung Maucherit beizubehalten. Das schwach glänzende Nickelarsenid, welches BÄUMLER vom Sangerhäuser Revier des Mansfelder Bezirks beschrieb, dürfte Maucherit mit beigemengtem Kobaltglanz gewesen sein, so daß derselbe einen nicht unbeträchtlichen Teil der Mansfelder Ausbeute bilden würde. Mancher Chloanthit oder Rammelsbergit dürfte sich bei Behandlung mit Silbersulfatlg. gleichfalls als Maucherit erweisen, der ein einheitliches Mineral ist. Auf Grund von Verss. mit noch anderen Arsenikmineralien (Smaltin, Kobaltglanz, Arsenkies) gibt Vf. folgende allgemeine Resultate: 1. Silbersulfatlg. ist ein wirksames Lösungsmittel für reine Arsenide, um sie zur Analyse aufzuschließen. — 2. In Sulfarseniden (besser Arsenosulfide) scheint S in einer Atomverb. mit As zu stehen, indem die Schwefelarsengruppe, AsS, der oxydierenden Wirkung der Silbersalzlsg. hartnäckig widersteht. S läßt sich folglich als Schützer des As gegen Oxydation durch Silbersalzlsg. betrachten. — 3. Wo reichliches gediegenes Ag von Arsenmineralien begleitet wird, darf man die Quelle für das Ag eher der Einw. von Arseniden als von Arsenosulfiden auf Silbersalzlsgg. zuschreiben. — 4. Die Fähigkeit eines Nickel- oder Kobaltarsenides, Ag niederzuschlagen, hängt von der vorhandenen Menge des nicht an S gebundenen As ab, d. h. von As der einfachen Arsenide. Es ist zu wünschen, daß in Zukunft dem chemischen Verhalten der Mineralien große Aufmerksamkeit gewidmet wird. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 433—41. 9/3. U. St. Geological Survey.) ETZOLD.

O. Großpietsch, *Apatit aus dem Magnesitbruch im Sunk (Steiermark)*. In den hydrothermalen Gangausfüllungen sitzen daumennagelgroße, tafelige, flächenarme dünne und flächenreiche dicke Fluorapatitkrystalle, deren Zus. für die Mischungsformel ROGERS':  $4 [3 \text{CaO}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2] + 3 \text{CaO}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$  zu sprechen scheint. D. 3,2057. a : c = 1 : 0,73341. Eine Abhängigkeit des optischen Verhaltens vom Fluorgehalt ließ sich aus den angestellten Messungen nicht erkennen.

MgO	CaO	FeO	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Glühverl.	Unl.	Summe
Sp.	55,59	0,08	Sp.	41,95	3,02	0,23	0,02	100,89.

(Ztschr. f. Krystallogr. 54. 461—66. 9/3. Deutsche Techn. Hochschule. Prag.) ETZOLD.

Frederico Millosevich, *Über einige Gesteine der Terra del Fuoco. I. Eruptivgesteine*. (Vgl. S. 329.) Beschrieben wird in jedem einzelnen Falle die Lagerstätte u. die in dem Gestein enthaltenen Mineralien. Die Gesteine sind: Amphibolischer Granit, Aplit, granitischer Pegmatit, sienitisch-dioritischer Pegmatit, amphibolischer Diorit, Porphyrit, augitischer Porphyrit, uraltischer Diabas, Peridotit mit Quarz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 22—27. 21/1. Florenz. Mineralog. Kabinett des Istituto di studi superiori.) BYK.

G. Rühle, *Über die Verwitterung von Gneis*. Ein Gneis aus der Umgegend von Freiburg i. B. wurde im frischen und verwitterten Zustande untersucht. Bei der Verwitterung entsteht zuerst ein alkaliärmeres bis alkalifreies Tonerdesilicat, das durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht zersetzbar ist. Mit fortschreitender Verwitterung tritt erst in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann in HCl Löslichkeit ein. Die Ggw. freier Hydroxyde konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die basischen Oxyde gehen allmählich in ll. Verb. (Carbonate) über und werden als solche weggeführt, während Fe als freies unl. Hydroxyd abgeschieden wird. Die Gesamtmenge des W. nimmt zu, da auch die nugebildeten Silicate wasserhaltig sind. (Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1911. 39 SS.; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 517. 9/3. Ref. ENDELL.) ETZOLD.

T. B. Ernest, *Die Chemie der Kalksandsteine*. Durch chemische und petrographische Unters. von aus reinen Ausgangsmaterialien im Autoklaven hergestellten Kalksandsteinen ergab sich folgendes: Die aus reinen Materialien gewonnenen Kalksandsteine bestehen aus nur wenig korrodierten, in einem Zement eingebetteten Quarzkörnern. Das Füllmittel besteht neben Kalkhydrat und Calciumcarbonat aus meist hydratisierten Kalksilicaten, denen vorwiegend die Formel  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zukommt. Das wechselnde Verhältnis von  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ , das teils größer, teils kleiner als 1 ist, macht es wahrscheinlich, daß diese Verb. sowohl W. als auch  $\text{SiO}_2$  in fester Lsg. aufnehmen kann. Sie steht somit den Zeolithen nahe. (Transactions Am. Ceramic Soc. 13. 648—67; Ztschr. f. Krystallogr. 54. 518. 9/3. Ref. ENDELL.)

ETZOLD.

Carlos Bardwell, B. Arthur Berryman, Thomas B. Brighton und Kenneth D. Kuhre, *Die Kohlenwasserstoffe von Utah. Eine Berichtigung*. Die Vff. bringen einige Richtigstellungen ihrer ersten Arbeit (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 973; C. 1914. I. 420) und betonen, daß sie ihre Unterss. mit den Originalmustern und nicht mit vorgereinigten Proben ausgeführt haben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 865—66. Oktober. [4/2.] 1914. Salt Lake City. Univ. von Utah.) GRIMME.

Jean Chautard, *Die Entstehung der petroleumführenden „Mounds“ von Texas und Louisiana*. (Beitrag zur Untersuchung der Herkunft des Petroleums.) Die Entstehung der meist nur einige hundert Quadratmeter einnehmenden Hügel, welche in ihrem Aufbau an Lakkolithen mit einem Gipskern erinnern, wird auf die Umwandlung von Anhydrit in Gips zurückgeführt. Zu ihnen wanderte das Petroleum unter dem Einfluß des auf seine Muttergesteine ausgeübten Druckes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 69—72. [11/1.\*].)

ETZOLD.

## Analytische Chemie.

J. W. Marden und Vanna Elliott, *Untersuchungen über Extraktionsmethoden mittels unmischarer Lösungsmittel mit Rücksicht auf ihre Verteilungskoeffizienten. II. Mitteilung*. (I. Mitt. vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 315; C. 1914. I. 1866.) Anwendung der Methode MARDENS auf mehrere Alkaloide, Citral und Pikrinsäure. Aus den an der Hand zahlreicher Tabellen geschilderten Verss. ergibt sich, daß Chlf. sich zur Extraktion von Aconitin und Kodein aus wss. Lsgg. besser eignet als Ä., Chlf. extrahiert Strychnin besser als die von vielen Autoren vorgeschlagene Mischung von Chlf. + Ä. Zur Extraktion von Citral wird am besten 45—50%ig. A. verwandt. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 928—34. November. [11/8.] 1914. Vermilion. South Dakota Food and Drug Dept.)

GRIMME.

E. B. Weaver, *Ein qualitativer Nachweis für Wasser mit Hilfe der Reaktion zwischen Acetylen und Cuprochlorid*. Eine qualitative Probe auf W., die weniger als 0,1 mg  $\text{H}_2\text{O}$  anzeigt, wird dadurch erzielt, daß man die zu untersuchende Substanz in Ggw. eines Lösungsmittels für Acetylen mit Calciumcarbid in Berührung bringt. Dieses Lösungsmittel, das aus der Umsetzung von Calciumcarbid mit  $\text{H}_2\text{O}$  entstehende Acetylen aufnimmt, wird in eine ammoniakalische Lsg. von Cuprochlorid abdekantiert oder destilliert. In dieser entsteht ein Nd. von Cuprocarbid, bei geringen Mengen W. eine Rotfärbung durch das kolloidal gelöste Cuprocarbid. Unanwendbar ist die Methode bei Spuren von stärkeren SS. u.  $\text{H}_2\text{S}$  oder anderen Fällungsmitteln für Cu. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2462—68. Dez. [9/10.] 1914. Washington.)

BYK.

**Otto Mayer**, *Zur Titration des Chlorions in natürlichen Wassern*. Zur Titration des Chlorions in natürlichen Wassern eignet sich eine Silberlsg. von bekanntem Gehalt sowohl unter Verwendung von wenig Indicator (WINKLER, Ztschr. f. anal. Ch. 40. 596; C. 1901. II. 1177), als auch nach Zugabe einer größeren Menge Indicator (TILLMANS u. HEUBLEIN, Chem.-Ztg. 37. 901; C. 1913. II. 992), wodurch ein nicht minder scharfer, dabei aber frühzeitiger Umschlag bewirkt wird. Ebensogut kann man von einer Silberlsg. ausgehen, deren Titer durch Wechselwrg. mit einer mittleren bekannten Chlormenge bestimmt wird. Zur Beurteilung des Endpunktes der Titration empfiehlt es sich, bei Einstellung der Silberlsg. auch die Rk. zwischen Silberlsg. einerseits u. kleinen wie großen Chlormengen andererseits zu ermitteln. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 147—58. 8/2. München.) JUNG.

**Curt Kühn**, *Über den Wert der Zählung feinkörniger Substanzen*. Die quantitative Zählung feiner Prodd. mittels der ZEISS-THOMA-Kammer, welche bisher nur für die Blutkörperchenzählung benutzt wurde, läßt sich in der Streichfarb-fabrikation u. anderen Fabrikationen zur Zählung von Mehlprodd., Schlammprodd. und Fällungsprodd. vorteilhaft verwenden. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 126—28. 16/3. [7/1.] Pöchlarn.) JUNG.

**Le Roy W. Mc C. Cay**, *Die Verwendung von Fluorwasserstoffsäure bei der Trennung von Kupfer und Blei von Zink und Antimon mittels des elektrischen Stromes*. Die zu untersuchende Legierung wird in 25—50 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  (1 : 4) und 5 ccm 48%ig. HF gelöst. Die Lsg. wird im Platintiegel vorgenommen, die Überführung des gesamten Antimons in die höhere Oxydationsstufe wird mit Kaliumbichromat-lsg. vorgenommen. Die Bichromat-lsg. wird unter starkem Rühren zugefügt, Tropfen für Tropfen, bis die Lsg. eine gelbgrüne Färbung annimmt. Die Anwesenheit von Chromsalz u. Spuren von Chromsäure beeinflussen die Bestst. nicht. Kupfer wird mittels des elektrischen Stromes an der Kathode, Blei an der Anode als Peroxyd abgeschieden. Über die Trennungsmethoden im einzelnen sei auf das Original, sowie die früheren Ausführungen (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 373; 32. 1241; C. 1909. I. 1354; 1910. II. 1632) verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2375 bis 2381. Nov. [22/7.] 1914. Princeton, N. J.) STEINHORST.

**Arrigo Mazzucchelli**, *Messungen der kathodischen und anodischen Polarisation der Metalle in Gegenwart organischer Basen*. I. Zink. (Vgl. S. 706.) Die organischen Basen erhöhen sowohl die kathodische wie die anodische Polarisierbarkeit des Zn. Die Potentiale wurden im Ruhezustand u. bei Stromdurchgang bestimmt und sind im letzteren Fall im allgemeinen unedler als im ersteren. Der Einfluß der Gelatine ist merklich geringer als der der Basen. Als Kathode wurde Messing wie auch Hg benutzt, die Polarisierbarkeit war im letzteren Falle eine höhere, was auf die leichtere Adsorption der Base an der fl. Elektrode zurückgeführt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 626—33. 10/1. Rom. Chem. Inst. der Univ.) BYK.

**Hans Rubricius**, *Zinkbestimmung in Erzen und Kiesabbränden*. Die Methode ist besonders für solche Materialien verwendbar, die Zink in geringer Menge enthalten. 5 g der fein geriebenen Substanz werden mit 15 ccm konz. HCl erhitzt. Nach etwa 15 Min. fügt man einige ccm konz.  $\text{HNO}_3$  zu. Nun wird die Lsg. eingeeengt und mit 30 ccm konz. Ammoniak versetzt. Die Behandlung mit Ammoniak wird mehrmals wiederholt. Hierbei geht Zink, sowie Cu und Mn in Lsg. Die ammoniakal. Extrakte werden abfiltriert. Die Lsg. wird in Siedehitze mit einigen Krystallen von Natriumsulfid versetzt; dadurch fallen die Sulfide von Cu und Zn

aus. Falls kein Cu vorhanden ist, müssen vorher einige Tropfen Kupfervitriol zugesetzt werden, um den Nd. körniger u. leicht filtrierbar zu machen. Der Nd. wird mit verd. h. HCl behandelt; hierbei geht nur Zink in Lsg. Aus der salzsauren Lsg. wird Zn mit Soda gefällt; das Zinkcarbonat wird geglüht. Falls Mn vorhanden ist, muß der Sulfdnd. mit verd. Essigsäure behandelt werden, oder aber man entfernt das Mn vor der Zinkfällung aus dem ammoniakalischen Auszug mit Ammoniumsulfat oder Brom. (Chem.-Ztg. 39. 198. 13/3.) JUNG.

P. Beck, *Die Untersuchung der Bleiglätte*. Die Unters. der Bleiglätte richtet sich nach der Verwendungsart. Es werden die in den verschiedenen Industrien üblichen Verff. ausführlich besprochen. Verss. über den Einfluß der Konzentration und der Menge der bei der *Auflösung von Bleiglätte* verwendeten HNO<sub>3</sub> ergaben die folgenden Resultate: Je mehr HNO<sub>3</sub> angewendet, u. je konzentrierter die Lsg. ist, um so kleiner fällt der Prozentsatz an unl. Bestandteilen aus, die zum größten Teil aus Bleisulfat, zum kleinsten Teil aus Kieselsäure u. anderem bestehen. Da aber bei Unters. von Bleiglätte das bestimmt wird, was nicht Bleioxyd ist, ist es verfehlt, durch Anwendung von zuviel HNO<sub>3</sub> möglichst viel Bleisulfate in Lsg. zu bringen. Als beste Untersuchungsmethode wird die folgende empfohlen: 100 g Bleiglätte werden in 750 ccm H<sub>2</sub>O aufgeschlämmt u. dazu unter Umrühren 80 ccm HNO<sub>3</sub> (1,4) gesetzt. Dann wird zum Sd. erhitzt und die trübe Lsg. so lange warm gehalten, bis sie sich vollständig geklärt hat; die Fl. wird abgehoben u. der Rest filtriert, mit h. W. ausgewaschen, verascht, geglüht und gewogen. Die vielfach übliche Methode, Bleiglätte mit Essigsäure zu lösen, ist unvorteilhaft, weil etwa vorhandenes metallisches Blei bei den unl. Bestandteilen verbleiben und dadurch den Prozentgehalt an letzterem zu hoch erscheinen lassen kann. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 137—47. 8/2. Cöln a. Rh.) JUNG.

A. Christensen, *Über Trennung von Gold und Platin von anderen Metallen*. Die Trennung von Gold u. Platin von den anderen Metallen ohne H<sub>2</sub>S kann durch *Diaminsalze* bewirkt werden. Diese füllen Gold sogleich, während Platinchlorid erst zu Platinchlorür reduziert wird u. als metallisches Platin erst beim Erhitzen ausgefällt wird. Zur schwach salzsauren Lsg. wird ein Überschuß an Hydrazinsulfat zugesetzt und die Mischung 1 Stde. in sd. W. stehen gelassen. Enthält die Lsg. Ba, so kann man zuerst mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällen, oder man kann Hydrazinchlorhydrat als Fällungsmittel anwenden. Neben Au und Pt kann der Nd. nur Hg und etwa ein wenig Cu enthalten. Die übrigen Metalle werden nicht gefällt. Der Nd. wird ausgewaschen und mit HNO<sub>3</sub> ausgekocht, wodurch Hg und Cu gel. werden. Der Rest wird in Königswasser gel., dessen Überschuß man verdampfen läßt, in der salzsauren Lsg. wird Au durch schweflige S., Pt mit Ammoniumchlorid nachgewiesen. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 158—59. 8/2. Pharmazeut. Lehranstalt Kopenhagen.) JUNG.

E. C. Sullivan und W. C. Taylor, *Einige Schnellmethoden zur Glasanalyse*. Die Vf. arbeiten wie folgt: 1 g des fein gepulverten Glases wird in einem Pt-Tiegel von 40 ccm Fassungsvermögen mit W. durchfeuchtet und nach Zusatz von 2 g kristallisierter Oxalsäure mit so viel 48%ig. HF vers., daß der Tiegel halb gefüllt ist. Erhitzen auf einem Radiator (drehbarer Tiegelhalter, siehe Original!) bei einer Temp., daß die Oxalsäure sich eben verflüchtigt. Erhitzung noch 2 mal nach Zusatz neuer Oxalsäure und wenig W. wiederholen. Nach dem Erkalten gebildete Oxalate mit W. aufkochen und Lsg. nach dem Erkalten filtrieren. Rückstand, fast reines Bleioxalat, wird entweder mit KMnO<sub>4</sub> titriert oder nach Lsg. in HNO<sub>3</sub> als Sulfat gefällt. Erstes Filtrat in Pt-Schale zur Trockne verdampfen und



schwach glühen. Gebildete Carbonate in h. W. + HCl gel., nach dem Abdampfen abermals in salzsaurem W. gel. und die Lsg. nach Zusatz von 5 Tropfen Bromwasser mit  $\text{NH}_3$  gefällt. Es fallen die Hydroxyde des Fe, Al und Mn. Filtrat in 2 Teile teilen. Im ersten Mg mit  $\text{NH}_3$  und Ammoniumphosphat fällen, der zweite dient zur Best. der Alkalien. — Bei komplizierten Gläsern finden sich im ersten unl. Nd. neben Pb, Ca, Zn, Cd, Cu, Co, Ni und Ba, im lösl. Anteile eventuell Cr, As und Sb. Letztere beiden müssen vor der Zers. der Oxalate mit  $\text{H}_2\text{S}$  ausgefällt werden. Zur Best. von Borsäure in Borosilicatgläsern eignet sich am besten die Methode WHERRYs (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1687; C. 1909. I. 574.) (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 897—99. November. [15/8.] 1915. Corning, New York. CORNING Glaswerke.) GRIMME.

J. M. Mc Candless, *Genaue und bequeme Methode zur Herstellung neutraler Ammoniumcitratlösung*. Die zur Herst. benutzte Citronensäure wird zunächst durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Phenolphthalein auf ihren Gehalt geprüft. Als dann werden 1850 g unverwitterte (bei festgestelltem Mindergehalt entsprechend mehr) Citronensäure in einer geräumigen Fläche mit 7 l. W. übergossen. Gleichzeitig wird der Gehalt des vorhandenen  $\text{NH}_3$  durch Titration gegen Methylorange bestimmt. Berechnen der Menge  $\text{NH}_3$ , die nötig ist, um die gefundene Menge Citronensäure im Verhältnis 1 g  $\text{NH}_3$  : 3,765 g wasserfreie S. abzusättigen. Mischen von  $\text{NH}_3$  und Säurelsg., Flasche mit gut schließendem Gummistopfen sofort verschließen und schütteln bis zur Lsg. der S. Nach dem Abkühlen Einstellen auf D.<sup>20</sup> 1,09. Ausbeute ca. 10 Liter. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 921—22. November. [8/8.] 1914. Atlanta, GA. MC CANDLESS Lab.) GRIMME.

G. W. Knight, *Bestimmung von Preußisch Blau in Tee*. Vf. arbeitet wie folgt: 100 g fein gemahlener Tee werden in einem geeigneten Rundkolben mit 85%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durchfeuchtet. Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschließen. Durch die eine Bohrung geht ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr in eine gekühlte Vorlage, die eine Mischung von 4 ccm 10%ig. NaOH u. 30—40 ccm W. enthält. Durch die andere Bohrung geht ein Sicherheitsrohr. Kolben zunächst vorsichtig, später stärker erhitzen, bis  $\text{H}_3\text{PO}_4$  überdestilliert. Destillat filtrieren, wenn nötig mit 10%ig. NaOH neutralisieren und 3 ccm der gleichen Lauge zugeben. Nach Zusatz von 1 Krystall  $\text{FeSO}_4$  und 5 Tropfen 10%ig.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. in Porzellanschale 1 Min. kochen, dann mit HCl (D. 1,2) ansäuern, filtrieren u. Nd. mit 95%ig. A. waschen, bis letzterer farblos abläuft. Nd. vom Filter mit möglichst wenig NaOH gel., mit wenig W. nachwaschen. Filtrat mit Essigsäure u. 5 Tropfen HCl (D. 1,2) ansäuern, 5 Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. und dann so lange HCl zugeben, bis braune Färbung verschwunden, Fl. in Porzellanschale bis zur Hälfte einengen, Krystallauscheidungen durch Zusatz von W. in Lsg. bringen, ungel. Preußisch Blau in gewogenem Goochtiegel sammeln, zunächst mit stark verd. HCl, dann mit A. und Ä. auswaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz trocknen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 909—10. November. [31/8.] 1914. Port of New York. Zollab.) GRIMME.

D. Schenk und H. Burmeister, *Untersuchung und Begutachtung von Wurst*. Vf. haben den von FEDER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 577; C. 1913. II. 313) für die Unters. von Wurst vorgeschlagenen Untersuchungsgang in zahlreichen Fällen angewandt und für gut befunden. Ebenso vermögen sie auch den von FEDER (l. c.) für frische Wurst vorgeschlagenen Leitsätzen zuzustimmen. Bei Dauerwurst ist die Berechnung der „Verhältniszahl“ wegen der beim Räuchern und Lagern erfolgten Wasserverdunstung nicht angängig; für Dauerwurst verdient

der NaCl-Gehalt besondere Beachtung. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 145—50. 15/2. 1915. [23/12. 1914.] Hyg.-chem. Unters.-Stelle des 21. Armeekorps.)

RÜHLE.

Stephanie Lichtenstein, *Über die Differenzierung einzelner Hefearten mit Hilfe spezifischer Agglutinine*. Es ist möglich, durch intravenöse Injektionen von Hefereinkulturen beim Kaninchen gut wirksame, agglutinierende Sera zu erhalten. Mit Hilfe der Agglutinationsmethode ist es möglich, nicht nur verschiedene Saccharomycesarten zu differenzieren, sondern auch den obergärigen oder untergärigen Charakter einer Hefekultur festzustellen. Es ist weiter möglich, mit Hilfe von Agglutination die Torulaarten von den Saccharomyceten scharf zu trennen. (Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1914. 525—32. Physiolog. Inst., Univ. Berlin, Direktor Geh.-Rat RUBNER.)

FRANCK.

Ottomar Wolff, *Über die Messung der Fermentwirkung der Hefe mittels des Flüssigkeitsinterferometers*. (Vgl. S. 574.) Aus den ausführlich beschriebenen Verss. ergibt sich, daß sich mittels des Flüssigkeitsinterferometers verschiedene Hefesorten und -rassen in ihrer Wirksamkeit gut unterscheiden lassen. (Chem.-Ztg. 39. 197 bis 198. 13/3. Techn.-chem. Inst. Univ. Jena.)

JUNG.

M. Fritzsche, *Die Prüfung von tierischen Fetten auf Phytosterin*. Nach dem vom Vf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 644; C. 1914. I. 498) abgeänderten MARCUSSEON-SCHILLINGSchen Digitoninverf. (Chem.-Ztg. 37. 1001; C. 1913. II. 1256) ist eine Verseifung des Fettes vor der Fällung nicht vorgeschrieben. Nach KLOSTERMANN und OPITZ (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 28. 138; C. 1914. II. 1006) ist aber beim Phytosterinnachweise eine Verseifung nicht zu umgehen, weil in Pflanzenfetten das Phytosterin in veresterter Form vorherrscht. Da nach den beiden ersten Verf. nur das freie Phytosterin gefunden wird, hat Vf. die Einw. der Verseifung auf den Acetatschmelzpunkt der Sterine durch Vergleichsbest. zwischen dem ersten abgeänderten MARCUSSEON-SCHILLINGSchen und dem Verf. von KLOSTERMANN und OPITZ festgestellt. Es ergibt sich dabei, daß man auch ohne Verseifung Zusätze von Pflanzenfetten zu tierischen Fetten zuweilen schon von 2% an und wohl immer von 5% an — abgesehen von Cocosfett — mittels der F. der Acetate nachweisen kann, daß aber die Verseifung den Nachweis schärfer gestaltet, so daß ersteres Verf. für fleischbeschauamtliche Zwecke nicht empfohlen werden kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 150—52. 15/2. [4/1.] Cleve. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandfleischbeschau.)

RÜHLE.

K. v. Buchka, *Die Untersuchungsverfahren für Trinkbranntweine*. (Vortrag auf der 13. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Coblenz am 22. und 23/5. 1914.) Zusammenfassende Besprechung der Verf. und Beurteilungsgrundsätze. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 152—55. 15/2. [1/2.] Berlin.)

RÜHLE.

L. van Itallie, M. Kerbosch und A. P. Olivier, *Die Bestimmung des Wassergehaltes von Gewürzwaren*. Zweck der Unters. war, festzustellen, wie viel flüchtiges Öl bei der Best. des W. in Spezereien verloren geht. Die Verss. wurden mit Gewürznelken, Anissamen, Muskatblüte usw. ausgeführt. Zufriedenstellende Resultate erhält man nur bei Verwendung der Destillationsmethode (Dest. der Gewürze mit Xylol etc.). Die Best. kann sowohl mit Xylol wie mit Bzn. erfolgen. Mit Bzn. (90—120°) erhält man zu niedrige, mit Paraffin zu hohe Werte, wahrscheinlich infolge von Zers. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 205—16. 13/2. Pharm. Lab. Univ. Leiden.)

SCHÖNFELD.

**Heermann und Frederking**, *Zur Bestimmung der Seidenbeschwerung*. (Chem.-Ztg. 39. 149—50. 24/2. — C. 1915. I. 808.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**James H. Payne**, *Die Wiedergewinnung von bei Ätzoperationen verbrauchtem Kalk*. Sammelbericht über neuere Verff. zur Wiedergewinnung von in der chemischen Großindustrie verwandtem Kalk nebst Rentabilitätsberechnungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 937—39. November. [30/9.] 1914. Baltimore, Md. 202 North Calvert St.) GRIMME.

**H. Grossmann**, *Die chemische Industrie Englands und der Krieg*. II. (Vgl. GROSSMANN, S. 461.) Historische u. wirtschaftliche Abhandlung über die Farbenindustrie und die pharmazeutische Industrie Englands. (Chem.-Ztg. 39. 209—11. 20/3. und 226—29. 24/3. Berlin.) JUNG.

**Arthur Lederer**, *Biochemisches Sauerstoffbedürfnis von Abwässern*. Bericht über die Arbeiten des Unterkomitees der American Public Health Association. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 882 bis 888. November. [26/9.] 1914. The Sanitary District of Chicago. 39. St. and Lake Front.) GRIMME.

**Ferd. Schulz**, *Über den heutigen Stand der Abwässerreinigung*. (Vortrag auf der Generalversammlung des Zentralvereins der Kartoffelstärke- und Sirupind. in Österreich-Ungarn, 1914.) Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Fragen und Verff. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 39. 264—76. März.) RÜHLE.

**Otto Parkert**, *Die Dekoration des Glases mit Perlmuttern*. Der Vf. berichtet über die Verwendung der aus Glimmerpulver hergestellten Perlmutterüberzüge als Dekorationsmittel auf Glas. (Sprechsaal 47. 423—24. 18/6. 1914.) SCHÖNFELD.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Die Dekoration des Glases mit irisierenden Schichten*. (Vgl. PARKERT, vorst. Ref.) Das Ziel der Fabrikanten künstlicher Perlen sollte sein, ein Gitter von der Feinheit der ROWLANDSchen Gitter auf der Glasoberfläche anzubringen. Hierzu ist keine Abänderung der mechanischen Methode von ROWLAND nötig. Das Irisationsverf. gestaltet sich auf Grund von Laboratoriumsverf. folgendermaßen: 10 g Gelatine werden in 100 ccm k. W. einige Stunden aufgeweicht und dann bei 40° gel. 20 ccm der Lsg. werden auf einer Glasplatte ausgebreitet. Nach 15' erstarrt die Schicht zu einer Gallerte. Dann setzt man etwa  $\frac{1}{2}$  ccm einer  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Lsg. auf die Gallertschicht und läßt die Platte an einem kühlen Ort stehen. Am nächsten Tage bemerkt man eine lebhaft irisierende Zone von ca. 1 ccm Breite. Nach Abtupfen der Fl. mit Filtrierpapier und Verdunsten des W. erhält sich die Irisation auf der trockenen Gelatineschicht. Es handelt sich hier um äußerst feine, parallele Runzeln an der Oberfläche der Gelatineschicht. Eine solche irisierende Schicht kann auf einer künstlichen Perle nicht durch direkten Kontakt mit der Phosphatlsg. erzeugt werden; letztere muß auf dem Diffusionswege zugeführt werden. (Sprechsaal 48. 2—3. 7/1.) SCHÖNFELD.

**Wilhelm Ackermann**, *Über Borsäurewasserglas*. Mischungen von 3—4  $\text{B}_2\text{O}_3$ , auf 1  $\text{Na}_2\text{O}$  geben einen durchsichtigen, farblosen, stark klebenden Sirup, der auch bei gewöhnlicher Temp. längere Zeit fl. bleibt. Dieses *Borwasserglas* hat sich als

vortreffliches, den Borax weit übertreffendes Flußmittel für Hartlötungen erwiesen. Am vorteilhaftesten stellt man das Borwasserglas aus gepulvertem, zehnfach gewässertem *Borax* u. *Borsäure* durch Mischen etwa im Gewichtsverhältnis von 3 : 1 dar. Beim Erhitzen ohne Wasserzusatz wird dieses Gemisch fl. Das Borwasserglas hat keine konstante Zus.; es gibt, auf Glas gestrichen, eine durchsichtige Firnissschicht, die schneller als Kieselwasserglas matt wird. Borsirup gibt nach längerer Zeit Absätze u. erstarrt schließlich, kann jedoch durch Erhitzen immer wieder verflüssigt werden; es verträgt keine längeren Erschütterungen. Der Vf. weist auf die Analogie zum geschmolzenen Phosphorsalz, der Phosphorsalzperle, hin, die als *Phosphorsäurewasserglas* anzusehen ist. Geschmolzenes Phosphorsalz hält sich Jahre lang, ehe Ausscheidungen eintreten. Festgewordenes, anfänglich durchscheinendes Borwasserglas wird nach sehr langer Zeit undurchsichtig kreideartig und löst sich dann äußerst langsam in k. W. Dieser Körper hat weniger Ähnlichkeit mit dem hartgewordenen Kieselwasserglas, als mit dem unl., monometaphosphorsäuren Natrium, dem MADRELLSchen Salze. (Chem.-Ztg. 39. 225—26. 24/3.) JUNG.

Daude, *Entzuckerung von Melasse mittels Strontians*. Zusammenfassende Darst. der Entw. der Verff. zur Ausscheidung von Zucker mittels  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und des gegenwärtigen Standes der Industrie an Hand von Patentschriften und Abbildungen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1915. 139—64. März.) RÜHLE.

Marshall P. Cram, *Vorläufige Mitteilung über Farbstoffe und andere Produkte aus den Abfallaugen des Natroncelluloseverfahrens*. Werden die Abfallaugen des Natroncelluloseverf. mit konz.  $\text{HCl}$  angesäuert, so fällt ein schwammiger Nd. aus, l. in Alkalien und verd. A. Nach Vorverss. des Vfs. läßt sich der Nd. noch in mehrfacher Hinsicht nutzbringend verwerten, so z. B. in alkal. Lsg. als Leim für Papier, nach dem Behandeln mit  $\text{Chf.}$  als Anstrich für Holz, nach dem Erhitzen mit  $\text{K}_2\text{S}$  auf  $185^\circ$  als braunschwarzer Schwefelfarbstoff. Ein hellerer Farbstoff wird durch Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  erhalten, und zwar schwankt die Farbe mit der Konzentration der S. — Das Filtrat des obengenannten Nd. enthält Essigsäure und Phenol. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 896—97. November [20/8.] 1914. Brunswick, Maine. BOWDOIN College.) GRIMME.

C. Bischoff, *Chemische Konservierungsmittel*. Besprechung einiger für die Wein-, Bier- und Essigbereitung in Betracht kommenden Konservierungsmittel. (Dtsch. Essigind. 19. 20—21. 5/2. 25—26. 12/2. 31—32. 19/2. 42—43. 26/2. 54—55. 19/3.) SCHÖNFELD.

Otto Reinke, *Die Verarbeitung von Rohzucker zu Spiritus und Preßhefe*. Es werden kurz einige die technische Verwendung von Rohzucker zu genannten Zwecken betreffende Fragen erörtert. (Chem.-Ztg. 39. 149. 24/2. Braunschweig.) RÜHLE.

Chas. H. Herty und C. W. Williard, *Der Einfluß von Resenen auf das Schäumen von Seifenlösungen*. Die Hälfte der Gesamtjahresproduktion an Harz geht in die Seifenfabrikation. Harz enthält im Mittel 7% Unverseifbares, die *Resene*. Die Verss. der Vff. bezwecken die Klärung der Frage, ob diese in der Seife nur als Füllmaterial anzusprechen sind, oder ob sie irgend eine schädigende oder begünstigende Wrkg. ausüben. Gearbeitet wurde mit Resen aus dem Harze der Schlitzfichte, welches nach näher angegebenen Verf. hergestellt wurde, und mit 3 verschiedenen ungefüllten Handelsseifen. Es ergab sich, daß Resenzusatz

das Schäumungsvermögen aller Seifen beträchtlich heruntersetzte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 895—96. November 1914. Chapel Hill. Univ. f. North-Carolina.)

GRIMME.

**Harold H. Brown**, *Explosivität von Getreidestaub*. Nach den exakt durchgeführten Verss. des Vfs. kommen für Mehlexplosionen folgende Gefahrenquellen in Betracht: Gebrauch offener Lampen und Heizquellen, Eindringen von Fremdkörpern in die Mahlgänge, elektrische Funken von Motoren etc. und Reibungslektrizität. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 934—37. November [8/10.] 1914. Buffalo.)

GRIMME.

**J. Merritt Matthews**, *Farbstoffe und Textilindustrie*. Besprechung der durch den Ausfall der deutschen Farbstoffeinfuhr bedingten Schwierigkeiten für die amerikanische Textilindustrie. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 942—45. November [9/10.\*] 1914. New York City.)

GRIMME.

**I. F. Stone**, *Teerfarben in Amerika*. Sammelreferat über die Entw. der amerikanischen Teerfarbenindustrie, die Beschaffung der Rohmaterialien, Wert des Farbenimports aus Deutschland, Forderung von Schutzzoll für die einheimische Industrie und Änderung des Patentgesetzes. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 946—50. November [9/10.\*] 1914.)

GRIMME.

**Bernhard C. Hesse**, *Linderung der Farbstoffkrisis*. Vorwürfe an die amerikanischen Verbraucher, stets die deutschen Farbstoffe bevorzugt zu haben, und Aufforderung zur energischen Unterstützung der einheimischen Industrie. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 953. November [9/10.\*] 1914. New York. 90 William St.)

GRIMME.

**Arthur Prill**, *Amerikanische Textilindustrie*. Wegen der jetzt zutage tretenden Farbstoffkrisis in der amerikanischen Textilindustrie fordert Vf. zu gesetzgeberischen Maßnahmen zur schnellen Entw. der Farbstoffindustrie auf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 945—36. Nov. [9/10.\*] 1914.)

GRIMME.

**Alfred L. Lustig**, *Bedürfnisse der Textilindustrie*. Aufforderung zum energischen Ausbau der amerikanischen Farbenindustrie. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 950—52. Nov. [9/10.\*] 1914. Apponaug, R. I. The APPONAUG Industrie.)

GRIMME.

**Lucien Liais**, *Das Undurchlässigmachen der Gewebe durch Imprägnieren der Bestandteile derselben. Beobachtungen über die Prüfung der Widerstandsfähigkeit der Gewebe*. Das beste Verf. zum Undurchlässigmachen der Gewebe besteht darin, die Bestandteile derselben (Ketten- u. Einschlagfäden) mit der geeigneten Substanz, z. B. einer Kautschuklg., zu imprägnieren. Die Güte eines Gewebes hängt von der Widerstandsfähigkeit, welche die Ketten- und Einschlagfäden bei der Reibung gegeneinander zeigen, u. nicht vom dynamometrischen Widerstande oder der prozentualen Verlängerung ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 176—78. [1/2.\*].)

DÜSTERBEHN.

**Friedrich Moll**, *Die Imprägnierung des Holzes nach dem Verfahren des Dr. Boucherie*. Abhandlung über die technische Ausgestaltung des Boucherieverfahrens und über die Anwendung von Kupfervitriol als Imprägnierstoff. (Chem. Apparatur 2. 49—53. 25/2. und 63—67. 10/3. Berlin-Südende.)

JUNG.

**R. C. Palmer**, *Einfluß des Druckes auf die Ausbeute bei der zersetzenden Destillation von Hartholz*. Die Verss. wurden mit Birken- und Abornholz ausgeführt. Es ergab sich, daß Steigerung des Druckes die *Alkoholausbeute* steigert unter gleichzeitiger Verringerung der *Essigsäure*, der *emphyreumatischen Stoffe*

und des Teers. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 890—93. Nov. [5/8.] 1914. Madison, Wisconsin. Forest Prod. Lab) GRIMME.

F. W. Bushong, *Mitteilungen über die Zusammensetzung von mittelkontinentalem Petroleum*. Genaue fraktionierte Dest. unter Innehaltung kleiner Fraktionen (von 2 zu 2<sup>o</sup>) ergab neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger Verb. ( $C_{17}H_{20}O_6$  u.  $C_{16}H_{16}O_3$ ) in der Hauptsache KW-stoffe der allgemeinen Formeln  $C_nH_{2n}$  u.  $C_nH_{2n-14}$ . Außerdem konnte ein KW-stoff  $C_{15}H_{20}$  isoliert werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 888—90. November. [14/8.] 1914. Pittsburgh. PA. 3447 Parkview Ave.) GRIMME.

D. W. Jayne, *Die Lage der amerikanischen Teerdestillation*. Vorschläge zur Hebung der amerikanischen Teerdestillation und Aufforderung zur Emanzipation vom deutschen Marke gipfelnd in der Herst. amerikanischer Farbstoffe aus amerikanischen Teerprodd. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 752—53. Nov. [9/10.]\* 1914. Frankford, Philadelphia. BARRETT Manuf. Co.) GRIMME.

## Patente.

**Kl. 8i. Nr. 283232** vom 3/4. 1913. [6/4. 1915].

Walther Mathesius und Moritz Freiburger, Charlottenburg, *Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen von Laugen der Bäckerei*. Die Laugen werden zuerst in an sich bekannter Weise mit Ätzkalk kaustifiziert, dann mit Hypochlorit in der Wärme, jedoch nur so weit behandelt, daß die Laugen keine oxydierenden Eigenschaften erhalten, worauf eventuell noch reduzierende Mittel, z. B. Sulfite, Eisenvitriol o. dgl., zugesetzt werden.

**Kl. 8k. Nr. 283302** vom 2/4. 1914. [7/4. 1915].

Volkmar Klopfer, Dresden-Leubnitz, *Verfahren zur Lösung, bezw. Quellung von Pflanzeneiweiß*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Türkischrotöl. Das Eiweiß löst sich zu einer durchscheinenden, klebenden M., die für Appreturmassen und für andere Präparate verwendbar ist.

**Kl. 12i. Nr. 283276** vom 25/5. 1913. [9/4. 1915].

Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen*, dadurch gekennzeichnet, daß der Ofen in der unmittelbaren Umgebung der Elektroden mit einem kalkarmen Kohle-Kalkgemisch, in seinen übrigen Teilen mit reinem Kalk oder kalkreicher Kohle-Kalkmischung beschickt wird.

**Kl. 12i. Nr. 283182** vom 28/4. 1914. [6/4. 1915].

Willy Hubmann, Oberheldrungen, *Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium*. Es wird die lediglich von groben Verunreinigungen, wie Rückständen, Kieselrit u. dgl., befreite schlammige Rohsalzlg. ohne vorhergehende Klärung zum Auskrystallisieren gebracht, worauf der mit den Krystallen ausgeschiedene Schlamm durch intensives Behandeln des Gemisches im Gegenstrom mit Endlauge eventuell unter Zubilfenahme von einzublasender Luft beseitigt wird.

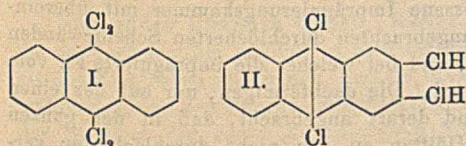
**Kl. 12o. Nr. 282567** vom 31/3. 1914. [7/4. 1915].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Tetrachlortoluol aus Toluol*. Es wurde gefunden, daß sich reines

*Tetrachlortoluol* in beinahe theoretischer Ausbeute erhalten läßt, wenn man unter Anwendung von Eisen oder wasserfreiem Eisenchlorid als Überträger Chlor auf *Toluol* in möglichst homogener Rk. einwirken läßt. Dies erreicht man unter energischem Durchrühren des Toluols und Einw. des Chlors in verd. Zustände in der Weise, daß man das Zuleitungsrohr für das reine Chlorgas ganz erheblich über der Flüssigkeitsoberfläche ausmünden läßt, so daß das Chlor sofort durch den bei der Rk. entstehenden Chlorwasserstoff verd. wird. Zu Anfang des Prozesses ist Kühlung auf 12—15° erforderlich, weil sonst größere Mengen von Kondensationsprodd. als Destillationsrückstand auftreten, die durch Einw. des Eisenchlorids auf die bei höherer Temp. gebildeten, in der Seitenkette chlorierten Prodd. entstanden sind. Sobald die Gewichtszunahme der B. von *Trichlortoluol* entspricht, oder sobald die Reaktionsfl. infolge Ausscheidung von kristallisiertem *Trichlortoluol* sich stark verdickt, wird sie durch Erwärmen verflüssigt und man chloriert nun bei einer dem Ansteigen des F. entsprechenden allmählich von 30—50° gesteigerten Temp. unter fortwährendem Rühren weiter bis zur völligen Umwandlung in *Tetrachlortoluol*. Das Auftreten der erwähnten Kondensationsprodd. in nennbarem Betrage ist beim Erwärmen auf 30—50° in der Endphase nicht mehr zu befürchten.

Kl. 12o. Nr. 283106 vom 16/11. 1912. [9/4. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von *Tetrachlordihydroanthracen*, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung der reinen 9,9,10,10-Tetrachlorverb. und des reinen 2,3,9,10-Tetrachlordihydroanthracens *Anthracen* oder *9,10-Dichloranthracen* bei niedriger Temp. in Chloroform oder Tetrachloräthan oder bei höherer Temperatur in Benzol, Toluol oder sonstigen Kohlenwasserstoffen mit Chlor behandelt. Tiefe Temperaturen, sowie die Anwendung von Chloroform oder Tetrachloräthan begünstigen die Entstehung des 9,9,10,10-Tetrachlordihydroanthracens; höhere Temp., Bzl. und ähnliche Lösungsmittel sowie gewisse Überträger, z. B. Phosphorpentachlorid, dirigieren das Chlor derart, daß sich vorzugsweise 2,3,9,10-Tetrachlordihydroanthracen bildet. In w. Chlf. oder k. Bzl. entstehen Gemenge beider Isomeren. 9,9,10,10-



*Tetrachlordihydroanthracen* (I) bildet große, derbe Prismen, an feuchter Luft rauchend, F. 180°; in Tetrachlorkohlenstoff wl.; in k., konz. Schwefelsäure sll., die intensiv orange Farbe wird nach einigen Sekunden tief blaugrün; sll. in

20%ig. Oleum, die braune Lsg. wird nach einigen Sekunden intensiv rubinrot; wird beim kurzen Erwärmen mit Pyridin rot; beim trockenen Erhitzen entsteht 2,9,10-Trichloranthracen, F. 175°; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Methylalkohol entsteht *Anthrachinon*. — 2,3,9,10-Tetrachlordihydroanthracen bildet ein wolliges Aggregat spitzer Nadelchen, an feuchter Luft beständig; F. 139—140°; in Tetrachlorkohlenstoff sll.; in k., konz. Schwefelsäure wl., die hellgelbe Lsg. wird langsam grünlich; in k. 20%ig. Oleum wl., die grüne Lsg. wird nach einigen Sekunden intensiv grün; beim trockenen Erhitzen sowie beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2,9,10-Trichloranthracen, F. 175°; bleibt beim Kochen mit Methylalkohol unverändert.

Kl. 12o. Nr. 283213 vom 7/6. 1913. [6/4. 1915].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von *Anthrachinon*. Das Verf. besteht darin, daß man *Anthracen* bei

Ggw. eines geeigneten Lösungs- oder Suspensionsmittels erst bei Temp. unter 60° mit Salpetersäure behandelt und die Umsetzung des gebildeten Zwischenprod. zu *Anthrachinon* in Ggw. von Salpetersäure bei höheren Temp. vornimmt. Als Lösungsmittel sind alle organ. Fl. geeignet, die gegen Salpetersäure beständig sind, wie z. B. Eg., Nitrobenzol, Chlorbenzol, Trichlorbenzol. Man gewinnt so auch bei Anwendung von weniger reinem Anthracen unmittelbar außerordentlich reines Anthrachinon.

**Kl. 12o. Nr. 283304** vom 28/12. 1913. [9/4 1915].

**Rudolf Adler**, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung löslicher oder gelöster Celluloseabkömmlinge*, darin bestehend, daß man das in üblicher Weise durch Erhitzen von *Cellulose* mit Salpetersäure erhaltene Reaktionsgemisch mit Hydroxyden oder Carbonaten der Erdalkalien oder Schwermetalle vermengt, aus dem erhaltenen Salzgemisch die löslichen Nitrats mit W. auslaugt, das gewaschene Salz der oxydierten Cellulose mit einer S., deren entsprechendes Erdalkalisalz oder Schwermetallsalz in W. unl. ist, zersetzt, hierauf die zur Lsg. der oxydierten Cellulose erforderliche Menge einer Alkali- oder Ammoniaklsg. hinzufügt, die Fl. vom unl. Erdalkali- oder Schwermetallsalz trennt u. sie hierauf gegebenenfalls auf eine beliebige Konzentration oder zur Trockne eindampft. Die so hergestellten Lsgg. der oxydierten Cellulose stellen je nach dem Konzentrationsgrade mehr oder minder viscose Fl. dar. Bei Vermeidung eines Überschusses an Alkali sind sie, in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, unbegrenzte Zeit haltbar. Das wasserfreie Prod. ist in größeren Schichten je nach dem Reinheitsgrade schwach gelblich bis farblos und bildet im gemahlene Zustande ein weißes, in W. ll. Pulver. Nach Zusatz einer S. wird aus den wss. Lsgg. eine glasklare, bei reinen Prodd. völlig farblose Gallerte ausgeschieden. Die Prodd. können in Form ihrer Lsgg. zur Herst. von Gegenständen aus reiner Cellulose dienen, indem man sie, in entsprechende Form gebracht, durch S. oder Erhitzen auf höhere Temp. in die unl. Form überführt.

**Kl. 85a. Nr. 282944** vom 25/9. 1913. [29/3. 1915].

**Anders Andersen Pindstoft**e, Frederiksberg b. Kopenhagen, *Vorrichtung zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Kohlensäure oder anderen Gasen*, bei welcher Gas und Fl. zusammen durch eine geschlossene Imprägnierungskammer mit übereinander in passenden Zwischenräumen angebrachten durchlöcherten Scheidewänden im Zickzackweg hinaufgedrückt werden, und bei welcher die imprägnierte Fl. vom obersten Teil der Kammer abgeführt wird. Die dachförmigen, nur auf der einen Hälfte durchlöcherten Scheidewände sind derart angebracht, daß in der ganzen Höhe der Kammer die durchlöcherten Hälften zu den nicht durchlöcherten ver setzt liegen.

**Kl. 85a. Nr. 283154** vom 6/11. 1913. [31/3. 1915].

**Josef Tillmans** und **Oskar Heublein**, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Regenerieren von Stoffen, welche, wie Braunstein, Manganpermutit und sonstige manganhaltige Materialien, manganhaltiges Wasser beim Durchfiltrieren entmanganen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus diesen Stoffen bestehende Filtermasse alkal. macht und dann eine Zeitlang Luft hindurchleitet.

**Kl. 85a. Nr. 283155** vom 18/12 1912. [31/3. 1915].

**Otto Vollmar**, Dresden, *Verfahren zum Enteisenen und Entmanganen von Wasser*. Es wird das zu reinigende und zu klärende W. durch einen mit Algen, wie *Siderocapsa dresdensis* oder *Treibii*, *Clonothrix fusca*, *Crenothrix polyspora*, *Leptothrix ochracea*, beschickten Filter- oder Klärkörper hindurchgeleitet.