Chemisches Zentralblatt.

1915 Band I. Nr. 24. 16. Juni.

Apparate.

Merle Randall und **F. Russell v. Bichowsky**, *Vakuum- und Druckhähne.* Es wird eine Reihe von Ein-, Zwei- und *Mehrweghähnen* für Vakuum u. Druckapparate beschrieben. Die Einzelheiten sind aus den dem Original beigegebenen Zeichnungen ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 137—44. Januar 1915. [11/11. 1914.] Berkeley. Univ. of California. Chem. Lab.) STEINHORST.

James C. Mc Cullough, *Gebläselampe für Naturgas.* Zur Mischung des Gases mit der Luft wird vor den Brenner eine kleine Mischkammer eingebaut. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 144. Januar.) STEINHORST.

Theodore Cohen, *Ein geänderter Kippscher Apparat.* Beschreibung eines mit einfachen Mitteln herstellbaren *Kippschen Apparates.* Die Anordnung und Arbeitsweise ist aus den dem Original beigegebenen Abbildungen ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 145—46. Januar. Brooklyn, N. Y. Commercial High School.) STEINHORST.

J. N. Pearce, *Ein erprobter Heizapparat für konstante Temperaturen für Arbeiten mit Polarimetern und Refraktometern.* Der im Original abgebildete Heizapparat besteht aus einem runden, zylindrischen Kessel, der mittels elektrischer Lampen, bezw. eines Bunsenbrenners erwärmt wird. Zwischen zwei Leitungen, durch die das konstant erwärmte W. aus dem Heizapparat strömt, wird das Beobachtungsrohr gebracht. Die Temp. ist bis auf $\pm 0{,}01$—$0{,}02^{\circ}$ konstant. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 147—49. Januar. The State Univ. of Iowa. Physical Chem. Lab.) STEINHORST.

Arthur John Hopkins, *Nickelchromdrahtnetze.* Herstellungsverfahren und Kosten von Nickelchromdrahtnetzen, dieselben finden infolge ihrer Widerstandskraft gegen Flammen weite Verwendung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 321—23. Februar 1915. [7/12. 1914.] AMHERS College.) STEINHORST.

Earl of Berkeley und **E. G. J. Hartley**, *Über eine neue Form eines Schwefelsäuretrockengefäßes.* Bei der vom Vf. empfohlenen Form perlt das feuchte Gas nicht durch die Fl. hindurch, sondern streicht über die nach Möglichkeit vergrößerte Oberfläche. Hierdurch wird insbesondere die Mitnahme von H_2SO_4-Dämpfen verhindert. (Philos. Magazine [6] **29**. 609—13. April.) BYK.

Chenard, *Über die Fraktionierungsapparate des Laboratoriums.* Entgegnung auf die Mitteilungen von VIGREUX (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 682; C. **1914**. II. 746), wobei Vf. zu dem Ergebnis kommt, daß bei der Trennung von A. und W. eine CHENARDsche Röhre mit neun Windungen, bei der Trennung von Bzl. und Toluol eine CHENARDsche Röhre mit zwei Kugeln einem VIGREUXschen Aufsatz

von 80 cm Länge mit 32 Plättchen, 33 Ringen und 256 Spitzen gleichwertig ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 38—41. 20/1.) DÜSTERBEHN.

E. H. Riesenfeld und **H. F. Möller**, *Eine neue Mikrowage.* Es wird eine Mikrowage beschrieben, die eine Verbesserung der NERNSTschen Mikrowage ist. Sie verträgt eine Maximalbelastung von $5 \cdot 10^{-3}$ g u. erlaubt, als geringstes Gewicht $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ zu wägen, womit sie die empfindlichste aller bekannten Mikrowagen sein dürfte. Diese hohe Empfindlichkeit wurde hauptsächlich durch eine neue Art der Aufhängung des Wageschälchens erreicht. (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 131—36. 1/4. 1915. [22/9. 1914.] Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ira Remsen, *Die Entwicklung der chemischen Forschung in Amerika.* Zusammenfassender Vortrag. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1—7. Januar 1915. [9/11. 1914*.] Baltimore, MD. JOHN HOPKINS Univ.) STEINHORST.

A. O. Rankine, *Notiz über die relativen Dimensionen der Moleküle.* Aus Messungen des Vfs. betreffend die Viscosität von Gasen bei verschiedenen Tempp. berechnet er nach der Theorie von SUTHERLAND (Philos. Magazine [5] **36**. 507), die die Anziehungskräfte der Moleküle bei den Zusammenstößen berücksichtigt, die Radien von Cl_2 $1{,}60 \cdot 10^{-8}$ cm, Br_2 $1{,}71 \cdot 10^{-8}$ cm, J_2 $1{,}88 \cdot 10^{-8}$ cm, A $1{,}28 \cdot 10^{-8}$ cm, Kr $1{,}38 \cdot 10^{-8}$ cm, Xe $1{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm. Das Verhältnis der Radien für Cl_2 : A, Br_2 : Kr, J_2 : Xe ist merklich konstant, und zwar 1,25, 1,24, 1,23. Danach haben die Volumina der Halogenmoleküle zu den entsprechenden Edelgasen sehr nahezu das Verhältnis 2. Unter Berücksichtigung der Mol.-Geww. ergibt sich das Verhältnis der molekularen D.D. von Cl_2 : A gleich 0,93, Br_2 : Kr 1,01, J_2 : Xe 1,02; d. h. entsprechende Halogene und Edelgase haben praktisch die gleiche D. des Moleküls. Ebenso ist das Verhältnis der SUTHERLANDschen Konstanten in allen Fällen das gleiche, nämlich 2,3. (Philos. Magazine [6] **29**. 552—55. April. University College. London.) BYK.

T. Carlton Sutton, *Die Formel von van der Waals (und die Verdampfungswärme).* (Vgl. APPLEBEY und CHAPMAN, Journ. Chem. Soc. London **105**. 734; C. **1914**. I. 1805.) APPLEBEY und CHAPMAN vergleichen in Wahrheit ihre berechneten Werte nicht mit direkt beobachteten, sondern mit solchen, die aus Beobachtungen auf einem von ihrem eigenen nicht sehr abweichenden Wege berechnet worden sind. Die Umrechnung auf die wirklich beobachteten Werte der Verdampfungswärme zeigt, daß die modifizierte VAN DER WAALSsche Formel und der anschließende Ausdruck für die Verdampfungswärme bei nichtassoziierten Fll. gut stimmen, nicht aber bei assoziierten. Somit ist die Konstante in diesem Ausdruck als ein gutes Kriterium für die Assoziation im fl. Zustand zu gebrauchen. (Philos. Magazine [6] **29**. 593—99. April. Melbourne.) BYK.

A. Smits, *Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte und die Passivität der Metalle. I.* (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 743 bis 757. [10/10. 1914.] Amsterdam. Anorgan.-Chem. Lab. d. Univ. — C. **1914**. II. 970.) MEYER.

P. Ludwik, *Kohäsion und Atomvolumen.* Nach früheren Darlegungen des Vfs. (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 519; C. **1914**. II. 382) ist die spezifische Volumvergrößerung für verschiedene Elemente annähernd die gleiche,

falls deren absol. Tempp. proportional den absol. Schmelztempp. geändert werden, in welchem Falle dann auch mittlerer Atomabstand, Schwingungsamplitude usw. in etwa gleichen Verhältnissen geändert werden. Derartige Zustände wurden als homologe bezeichnet. In solchen *homologen Molekularzuständen* zeigen viele *Metalle* auch in mancher Beziehung analoges technologisches Verhalten, so bei der Formänderungsgeschwindigkeit, bei Rekrystallisationsvorgängen. Bei technologischen Eigenschaften, die eine Temperaturfunktion sind, also auch bei der Kohäsion, muß daher die Molekularhomologie beachtet werden. Es erscheint also wahrscheinlich, daß die Kohäsion in Form der „effektiven Zugfestigkeit" wesentlich von der gegenseitigen Entfernung der Atome, also vom Atomvolumen abhängt. Eine Beziehung zwischen Zugfestigkeit und Atomvolumen muß auch der Molekularhomologie Rechnung tragen, was versuchsweise mittels der Gleichung $\sigma_B = kn(T_\varrho - T)$ versucht wird. Hier bedeutet σ_B die effektive Zugfestigkeit, k eine Konstante, n die Atomkonzentration, bezw. den reziproken Wert des Atomvolumens, T_ϱ die absol. Schmelztemp., T die absol. Versuchstemp. Beim absol. Nullpunkte erreicht σ_B seinen Höchstwert $kn\,T_\varrho$, der, wie an anderer Stelle gezeigt werden konnte, ungefähr proportional $\frac{c}{\alpha}\cdot\gamma$ ist, wo c die spezifische Wärme, α der thermische Ausdehnungskoeffizient, und γ das spezifische Gewicht ist. Die Konstante $\frac{c}{\alpha}\cdot\gamma$ scheint eine bedeutsame Materialcharakteristik zu sein, die z. B. dem Volummodul ungefähr proportional ist, während der von der Temp. unabhängige Quotient $\frac{c}{\alpha}$ etwa proportional sowohl der Schmelzwärme ist, als auch jener Wärmemenge, die nötig ist, um die Gewichtseinheit homolog zu erwärmen. Die oben gegebene Gleichung wurde mit der Konstanten $k = 424$ an mehreren Metallen geprüft und angenähert bestätigt gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. **88.** 632—37. 13/10. [2/7.] 1914. Wien. Techn. Hochschule.) MEYER.

J. B. Goebel, *Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus kryoskopischen Messungen. Berechnung des Hydrolysengrades.* Die seitherige Gleichung (Ztschr. f. physik. Ch. **81.** 298; C. **1913.** I. 489) zur Berechnung der Zahl c_r der in einer wss. Lsg. vorhandenen Mole aus der Gefrierpunktserniedrigung Δ:

$$c_r = 0{,}705 \log (1 + \Delta) + 0{,}24\Delta + 0{,}004\Delta^2$$

wurde abgeändert in $c_r = 0{,}705 \log (1 + \Delta) + 0{,}24\Delta + 0{,}004\Delta^2 - 0{,}0002\Delta^6$, wodurch die Gleichung bis zu Gefrierpunktserniedrigungen von 2,7 brauchbar wird. Die Anwendung dieser Gleichung auf starke binäre Säuren führte innerhalb des angegebenen Konz.-Intervalles zu einer guten Konstanz des Ausdruckes $k = c_2^2/c_1$. Die für die Säuren berechneten Konstanten k stehen in einem gewissen Zusammenhange mit den LE BLANCschen Zersetzungswerten. Bezeichnet man diese mit z, so gilt mit guter Annäherung die Gleichung $k = 0{,}33/\sqrt{z}$. Mit Hinsicht auf die binären Salze wurden folgende Regeln abgeleitet. Das schließliche Abfallen der unter der Annahme des einfachen Ionenzerfalles berechneten „Dissoziationskonstanten" deutet darauf hin, daß in der Lsg. Komplexionen oder Komplexmoleküle oder beide Molekülarten vorhanden sind. Die früher für binäre Salze AB berechneten Doppelmolekülkonzentrationen (A_2B_2) lassen sich auch als mittlere Komplexionenkonzentrationen $^1/_2[(A_2B) + (AB_2)]$ auffassen, wenn angenommen wird, daß keine oder nur wenig Doppelmoleküle existieren. Mit Hilfe der neuen Gleichung wurde schließlich für eine Reihe von Alkalisalzen die Dissoziationskonstante k berechnet. Mit höheren Konzentrationen tritt fast durchweg ein Abfallen der Zahl k ein. Die gruppenweise Zusammenstellung von Dissoziations-

konstanten der hier in Betracht gezogenen Säuren und Salze läßt gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen. Es wurde der *Hydrolysengrad von Na-Acetat* und *Na-Carbonat* berechnet und in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von SHIELDS gefunden. Bei diesen Rechnungen wurden die *Dissoziationskonstanten von* CH_3COONa, $NaOH$ und Na_2CO_3 benutzt, die mit Hilfe der neuen Gleichung ermittelt worden waren. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 49—62. 24/11. [2/7.] 1914. Mainz.) MEYER.

G. Bakker, *Die Struktur der Capillarschicht und die Zahl von Avogadro.* (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 129; C. **1914**. I. 937.) Die Oberflächenspannung ist von GAUSS irrigerweise als Intensitätsfaktor der potentiellen Oberflächenenergie aufgefaßt worden. Man kann sie als die totale Abweichung von dem Gesetze von PASCAL betrachten. Stellt also p_N den Dampfdruck vor u. $\overline{p_T}$ den mittleren hydrostatischen Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche der Capillarschicht, bedeutet ferner H die Oberflächenspannung und ξ die Dicke der Capillarschicht, so ist $H = (p_N - \overline{p_T})\xi$. Die Größe $\overline{p_T}\xi$ ist die Arbeit durch den hydrostatischen Druck $\overline{p_T}$ (parallel der Oberfläche) geleistet bei der B. der Capillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche, denn ξ ist das Volumen der Capillarschicht pro Einheit ihrer Oberfläche; die Vergrößerung der freien Energie ist also $-\overline{p_T}\xi$, während $p_N\xi$ die Verminderung der freien Energie darstellt. Als Zunahme der freien Energie hat man deshalb $(p_N - \overline{p_T})\xi$, und die sogenannte Capillarenergie wird $H = (p_N - \overline{p_T})\xi$ und hat also numerisch denselben Wert wie die Oberflächenenergie. Die Theorien von GAUSS und LAPLACE sind nach derselben Seite hin unvollständig; denn ebensowenig wie es KANT und LAPLACE gelungen ist, ausschließlich mit Hilfe von Attraktionskräften eine Kosmogenie aufzubauen, ebenso ist es nicht möglich, eine vollständige Theorie der Fl. u. Capillarität zu schaffen, ausschließlich mit Hilfe von molekularen Attraktionskräften.

Die Stoffe selbst werden nach LAPLACEscher Weise durch ein stetiges Agens ersetzt, und als Potentialfunktion der Attraktionskräfte zwischen ihren Elementen wird die Funktion $-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$ eingeführt. Für die Dicke ξ der Capillarschicht wird die Formel $\xi = \gamma\frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}$ aufgestellt, wo H die Oberflächenspannung, a die Konstante der LAPLACEschen Formel für die Kohäsion, ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten der Fl. und des Dampfes, γ eine Konstante bedeutet.

Wenn N die AVOGADROsche Zahl, Mr_i die molekulare innere Verdampfungswärme und $[M\varepsilon_s]$ die molekulare, capillare Energie $\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)(Mv_1)^{2/3}$ darstellt, während i ein Faktor in der Nähe von 0,39 ist, so wurde für tiefe Tempp. theoretisch für nicht assoziierte Stoffe gefunden: $\sqrt[3]{N} = i\frac{M \cdot r_i}{[M\varepsilon_s]}$. Mit dem theoretischen Werte $i = 0{,}39$ stimmt am besten die PERRINsche Zahl $N = 6{,}85 \cdot 10^{22}$ überein. Für assoziierte Stoffe werden die Werte von i im Einklang mit der Theorie viel kleiner als bei nicht assoziierten Stoffen. Die analytische Bedeutung von i bei tiefen Tempp. wird gegeben durch die Formel $i = \frac{n_1}{1+q}$, wo n_1 die Zahl der Molekelschichten der Fl., die zur B. der Capillarschicht beigetragen haben, bedeuten, während q gegeben ist durch $q = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1}$, wo ε_1 die Energie der Fl., ε_2

die des Dampfes und ε die Energie der Capillarschicht pro Maßeinheit bedeutet. Wäre der Übergang zwischen Fl. und Dampf diskontinuierlich, so wäre $n_1 = 1$ und $q = 1$ und deshalb $i = 0{,}5$ statt 0,39—0,40, wie die experimentellen Daten und die Theorie für einfache Stoffe ergeben haben. Bei komplizierten Stoffen liegt i ein wenig unterhalb 0,39 und differiert also noch mehr von 0,5. Daher lehnt die Theorie einen völlig diskontinuierlichen Übergang zwischen Fl. und Dampf ab. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 1—48. 24/11. [20/6.] 1914.) MEYER.

W. Ellis Williams, *Über die Bewegung einer Kugel in einer zähen Flüssigkeit.* Die Theorie und auch die Verss., die von anderer Seite vorliegen, behandeln bisher wesentlich nur die Grenzfälle sehr großer oder sehr kleiner Geschwindigkeit. Vf. betrachtet daher theoretisch und experimentell den Fall mittlerer Geschwindigkeiten und beschränkt sich zur Vereinfachung auf die Annahme, daß sich die Kugel gleichförmig und geradlinig bewegt. Die Bewegung der Fl. wurde durch Al-Pulver sichtbar gemacht und photographiert. Die Stromlinien wurden für Geschwindigkeiten bis zum 720-fachen der kritischen entworfen. Zur passenden Veränderung der Viscosität wurden Gemische von Glycerin und W. von verschiedener Zus. benutzt. Die Bewegungen in irgend zwei Fll. mit geometrisch ähnlichen Begrenzungen sind ähnlich, wenn in beiden Fällen Va/v den gleichen Wert hat; V bedeutet dabei die Geschwindigkeit der Kugel, a ihren Radius, v den kinematischen Viscositätskoeffizienten. Die Verss. wurden in rechteckigen Trögen ausgeführt. Die Theorie knüpft an STOKES an und geht von dem Fall aus, daß sich das Zentrum der Kugel im Zentrum eines kubischen Gefäßes befindet. Es gelingt, diese zunächst nur für begrenzte Fll. gültige Lsg. auf gewisse Fälle unendlich ausgedehnter Fll. anzuwenden. (Philos. Magazine [6] **29**. 526—52. April. Bangor. University College.) BYK.

Inanendranath Mukhopâdhyâya, *Elektrische Synthese von Kolloiden.* Verss. über Metallzerstäubung, sowie Zerstäubung organischer Verbb. wie α-Naphthol, Benzophenon, Dibenzyl, Anthracen etc. mittels Bogenelektroden. Der Vorgang dürfte wohl als thermaler Prozeß aufzufassen sein. (Vgl. BENEDICKS, Kolloidchem. Beih. 229; C. **1913**. I. 1746.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 292—97. Februar 1915. [11/12. 1914.] Calcutta. India. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

M. Polányi, *Über Adsorption und Capillarität vom Standpunkt des II. Hauptsatzes.* Einige thermodynamische Betrachtungen, die im Original nachzulesen sind. (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 622—31. 13/10. [11/6.] 1914. Karlsruhe i. B. Technische Hochschule.) MEYER.

Theodore W. Richards und **Edward P. Bartlett**, *Kompressibilitäten von Quecksilber, Kupfer, Blei, Molybdän, Tantal, Wolfram und Silberbromid.* (Vgl. S. 819.) Die Kompressibilität wurde durch eine Differenzmethode bestimmt, indem diejenige jeder einzelnen Substanz durch Vergleich mit der von Hg ermittelt wurde. Die Kompressibilität des Hg ist auf die von Fe bezogen. Das Piezometer bestand aus einem zylindrischen Gefäß aus Glas oder weichem Fe, das mit Hg gefüllt und so angeordnet war, daß die einzige freie Oberfläche des fl. Metalls sich in einer Capillarröhre befand, wo sehr kleine Volumänderungen gemessen werden konnten. Ein bestimmtes Niveau wurde durch elektrischen Kontakt festgelegt. Gewogene Tropfen Hg wurden nacheinander zugegeben und das Verhältnis zwischen dem Tropfengewicht und dem zur Erreichung des Normalniveaus erforderlichen Druck in jedem einzelnen Falle festgestellt. Durch Eintauchen bekannter Mengen der übrigen Materialien in Hg konnte man ihre Kompressibilität, bezogen auf Hg, fest-

stellen. Die Kompressibilitäten bei 20° waren: Cu 0,76, Pb 2,35, Hg 3,96, Mo 0,47, Ta 0,54, W 0,28, AgBr 2,70. Die Zahlen sind auf die Druckeinheit 1 Megabar bezogen, d. h. den Druck einer Megadyne per qcm, der 2% mehr beträgt als 1 kg/cm², u. sind mit 10^6 multipliziert. Das Druckgebiet, in dem die Kompressibilität untersucht wurde, lag zwischen 100 und 500 Megabar. Bemerkenswert ist die abnorm niedrige Kompressibilität von W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 470 bis 481. März. [6/1.] WOLCOTT GIBBS Memorial Lab. der HARVARD Univ. Cambridge, Massachusetts.) BYK.

Albrecht Bethe und **Theodor Toropow**, *Über elektrolytische Vorgänge an Diaphragmen.* Teil I. *Die Neutralitätsstörung.* Schaltet man in eine neutrale Elektrolytlsg. ein *Diaphragma aus Pergament*, *Kollodium*, *Gelatine*, *Schweinsblase*, *Eiereiweiß*, *Agar-Agar*, *Kohle oder Ton* ein, so tritt bei Anlegung eines elektrischen Potentialgefälles eine Störung der Neutralität zu beiden Seiten des Diaphragmas ein. Auf der Anodenseite nimmt die Konzentration der H'-Ionen ab, auf der Kathodenseite zu. Die Größe der Störung kann bis zu drei Zehnerpotenzen betragen. Die Störungszeit, d. h. die Zeit, welche zur Hervorbringung einer Neutralitätsstörung von bestimmter Größe (beurteilt am Umschlag von Rosolsäure als Indicator) nötig ist, ist von der angelegten Spannung abhängig, und zwar verläuft die Zeitkurve, bezogen auf die Spannung, ähnlich wie eine gleichseitige Hyperbel. Die gefundenen Abweichungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Störungszeit zusammengesetzt ist aus einer Zeit der eigentlichen Störung an der Grenze u. einer Zeit der Ausbreitung bis zur Sichtbarkeitsgrenze. Nur der letztere Prozeß zeigt, bezogen auf die Spannung, einen hyperbolischen Verlauf. Die Ausnutzung der Strommenge nimmt bei Kollodium und Pergament mit dem Ansteigen der Spannung ab, bei Gelatine dagegen zu. Die Minimalspannung, bei welcher noch eine Störung beobachtet wurde, betrug bei Pergament 1 Volt bei 13 cm Elektrodenabstand; bei anderen Diaphragmen lag dieselbe höher. Die Dicke des Diaphragmas ist ohne Einfluß. Mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten nehmen die Störungszeiten bei gleichbleibender Spannung ab. Die Elektrizitätsmengen dagegen, welche zur Hervorrufung der Störung notwendig sind, nehmen wesentlich zu. Die Neutralitätsstörung erfolgt um so schneller, je höher die Temp. ist. Die gefundene Kurve Störungszeit—Temp. zeigt eine große Ähnlichkeit mit der Temperaturkurve des Ausdruckes: Reibung des W. / $\sqrt{\text{Dissoziation des W.}}$ Bei Gelatine nehmen die Störungszeiten in der Nähe des Schmelzpunktes stark zu. Nach dem Schmelzen tritt keine Störung mehr ein. Die Zeit der Neutralitätsstörung ist weiterhin abhängig von der Natur des gewählten Elektrolyten. Die Anionen haben bei allen untersuchten Membranen fast den gleichen Einfluß. Die Neutralitätsstörung wird am meisten gefördert durch die dreiwertigen, weniger durch die zweiwertigen und am wenigsten durch die einwertigen Anionen. Es ergab sich die Reihenfolge: Citrat, PO_4, C_2O_4, SO_4, J, Br, Cl, NO_3. Der Einfluß der Wertigkeit ist bei den Kationen gerade umgekehrt. Für Pergament, Gelatine und Schweinsblase ergab sich ziemlich übereinstimmend folgende Reihe: NH_4, Li, K, Cs, Na, Mg, Ba, Ca, La, $Co(NH_3)_6$. Bei Kollodium und chromierter Gelatine wurden Platzänderungen im Bereich der ein- u. zweiwertigen Kationen beobachtet. Aber auch hier bleiben im großen u. ganzen die einwertigen am einen Ende der Reihe, während die dreiwertigen das andere Ende einnehmen. Bei Gelatine wurde eine Umkehr des Störungsortes, d. h. Auftreten alkal. Rk. auf der Kathodenseite, beobachtet, wenn als Elektrolyt mehrwertige Kationen in Verb. mit einwertigen Anionen angewendet wurden. Hand in Hand mit der Neutralitätsstörung geht eine in der Regel von der Anodenseite zur Kathodenseite gerichtete Wasserbewegung. Dieselbe wird von der Spannung, Temp. und dem gewählten Elektro-

lyten im selben Sinne beeinflußt wie die Neutralitätsstörung. Kehrt der Ort der Neutralitätsstörung um, so geht auch die Elektroendosmose in umgekehrter Richtung. Die Wasserbewegung ist der Spannung proportional. Die Kurve der Zeiten, in denen gleiche Wassermengen bei verschiedener Temp. befördert werden, stimmt mit der Kurve der inneren Reibung des W. gut überein. Die Ähnlichkeit der Bedingungen der Elektroendosmose u. der Neutralitätsstörung, sowie verschiedene andere Momente sprechen dafür, daß die Ursache der Neutralitätsstörung in Ladungserscheinungen an der Wand capillärer Räume zu suchen ist. Die untersuchten Diaphragmen werden dabei als Systeme von Porenkanälen aufgefaßt. Ein durch dieselbe hindurchgeschickter elektrischer Strom fließt längs derselben, indem er die Poren, nicht aber das nichtleitende Wandmaterial durchsetzt. (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 686—742. 10/10. [18/5.] 1914. Kiel. Physiolog. Inst.) MEYER.

G. **Poma**, *Neutralsalzwirkung und Zustand der Ionen in Lösung.* (*Zweite Mitteilung.*) Im Anschluß an eine frühere Unters. (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 196; C. **1914**. I. 1867) wurde zu ermitteln gesucht, welchen Einfluß die Ggw. eines in Lsg. befindlichen Neutralsalzes auf die scheinbare Konz. des $H^{\cdot}$-Ions ausübt, das nach dem üblichen Verfahren aus der elektromotorischen Kraft von passend hergestellten Ketten berechnet wird. Der mit der zu untersuchenden S. beschickten Wasserstoffelektrode stand eine aus Mercurosulfat und normaler H_2SO_4 bestehende Elektrode gegenüber. Als Zwischenflüssigkeit wurde eine gesättigte Ammoniumnitratlösung benutzt. Die verwendeten Elektroden bestanden aus eingebrannten, mit Pt-Mohr galvanisch überzogenen Goldelektroden. Als erste S. wurde *Salzsäure* verwendet, als Neutralsalze eine Reihe von alkalischen u. erdalkalischen Chloriden. Daneben wurden auch noch die *Essigsäure* und die *Ameisensäure* in ähnlicher Weise untersucht. Dabei stellte sich der von den Neutralsalzen auf den scheinbaren Dissoziationszustand der SS. ausgeübte Einfluß analog dem für die Cu-Salze ermittelten heraus. Wenn man nämlich die Kationen der verwendeten Neutralsalze nach abnehmender dissoziierender Wrkg. anordnet, so gelangt man in beiden Fällen zu derselben Reihenfolge: Rb, K, Na, Li und Ca, Mg. Während aber für Cuprisalze der Einfluß der Neutralsalze mit der Konz. des Substrats rasch zunimmt, scheint derselbe für SS. anfangs davon unabhängig zu sein, und nur bei Anwendung von Lsgg., die äußerst geringe Mengen von $H^{\cdot}$-Ion enthalten, wird es möglich, bei den Werten von n manche Veränderungen im gleichen Sinne festzustellen, die aber sehr oft als innerhalb der Grenzen von Versuchsfehlern liegend angesehen werden können. Auf welchen Faktor diese Änderungen zurückzuführen sind, ist noch unbestimmt.

Auch in dieser Unters. wurde keine Tatsache festgestellt, welche die Annahme zu stützen vermöchte, es werde von den freien Ionen eine wahre und eigentliche dissoziierende Wrkg. auf die nichtdissoziierten Moleküle der Elektrolyte ausgeübt. Was die untersuchten Silbersalze anbetrifft, so weichen die beobachteten Erscheinungen in ihrem Gange von den bisher beobachteten entschieden ab. Nur bei der Verb. $Ag(NH_3)_2NO_3$ erinnert die von den Neutralsalzen auf die Konz. der $Ag^{\cdot}$-Ionen bezüglich der Affinität derselben zum NH_3 ausgeübte Wrkg. genau an die Beeinflussung der scheinbaren Konzentrationen der Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$ durch die verschiedenen wasserverwandten Neutralsalze. (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 671—85. 10/10. [5/6.] 1914. Parma. Institut f. allgem. Chemie d. Kgl. Universität.) MEYER.

John Douglas Cauwood und **William Ernest Stephen Turner**, *Die Dielektrizitätskonstanten einiger organischen Lösungsmittel beim Schmelz- und Siedepunkt.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **105**. 1751; C. **1914**. II. 1137.) Die für einen größeren Temperaturbereich nach NERNST bestimmten DEE. ändern sich mit

der Temp. linear oder nahezu so. Ein Zusammenhang zwischen Assoziationsgrad und Temperaturkoeffizient der DE. besteht nicht. — *Benzol*, $Kp._{735}$ 78,70—78,73°; $DE._{5,5}$ 2,275, $DE._{80}$ 2,170; Temp.-Koeff. 0,00066. — *Naphthalin*, $DE._{80,5}$ 3,22. — *Cyclohexan*, $Kp._{750}$ 68,5—69,0°, $DE._{4,5}$ 2,075, $DE._{30}$ 2,034, Temp.-Koeff. 0,00078. — *o-Chlornitrobenzol*, Krystalle aus A., F. 32,0°, $DE._{33}$ 17,8. — *p-Chlornitrobenzol*, F. 83,5°, $DE._{83,5}$ 12,7. — *p-Dichlorbenzol*, F. 52,1°, $DE._{58}$ 2,82. — *p-Chlortoluol*, $Kp._{730}$ 158,5—159,5°; $DE._{7,4}$ 6,35, $DE._{30}$ 5,850; Temp.-Koeff. 0,00373. — *p-Bromtoluol*, F. 28°, $DE._{38}$ 5,07. — *p-Jodtoluol*, Krystalle aus A., F. 35°, $DE._{35}$ 4,40. — *p-Nitrotoluol*, F. 52°, $DE._{52}$ 18,44. — *Chloroform*, $Kp._{755}$ 60,94—60,96°; $DE._{20}$ 4,884, $DE._{61,2}$ 4,13; Temp.-Koeff. 0,00398. — *Bromoform*, F. 7,5°; $DE._{8}$ 4,58, $DE._{17}$ 4,47; Temp.-Koeff. 0,00255. — *p-Toluidin*, Krystalle aus PAe., F. 43,7°, $DE._{44}$ 5,40. — *Diphenylamin*, Krystalle aus PAe., F. 52°, $DE._{52}$ 3.30. — *Pyridin*, $Kp._{746,5}$ 114,0 bis 114,2°, $DE._{50}$ 11,39, $DE._{114}$ 9,5. — *Veratrol*, Krystalle aus PAe., F. 22,5°, $DE._{22,5}$ 4,47. — *Benzil*, $DE._{95}$ 4,14. — *Isoamylalkohol*, $Kp._{749,2}$ 128,3—128,4°; $DE._{80}$ 8,872, $DE._{128}$ 5,7; Temp.-Koeff. 0,00801. — *Dimethyläthylcarbinol*, $Kp._{759}$ 101,7—102,2°; $DE._{20}$ 11,52, $DE._{102}$ 7,9; Temp.-Koeff. 0,00454. — *Bernsteinsäuremethylester*, F. 19,5°, $Kp._{735,5}$ 191,5 bis 191,9°, $DE._{19,5}$ 5,12. — *p-Toluylsäuremethylester*, $DE._{33}$ 4,28. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 276—82. März. [5/2.] Sheffield. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

M. Volmer, *Photochemische Empfindlichkeit und lichtelektrische Leitfähigkeit.* Es wurde eine größere Anzahl organischer und unorganischer lichtempfindlicher Stoffe im festen Zustande auf eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit beim Belichten untersucht. Verwendet wurde der Spektralbezirk von 480—300 $\mu\mu$, in welchem die photochemische Empfindlichkeitsgrenze der Substanzen nach der langwelligen Seite liegt. Ein Hallwachseffekt konnte nicht beobachtet werden, wohl aber in fast allen Fällen ein lichtelektrischer Leitfähigkeitseffekt, so daß ein innerer Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und lichtelektrischem Leitvermögen wahrscheinlich ist. Zur Erklärung des Zusammenhanges zwischen beiden Erscheinungen wird angenommen, daß der lichtelektrische Leitfähigkeitseffekt nicht durch freie, sondern nur partiell abgetrennte Elektronen erfolgt. (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 113—17. 1/4. 1915. [21/5. 1914.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ. Vortrag auf der Hauptvers. der BUNSEN-Gesellschaft.) MEYER.

J. W. Nicholson, *Die Gesetze der Serienspektren.* Vf. zeigt, daß sich die Grenzwerte der Serien mit vielen Linien, für die eine Formel nach HICKS schon bekannt ist, mit großer Genauigkeit berechnen lassen. Die beste Form der Darst. der Serienlinien ist eine Modifikation der RYDBERGschen Formel, nach der die Wellenlängen der Serienlinien Funktionen nicht von m, sondern von $m + \mu$ sind, wobei μ die „Phase" der Serie ist. Der von CURTIS für Wasserstoff gegebene Wert 109679,2 der RYDBERGschen Konstante gilt auch für *Helium* (Bogenspektrum); er ist eine universelle Konstante. Das Gesetz von RYDBERG-SCHUSTER, nach dem die Differenz zwischen den Grenzwellenlängen der „scharfen" Serie und der „Hauptserie" die Wellenlänge der ersten Hauptlinie ergibt, hat nicht etwa nur annähernde Gültigkeit, sondern ist ein absolutes Gesetz. Wahrscheinlich ist μ ein einfacher Bruch mit einem Nenner, der ein Multiplum von 5 darstellt. Für die scharfe Serie des Heliums ist $\mu = 0,7$. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91**. 255—72. 15/4. [20/2.] London. Univ.) BUGGE.

Nicolai Bubnow, *Über den Innenkegel gespaltener Kohlenwasserstoffflammen.* Aus den Unterss. über den Innenkegel gespaltener Flammen, die von HABER und HILLER (Ztschr. f. physik. Ch. **81**. 591; C. **1913**. I. 1172) ausgeführt worden sind, hatte sich u. a. ergeben, daß die Tempp., welche sich aus der Wassergaskonstante und der Reaktionsisochore ableiten lassen, nicht mit denen übereinstimmen, welche

aus dem Heizwert des Verbrennungsgases und den modernen spezifischen Wärmen berechnet werden. Ferner sollten die beiden Teilverhältnisse H_2O/CO_2 und CO/H_2, die bei dem Einsaugen an verschiedenen Stellen der Flamme die gleichen bleiben werden, falls die Temp. und das Gleichgewicht in der Flamme überall konstant bleibt, stets im gleichen Sinne sich ändern, sofern Temp. und Gleichgewicht sich verschieben. HILLER fand aber eine gegenläufige Änderung, die er durch die Annahme zu erklären suchte, daß möglicherweise eine verschiedenen Zus. des Frischgases in der Spitze und am Rande des Kegels vorhanden sein könne.

Zur weiteren Aufklärung wurden neue Verss. angestellt, bei denen sich neben der Bestätigung der HILLERschen Ergebnisse noch einige weitere bemerkenswerte Tatsachen ergaben. Es wurden reines *Benzol*, reiner *Äther* und *Leuchtgas* mit Luft oder mit Gemischen von Luft und Stickstoff im Flammenspalter verbrannt. Die Gase wurden mittels Silbercapillaren den verschiedenen Stellen der Flammen entnommen und gasanalytisch untersucht. Es ergab sich, daß die dem Innenkegel der *Benzol-Luftflamme* entsteigenden Gase an der Spitze und an der Seite des Kegels verschieden zusammengesetzt sind. Sie enthalten, soweit sie von der Seite kommen, einen Prozentsatz an Sauerstoff, der das thermodynamische Gleichgewicht sicherlich überschreitet. Ein ähnliches Bild gaben auch die Verss. mit der *Äther-Luftflamme*. Wiederum ist der berechnete Gehalt an Ä. in den von der Spitze abgesaugten Gasproben am größten. Der freie Sauerstoff tritt vorzugsweise unten am Brennerrande auf, und zwar besonders hier in erheblich höherem Maße als der calorimetrischen Temp. der Flamme und der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes entspricht. Bei den Verss. mit Leuchtgasflammen waren nach HABER und RICHARDT (Ztschr. f. anorg. Ch. **38**. 57; C. **1904**. I. 342) im Zwischenraum der gespaltenen Flamme keine erheblichen Mengen Sauerstoff zu erwarten, was in einem scheinbaren Widerspruch mit den Bzl.- und Ä.-Verss. steht. Ändert man aber die Zus. des Frischgases so, daß man den Brennstoffgehalt desselben verkleinert, so findet man, daß der O_2-Gehalt zunimmt, und man erhält ein ähnliches Bild wie bei den Ä.- und Bzl.-Flammen. Nur zeigt sich der freie O_2 vorzugsweise an der Spitze der Flamme, während bei Bzl. und Ä. das Gegenteil der Fall war. Außerdem konnte hier das Überwiegen des Brennstoffes in der Kegelspitze nicht gefunden werden, was ebenfalls im Gegensatze zu den Bzl.- und Ä.-Flammen steht.

Allgemein ist der Überschuß an freiem O_2 gegenüber der calorimetrischen Temp. der Flamme um so größer, je niedriger diese ist. Andererseits verschwindet der freie O_2 vollständig, wenn das Verhältnis des Brennstoffes zu Luft relativ groß ist. Es wurden nun weiter Leuchtgasflammen erzeugt, bei denen durch Zusatz von Stickstoff die Temp. um 150—200° unter die Tempp. der bisher benutzten Leuchtgasflammen erniedrigt wurde. Eine merkliche Dissoziation von CO_2 war hier also kaum zu erwarten. Befände sich der O_2 im thermodynamischen Gleichgewichte mit dem CO, so dürfte er in diesen Flammen nicht auftreten. Während andererseits ein Nachweis von O_2 in den k. Flammen beweist, daß der freie O_2 sich nicht im thermodynamischen Gleichgewichte befindet, sondern von der unvollständigen Einstellung der Verbrennungsrk. herrührt. Es ergab sich, daß die gefundenen Mengen des freien O_2 mit den calorimetrischen Tempp. thermodynamisch völlig unvereinbar sind. Damit ergibt sich eindeutig, daß der freie O_2 sich nicht im thermodynamischen Gleichgewichte befindet.

Es wird ferner festgestellt, daß sowohl die calorimetrische als auch die auf die CO_2-Spaltung gegründete thermodynamische Ableitung der Temp. der Flamme zu hohe Werte liefert, und zwar erstere, wenn sie mit den neuesten Werten der spezifischen Wärmen, letztere, wenn sie mit den besten Zahlen für die Isochore der CO_2 geschieht. Gegen die thermodynamische Ableitung der Temp. aus der Wassergaskonstante sind hingegen Argumente nicht gefunden worden.

Man muß also annehmen, daß in den untersuchten Flammen einerseits das Wassergasgleichgewicht sich eingestellt hat, andererseits die Einzelreaktionen, die rechnerisch zusammengefaßt dieses Gleichgewicht ergeben, i. e. $CO + {}^1/_2 O_2$ und $H_2 + {}^1/_2 O_2$ nicht ganz bis zum Gleichgewicht verlaufen sind. Diese beiden Annahmen führen zu folgendem *Bilde einer Kohlenwasserstoffverbrennung:* Bei einem O_2-Gehalte, der zur vollständigen Bildung von CO_2 und H_2O nicht ausreicht, bilden sich zunächst CO und H_2O. Diese primären Reaktionsprodukte reagieren miteinander nach der Gleichung: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, andererseits können CO und der sekundär gebildete H_2 mit dem noch vorhandenen O_2 weiter reagieren, und zwar muß die Geschwindigkeit der Rk. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ größer sein als die Geschwindigkeit der Rkk. $H_2 + {}^1/_2 O_2$ und $CO + {}^1/_2 O_2$. Daß die vollständige Verbrennung des CO relativ träge verläuft, beweisen die langsamen Explosionen dieses Gases, und auch die Rk. $H_2 + {}^1/_2 O_2$ muß bei sehr kleinen Konzentrationen des O_2 und relativ niedriger Temp. langsamer verlaufen als die Wassergasrk., deren Teilnehmer höhere Konzentration besitzen. Dies ist auch vom molekulartheoretischen Standpunkte aus annehmbar, weil die Wassergasrk. in einer einfachen Umlagerung besteht, während der Mechanismus der Verbrennung von CO und H_2 zweifellos verwickelter ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 641—70. 10/10. [19/6.] 1914. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für physikal. Chemie.) MEYER.

Leason H. Adams, *Die Messung von Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter Lösungen.* In verd. Lsgg. können brauchbare Werte für die Molekularkonzentration und die entsprechende Ionisation aus beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen nur dann hergeleitet werden, wenn die Konzentration und die Temp. der mit Eis im Gleichgewicht befindlichen Lsg. mit hinreichender Genauigkeit bestimmt wird. Durch Anwendung eines 50-paarigen Cu-Konstantanthermoelements, das 2000 Mikrovolt pro Grad gibt, gelingt es, den Fehler der Temperaturmessung auf 0,0001° herabzudrücken, wobei gleichzeitig ein Potentiometer zur Verfügung stand, mit dem man die EMK. auf 0,1 Mikrovolt ablesen konnte. Das vollständige Gleichgewicht wurde durch sorgfältige Durchmischung der Lsg. mit einer großen Menge Eis erreicht; die Lsg. befand sich in einem doppelwandigen Vakuumgefäß, das von schmelzendem Eis umgeben war. Die Konzentration der Lsgg. wurde mit einer Nullmethode ermittelt, bei der ein ZEISSsches Interferometer als Vergleichsinstrument diente. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 2 Teile gel. Substanz auf 1 Million Teile W. Die Methode wird angewandt auf *Mannit*, KNO_3, *KCl* bei Konzentration zwischen 0,004—0,1 g gelöster Substanz auf 1000 g W. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 481—96. März 1915. [20/12. 1914]. Geophysikal. Lab. der CARNEGIE Institution, Washington.) BYK.

Hugh Scott Taylor, *Der Einfluß der Temperatur auf Säurekatalysen.* Zusammenstellungen von neuen Daten über Elektrokatalysen bei verschiedenen Tempp. und einige eigene Verss. über Neutralsalzwrkg. bei dieser Katalyse für 0°, 25°, 40° zeigen, daß das Verhältnis der katalytischen Wrkg. des undissoziierten Moleküls und des H^+-Ions keinen merklichen Temperaturkoeffizienten besitzt. In dieser Beziehung steht Vf. im Gegensatz zu MC BAIN und COLEMAN (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1517; C. **1914**. II. 681). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 551—57. März 1915. [21/12. 1914]. Princeton University, New-York.) BYK.

Anorganische Chemie.

T. W. B. Welsh, *Wasserfreies Hydrazin II. Elektrolyse einer Lösung von Natriumhydrazid in wasserfreiem Hydrazin.* (Vgl. HALE und SHETTERLY, Journ.

Americ. Chem. Soc. **33**. 1071; C. **1911**. II. 1011.) Das wasserfreie Hydrazin wurde durch Dehydratation von wasserhaltigem mittels BaO gewonnen. Läßt man Natriumamid auf überschüssiges wasserfreies Hydrazin in einer H_2-Atmosphäre wirken und bestimmt das entstehende NH_3 durch Auffangen in H_2SO_4-Lsg., so findet man, daß sich außer NH_3 noch N_2 und H_2 bildet; da die Menge NH_3 größer ist, als der primären Rk. $NaNH_2 + N_2H_4 = NaN_2H_3 + NH_3$ entspricht, nimmt Vf. an, daß außerdem noch eine katalytische Zers. von Hydrazin eintritt. Hydrazin wurde mit Na in einem NH_3-Strom zusammengebracht, wobei sich ein stark explosives, gelbes, festes Prod. bildete; durch Kondensation des NH_3 mittels CO_2 und A. auf der reagierenden Masse trat ein weißes an Stelle des gelben Prod. Die Operation wurde mehrmals wiederholt. Bei der Rk. entstand überwiegend N_2 und wenig H_2. Vf. nimmt an, es sei aus dem primär gebildeten Natriumhydrazid durch Ammonolyse Natriumamid, NH_3 und N_2 entstanden. Der H_2 wird nicht frei, sondern reagiert mit dem Hydrazin. Auch unter diesen Vorsichtsmaßregeln traten schwere Explosionen ein, die eine quantitative Analyse der Prodd. vorläufig verhinderten. Die Elektrolyse einer Lsg. von Natriumhydrazid in wasserfreiem Hydrazin wurde in der Weise vorgenommen, daß die Lsg., die Kautschuk und Kork angreift, nur mit Glas in Berührung kam. Sie wurde durch einen N_2-Strom vor der Luft geschützt; dabei wurden die Reaktionsprodd. der Elektrolyse von diesem Gasstrom getrennt gehalten. Bei verd. Lsgg. wurden an der Anode auf 1 g-Atom Cu im Coulometer 1—1,5 g-Atome Stickstoff in Freiheit gesetzt. Bei konzentrierteren Lsgg. schwankte das Verhältnis Cu : N zwischen 1 : 2,1 und 1 : 2,6. Vf. erklärt die Entstehung von N_2 durch sukzessive B. der Ionen $\overline{N_2H_3}$, $\overline{\overline{N_2H_2}}$, $\overline{\overline{\overline{N_2H}}}$, $\overline{\overline{\overline{\overline{N_2}}}}$, von denen das letzte unter Entladung direkt in N_2 übergeht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 497—508. März. [11/1.] Cornell University, Ithaca, N. Y.) BYK.

R. J. Strutt, *Eine chemisch aktive Modifikation des Stickstoffs, die durch die elektrische Entladung erzeugt wird. — VI.* (Vgl. V. Mitt.: Proc. Royal Soc. London. Serie A. **88**. 539; C. **1913**. II. 931.) Damit *aktiver Stickstoff* in guter Ausbeute entsteht, ist es nicht nötig, daß Sauerstoff oder eine O-haltige Verb. zugegen ist, sondern eine geringe Menge irgend eines andern Gases (Methan, Äthylen, Acetylen, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff usw.) vermag katalytisch eine Erhöhung der Ausbeute an aktivem Stickstoff hervorzubringen. Argon znd Helium waren unter den untersuchten Gasen die einzigen, die keine merkbare Wrkg. zeigten. Der Katalysator wirkt am günstigsten in einer Verdünnung von 1 : 1000; schon $^1/_{30000}$ Teil übt eine deutliche Wrkg. aus (nachgewiesen mit Methan als Zusatz). Wahrscheinlich besteht die Wrkg. des Katalysators darin, daß seine Atome sich an die Elektronen, die in reinem Stickstoff als freie Elektronen vorhanden sind, bei der Entladung binden und so den Charakter der Einwrkg. der Elektronen auf die Stickstoffmoleküle verändern.

Wird aktiver Stickstoff mit kaltem fl. *Quecksilber* geschüttelt, so verbindet er sich mit dem Hg unter B. von Nitrid; hierbei tritt aber kein Hg-Spektrum auf, wie es der Fall ist, wenn gasförmiges Hg sich mit aktivem Stickstoff verbindet. Ähnliches gilt für andere geschmolzene Metalle (z. B. Zinn und Blei). — Daß aktiver Stickstoff auch auf in Lsg. befindliche Substanzen einwirkt, geht aus der Entfärbung einer verd. Lsg. von *Indigo* in Schwefelsäure beim Durchperlenlassen von aktivem N hervor. — Mit reinstem *Pentan* und *Heptan* bildet der aktive N Cyanwasserstoffsäure. Weniger intensiv, aber noch merkbar, verläuft die Einw. auf sehr reines *Methan*. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91**. 303—18. 1/4. [9/3.] South Kensington. Imp. Coll.) BUGGE.

Theodore W. Richards und **Charles R. Hoover**, *Das Molekulargewicht von Natriumcarbonat und das Atomgewicht von Kohlenstoff bezogen auf Silber und Brom.* Eine neue Methode zur Best. des Mol.-Gewichts von Natriumcarbonat und des Atomgewichts von Kohlenstoff ist beschrieben. Die Methode beruht auf der Neutralisation von reinem geschmolzenem und gewogenem Natriumcarbonat mit HBr und die Ausfällung des Broms sowohl im NaBr als auch in den anderen Teilen der ursprünglichen Lsg. mittels reinem Silber. Es ist gefunden, daß 29,43501 g Na_2CO_3, 59,91676 g Ag äquivalent sind und auch einem Gewicht von verd. HBr, welches fähig ist, 104,3023 g AgBr zu bilden. Unter Zugrundelegung eines Atomgewichtes von 107,88 für Silber ist das Molekulargewicht für **Na_2CO_3 105,995**, demnach für **C 12,000**. Wird das Atomgewicht von Silber gleich 107,88 und das für Na gleich 22,993 zugrunde gelegt, so folgt für **C 12,005**. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 95—107. Januar 1915. [19/11. 1914.] Cambridge, Mass. HARVARD College. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab.) STEINHORST.

Theodore W. Richards und **Charles R. Hoover**, *Das Molekulargewicht von Natriumsulfat und das Atomgewicht von Schwefel.* Die quantitative Umwandlung von reinem geschmolzenen Natriumcarbonat in reines Natriumsulfat ist beschrieben, das Verhältnis äquivalenter Gewichte dieser Substanzen ist zu 1,00000 : 1,340155 gefunden. Wird das Molekulargewicht des Natriumcarbonats mit 105,995 (vgl. vorst. Ref.) und das Atomgewicht des Ag mit 107,880 zugrunde gelegt, so ergibt sich das Molekulargewicht des Natriumsulfats zu 142,050 und das Atomgewicht des Schwefels zu **32,060**, in guter Übereinstimmung mit dem Harvardwert 32,069. Im Mittel kann 32,065 als wahrscheinlichster Wert angenommen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 108—13. Januar 1915. [19/11. 1914.] Cambridge, Mass. HARVARD College. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab.) STEINHORST.

Gilbert N. Lewis und **Merle Randall**, *Die freie Energie einiger Kohlenstoffverbindungen.* (Vgl. S. 823.) Als Nullpunkt der Energie von C wird die des Graphits angenommen. 1 Grammol Graphit wird mit C_G bezeichnet. Dann gilt für die molekulare freie Energie bei 298° absol. für Diamant +520 cal., CO (gasförmig) —32560, CO_2 (g) —94360, für H_2CO_3 (aq.) —148970 nach der Gleichung $H_2 + C_G + {}^3/_2\,O_2 = H_2CO_3$ (aq.), für $H\overline{C}O_3$ —140140 cal. nach der Gleichung ${}^1/_2H_2 + C_G + {}^3/_2O + \ominus = H\overline{C}O_3$, für $\overline{\overline{C}}O_3$ —126130 cal. nach $C_G + {}^3/_2O_2 + 2\ominus = \overline{\overline{C}}O_3$, für CH_4 —12800 cal., für $COCl_2$ —45380 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 458—70. März. 1915. [15/12. 1914.] Chemisches Lab. der Univ. Berkeley, Californien.) BYK.

Irving Langmuir, *Die Dissoziation des Wasserstoffs in Atome. II. Berechnung des Dissoziationsgrades und der Bildungswärme.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1708; C. **1914**. II. 1184.) Der schwache Punkt der früheren Berechnung des Dissoziationsgrades von H_2 ist eine willkürliche Annahme bezüglich des Diffusionskoeffizienten von H-Atomen in H_2-Molekülen. Wenn nach Beseitigung dieses Fehlers auch die Dissoziation des H_2 kleiner erscheint, so bleibt doch bestehen, daß die abnorme Wärmeleitfähigkeit des H_2 bei hohen Tempp. auf Dissoziation zurückgeführt werden muß. Für die Dissoziation sprechen auch chemische Gründe. Wenn H_2 bei niedrigen Drucken oberhalb 1300° erhitzt mit metallichen Drähten in Berührung kommt, so entsteht eine aktive Modifikation des Wasserstoffs, die an Glasoberflächen adsorbiert werden kann. Bei Tempp. unterhalb derjenigen der Dissoziation nimmt der Wärmeverlust der Drähte stetig mit abnehmendem Drucke ab. Erst oberhalb 200 mm Druck

spielen Konvektionsströme eine beträchtliche Rolle. Unterhalb dieses Druckes ist die Abnahme des Wärmeverlustes auf die zuerst von SMOLUCHOWSKI beobachtete Temp.-Unstetigkeit zurückzuführen. Vf. entwickelt die Theorie dieses Effektes für dünne Drähte bei sehr hoher Temp.; Rechnung und Vers. sind in guter Übereinstimmung.

Für den abnormen, durch Dissoziation bedingten Wärmeverlust wird folgende Theorie entwickelt: Die Dissoziation des H_2 soll nicht in dem Raume um den Draht herum stattfinden, noch auch durch den Aufprall von Molekülen auf seine Oberfläche, sondern nur innerhalb der vom Drahte absorbierten Moleküle. Innerhalb des Drahtes ist die Rk. so schnell, daß jederzeit Gleichgewicht besteht. An der Drahtoberfläche befindet sich keine Absorptionsschicht, durch die der H_2 diffundieren muß, sondern die Absorption der Moleküle durch den Draht findet bei ihrem Aufprall statt. Ein Teil der Moleküle wird ohne Absorption reflektiert. Von den auffallenden H_2-Molekülen wird der Bruchteil α_2, von den H-Atomen der Bruchteil α_1 absorbiert. Der Partialdruck des atomistischen H in der unmittelbaren Umgebung des Drahtes hängt ab 1. von dem Betrage, in dem H aus dem Draht entweicht, 2. dem Betrage, in dem H vom Draht absorbiert wird, 3. dem Betrage, in dem H vom Drahte wegdiffundieren kann. Von dieser Grundlage aus entwickelt Vf. thermodynamisch eine quantitative Theorie für die Dissoziationskonstante K in der Gasphase, die ausgedrückt wird als Funktion von W_D, der von Draht infolge der Dissoziation abgegebenen Wärme, von q, der Reaktionswärme, D, dem Diffusionskoeffizienten, und den beiden oben erklärten Koeffizienten α_1 und α_2. Ist P noch der Gesamtdruck, so lautet die Endformel:

$$K = \frac{(W/q)^2 (P/D + 1/\alpha_1)^2}{P - (W/q)(P/D + 1/\alpha_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$K, q, D, \alpha_1, \alpha_2$ lassen sich in gutem Anschluß an den Vers. wählen, wobei zugleich die VAN'T HOFFsche Gleichung $d \ln K/dT = q/RT^2$ erfüllt ist. Für den Dissoziationsgrad bei 760 mm Druck folgt nunmehr:

absol. Temp. . . .	2000°	2300°	2500°	3100°	3500°
Dissoziationsgrad .	0,0033	0,014	0,031	0,17	0,34

Die molekulare Bildungswärme des H_2 wird bei konstantem Volumen 84000 cal., bei konstantem Druck 90000 cal. Der Diffusionskoeffizient von H in H_2 ist $2{,}14 \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2}$. Der Wert ist 4,2 mal größer als der früher nach der kinetischen Theorie angenommene. Die abnorme Größe des Koeffizienten erinnert an die abnorme Beweglichkeit der H^+ und $\overline{OH}$-Ionen in wss. Lsg. $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 0{,}68$. Die Theorie umfaßt Tempp. von 1200 bis 3500° absol., ein Gebiet, innerhalb dessen der Dissoziationgrad im Verhältnis 1 : 170000 zunimmt. Auch auf Verss. mit H_2—N_2-Gemischen wird die Theorie ausgedehnt und bestätigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 417—58. März 1915. [21/12. 1914.] Research Lab. General Electric. Co. Schenectady, N. Y.) BYK.

Gregory Paul Baxter und **Olus Jesse Stewart**, *Eine Revision des Atomgewichts von Praseodym. Die Analyse von Praseodymchlorid.* (Vgl. BAXTER und CHAPIN, Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1.; C. **1911**. I. 537.) Wie früher beim Neodym, so wird jetzt beim Praseodym die Analyse des Chlorids zur Atomgewichtsbest. durchgeführt. Das Ausgangsmaterial bildeten 10 kg Praseodym-Ammoniumnitrat, die etwa 50% La- u. Ce-Salze neben ein wenig Neodym enthielten. Die Trennung des Neodyms von den anderen seltenen Erden geschah durch fraktionierte Krystallisation unter dauernder spektroskopischer Kontrolle der einzelnen Lsgg. Das Absorptionsspektrum des reinen Praseodymnitrats wurde aufgenommen und mit den Be-

obachtungen älterer Autoren verglichen. Aus dem Nitrat wurde das Chlorid durch zweimalige Fällung als Oxalat, Überführung durch Glühen in das Oxyd und Aufnehmen mit HCl dargestellt. Das freie Cl_2 wurde im elektrischen Ofen ausgetrieben, u. das Chlorid mehrfach durch HCl ausgesalzen. Zur Analyse wurde das $AgNO_3$ sorgfältig von AgCl befreit; H_2O, HCl, HNO_3 waren sorgfältig gereinigt. Praseodymchlorid wurde in einem Strom von trockenem N_2 u. HCl bei steigender Temp. allmählich entwässert und schließlich kurze Zeit geschmolzen. Dabei bildet sich eine kleine Menge einer swl. Substanz, die sich laut Analyse als ein Oxychlorid erwies. Da dessen Menge mit der Dauer des Schmelzens zunimmt, dürfte in dem Gasstrom O_2 vorhanden sein, wenn Vff. seinen Ursprung auch nicht feststellen konnten. Für die Zwecke der Analyse wurde also das Chlorid möglichst kurze Zeit geschmolzen, wodurch die in der B. des Oxychlorids liegende Fehlerquelle zur Bedeutungslosigkeit herabgedrückt wird. Durch Best. des Verhältnisses $PrCl_3$: 3 Ag wird als Mittel von 43 Analysen das At.-Gew. von Praseodym zu 140,92 festgestellt. Der Wert liegt nahe an dem von BRAUNER (140,94) (Proceedings Chem. Soc. **17**. 65; C. **1901**. I. 1036), ist dagegen um 0,3 höher als der Wert der Internationalen At.-Gew.-Kommission. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 516—36. März 1915. [23/1.] T. JEFFERSON jr. Chemical Lab. of HARVARD College, Cambridge Massachusetts.) BYK.

W. G. **Mixter**, *Das unbeständige Chromsesquioxyd und Korrekturen früherer Arbeiten über den Wärmeeffekt von Chrom- und Aluminiumsesquioxyd in Schmelzen mit Natriumperoxyd.* Der Wert des *Wärmeeffektes* bei der Rk. von 1 g *amorphen Chromsesquioxyds* mit *Natriumperoxyd* (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **26**. 125; C. **1908**. II. 1670) beträgt nicht 867 und 878 cal. sondern im Durchschnitt 720 cal. Wahrscheinlich war das scheinbar amorphe Sesquioxyd in Wirklichkeit krystallinisch. Mag nun ein solches Oxyd aus ultramikroskopischen Krystallen bestehen oder nicht, jedenfalls ist es als das gleiche Polymere der krystallinischen Form zu betrachten, da beide Kondensationsprodd. einer unstabilen Form des Chromsesquioxyds sind. Aus der bekannten Tatsache, daß nicht calciniertes Chromsesquioxyd sich bei 500° auf Rotglut erhitzt, geht hervor, daß eine *stabile* u. eine *labile Form* existiert. Die beiden Formen unterscheiden sich durch ihre Bildungswärmen. Alle Verss., Chromhydroxyd unterhalb der Temp., bei welcher das Glühen oder der Übergang in die stabile Form eintritt, Wasser- und CO_2-frei zu machen, scheiterten. Langes Erhitzen des unstabilen Oxyds bei einer Temp. unterhalb derjenigen bei der das Glühen auftritt, führt das Oxyd in die stabile Form über. Die durchschnittliche Reaktionswärme, die bei Einw. von 1 g unstabilem Chromsesquioxyd auf Natriumperoxyd auftritt beträgt 865 cal. Das ist ein Annäherungswert, der wahrscheinlich zu niedrig ist, weil das angewandte Oxyd wahrscheinlich etwas stabiles Oxyd enthalten hat.

Neue Beststs. des *Wärmeeffektes* von *Aluminiumoxyd* in Schmelzen mit Natriumperoxyd ergeben höhere Werte. Die Durchschnittszahl für 1 g amorphes Aluminiumoxyd bei der Rk. mit Natriumoxyd ist 539 cal., ein Annäherungswert, da die einzelnen Werte sehr stark von einander abweichen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **39**. 295—99. März. Sheffield. Chem. Lab. YALE Univ.) JUNG.

J. **Loevy**, *Edelmetalle in Bleiglätte.* Im Anschluß an die Veröffentlichung von MICHEL (S. 337) teilt der Vf. mit, daß auch er bei der Unters. von *Bleiglätte Gold* gefunden hat. Bezüglich der Behauptung, daß *Platin* in kolloidaler Form in Gesteinen vorhanden und als solches nicht durch die gebräuchlichen dokimastischen Methoden nachweisbar sei, berichtet der Vf. über mehrfache Unterss. solcher Gesteine, in denen Pt in kolloidaler Form enthalten sein sollte. Pt war nicht nachweisbar, dagegen konnte Gold und Platin quantitativ in Gemengen derselben

feingepulverten Gesteinsproben mit selbst hergestelltem kolloidalem Au und Pt bestimmt werden. (Chem.-Ztg. **39**. 287. 14/4. Santiago de Chile.) JUNG.

A. Thiel, *Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Silbersalze.* (Vgl. A. G. HILL, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 68; C. **1908**. I. 1448). HILL hat die von KÜSTER und THIEL (Ztschr. f. anorg. Ch. **33**. 129; C. **1903**. I. 129) konstatierte Tatsache übersehen, daß feste Lsgg. zwischen AgBr und AgCNS, sowie zwischen AgBr und AgJ bestehen. Der richtige von HILL für das Verhältnis der Löslichkeit von AgBr und AgCNS erhaltene Wert ist zufällig, derjenige für das Löslichkeitsverhältnis von AgBr und AgJ ist wahrscheinlich einem falschen Gleichgewicht zuzuschreiben. HILL hat für die Löslichkeit von AgCl einen nicht mehr maßgebenden Wert von KOHLRAUSCH und ROSE benutzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 508—10. März 1915. [1/7. 1914.] Marburg a. L.) BYK.

Arthur E. Hill, *Die relative Löslichkeit gewisser Silbersalze.* (Vgl. vorst. Ref. und Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 68; C. **1908**. I. 1448.) Wegen der auch von ihm vermuteten B. fester Lsgg. zwischen AgBr und AgCNS hat Vf. seine Löslichkeitsbestst. auf ein Konzentrationsgebiet beschränkt, wo diese keine Rolle spielt. Da in diesem Falle, wie auch in demjenigen von AgBr und HgJ die Resultate des Vfs. mit denen von THIEL übereinstimmen, braucht man keinen Zufall als Erklärung heranzuziehen. Der Wert von KOHLRAUSCH und ROSE mußte benutzt werden, weil er sich auf die in Betracht kommende Temp. bezieht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 510—13. März. [24/12. 1914.] HAVEMEYER Chem. Lab. d. New York University, N. Y.) BYK.

Gregory Paul Baxter und **Miner Louis Hartmann**, *Eine Revision des Atomgewichts des Cadmiums.* (Dritte Abhandlung.) *Die elektrolytische Bestimmung von Cadmium in Cadmiumchlorid.* (Zweite Abhandlung: BAXTER, HINES, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 222; C. **1906**. II. 306.) Die Krystallisation von *Cadmiumbromid* hat sich als wirksame u. schnelle Methode zur Reinigung von Cadmiummaterial herausgestellt. Eine abgeänderte Elektrolysierzelle unter Verwendung einer Quecksilberkathode zur direkten Elektrolyse von Chloridlsgg. ist beschrieben. Der Prozentgehalt von Cadmium in wasserfreiem Cadmiumchlorid ist zu 61,319% gefunden QUINN und HULETT (Journ. of Physical Chem. **17**. 780; C. **1914**. I. 615), geben 61,298% an. Der erstere Prozentgehalt entspricht einem Atomgewicht von **112,417** für Cadmium (Cl = 35,457), der Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von BAXTER, HINES und FREVERT angegebenen Wert von 112,418. Nimmt man Cl = 35,458 an, so folgt für Cd. 112,421. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 113—31. Januar 1915. [14/11. 1914.] Cambrige, Mass. T. JEFFERSON COOLIDGE jr. Chem. Lab. of HARVBRD College.) STEINHORST.

W. D. Brown, *Wiedergewinnung von Molybdänsäure.* Die Mo-haltigen Filtrate werden durch Zusatz von H_3PO_4 gefällt, 210 g des trocknen Nd. in 800 ccm W. u. 600 ccm NH_3 gelöst und nach dem Abkühlen mit einer Lsg. von 35 g $MgNO_3$ in 100 ccm W. versetzt. Nd. nach längerem Stehen abfiltrieren, mit 100 ccm W. oder verd. NH_3 auswaschen, Filtrat zu 1900 ccm HNO_3 (1 : 1) geben und auf 3500 ccm verd. Man erhält so gleich die gebrauchsfertige Ammoniummolybdatlsg. mit dem vorgeschriebenen Gehalte an HNO_3 und NH_3. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 213—14. [21/1.*] Duquesne, Pa. Duquesne Works der CARNEGIE Steel Co.) GRIMME.

Organische Chemie.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Darstellung des Allylalkohols.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **105**. 151; C. **1914**. I. 871.) Eine gute Ausbeute an *Allylalkohol* erhält man, wenn man 500 g *Glycerin* und 500 g wasserfreie *Oxalsäure* in einer Flasche von 1,5 l Inhalt unter vermindertem Druck auf 100° erhitzt, bis nichts mehr abdestilliert, und dann unter gewöhnlichem Druck sehr langsam auf 220 bis 225° erhitzt, wo CO_2 entwickelt wird und Allylalkohol und *Ameisensäureallylester* in etwa gleichen Teilen übergehen. Die Temp. darf nicht über 240° steigen. Den Rückstand ergänzt man mit Glycerin auf 500 g u. erhitzt in gleicher Weise wieder mit 500 g Oxalsäure; das Verf. kann 4—5 mal wiederholt werden. Das Destillat läßt man zwecks Hydrolyse des Esters 12 Stdn. mit verd. wss. NaOH stehen und destilliert den Allylalkohol dann ab. Beim Fraktionieren erhält man den konstant sd., wss. Allylalkohol mit 27—28% W., Kp. 87—88°, der mit K_2CO_3 entwässert werden kann. Den Ester, Kp. 82—83°, kann man durch Fraktionieren des ersten Destillats gewinnen. Aus 500 g Glycerin kann man in einer Operation etwa 150 g reinen Allylalkohol oder 90 g Ester erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 407—10. März. [18/2.] Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

John Norman Collie und **Frank Reynolds**, *Die Abspaltung des Sauerstoffs vom Triäthylphosphinoxyd. Triäthylphosphinoxyd*, $(C_2H_5)_3PO$, aus Triäthylphosphin beim Kochen mit konz. HNO_3, F. 44°, Kp. 240°, bleibt beim Kochen mit Na unverändert; mit Zn oder Mg reagiert es erst bei so hohen Tempp., daß eine vollständige Zers. eintritt. Molekulare Mengen von Triäthylphosphinoxyd und PCl_5 setzen sich zu $POCl_3$ u. *Triäthylphosphindichlorid*, $(C_2H_5)_3PCl_2$, um; letzteres liefert beim Kochen mit A. und Na-Amalgam *Triäthylphosphin.* Bei der Dest. zerfällt das Dichlorid unter Abspaltung von C_2H_5Cl und anderen Gasen; als Hauptprod. erhält man *Monochlordiäthylphosphin*, $(C_2H_5)_2PCl$, das mit W. *Monooxydiäthylphosphin* liefert, das weiter beim Kochen mit Ag_2O und W. in das Ag-Salz der *Diäthylphosphinsäure*, $(C_2H_5)_2PO_2H$, verwandelt wird; als Nebenprod. der Dest. entsteht etwas Triäthylphosphin, ein Teil des Dichlorids geht über. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 367—69. März. [18/2.] London, Gover Street. Univ. College.) FRANZ.

Geoffrey Martin, *Untersuchungen über Siliciumverbindungen.* Teil VIII. *Darstellung und Konstitution der Silicooxalsäure und die Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol auf Trisiliciumoctachlorid.* (Teil VII: S. 422.) Hexaäthoxysilicoäthan setzt sich mit 1 Teil k. W. zu reiner *Silicooxalsäure*, $Si_2O_4H_2$, weißes, amorphes Pulver, schwach explosiv, unl. in SS., um, die durch Alkali oder NH_3 unter H-Entw. zers. wird; bei der Hydrolyse mit h. W. erhält man ein weniger reines Prod., das mit NaOH weniger H entwickelt. Die glatte B. der Silicooxalsäure aus dem Hexaäthoxysilicoäthan spricht für die Konstitution $HO_2Si \cdot SiO_2H$, doch ist eine cyclische Formel nicht ausgeschlossen. Verss., auf analoge Weise zur Mesosilicooxalsäure zu gelangen, hatten keinen Erfolg, da weder Octamethoxy- noch Octaäthoxysilicopropan aus Trisiliciumoctachlorid rein zu erhalten waren; bei Einw. von Methyl- oder Äthylalkohol auf das Octachlorid tritt unter Wärmeentw. ein Abbau der Si-Kette ein, der bei dem Vers. zur Fraktionierung der entstehenden Gemische noch weiter fortschreitet. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 319—28. März. [16/1.] London. BIRKBECK College.) FRANZ.

W. Jacobs, *Einfluß von Salzen auf das Gleichgewicht im System Wasser-Aceton.* Die Best. der Zus. eines Gemisches $A + B$ kann auf folgendem Wege ausgeführt

werden. Ein *ternäres System*, dessen 3 Komponenten bei gewöhnlicher Temp. fl. sind, und zwar von der Art, daß A und B und ebenso B und C in allen Verhältnissen mischbar sind, während die Mischbarkeit von A und C eine begrenzte ist, wird graphisch durch eine binodale Linie dargestellt, welche das Dreieck in 2 Teile teilt. Außerhalb der Linie liegt das Gebiet der homogenen Lsgg.; die innerhalb der Linie gelegenen Punkte stellen Lsgg. dar, die sich in 2 Schichten teilen. Zugabe von C bedingt das Auftreten einer zweiten Flüssigkeitsschicht, wahrnehmbar durch eine Trübung. Je nach der Zus. des Gemisches $A + B$ wird die zum Auftreten der Trübung erforderliche Menge C verschieden sein. System Wasser-Aceton-NaCl. Kritische Temp. (T_k) = —3,8°. Die kritische Lsg. L_k enthält ca. 54% Aceton, ca. 6% NaCl und ca. 40% W. Unterhalb —3,8° bedingt Zugabe von NaCl keine Entmischung. Oberhalb T_k tritt für jede Temp. ein Flüssigkeitspaar L_x und L_y auf; beide Fll. sind untereinander und mit dem festen Stoff im Gleichgewicht. Die Isotherme bei 25° besteht aus der Sättigungslinie des NaCl und der binodalen Linie. Ein Gemisch, welches weniger als 25% Aceton oder mehr als 84% Aceton enthält, kann ohne Entmischung mit festem NaCl bei 25° gesättigt werden. — System Wasser-Aceton-NH_4Cl. T_k = 18,5°; L_k enthält ca. 57% Aceton und ca. 6% NH_4Cl. Oberhalb 18,5° besteht auch die Isotherme dieses Systems aus 2 Teilen. Bei 25° verursacht NH_4Cl Entmischung. — System Wasser-Aceton-$NaNO_3$. T_k = 41,3°. Die Isotherme bei 43° besteht aus der binodalen Linie und der Sättigungslinie des $NaNO_3$. — Wasser-Aceton-KNO_3. T_k = 61,2°. — Wasser-Aceton-$(NH_4)_2SO_4$. Bei —20° tritt noch das Gleichgewicht $L_x + L_y + (NH_4)_2SO_4$ auf. Es wurde die Isotherme bei 30° bestimmt; bei Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ tritt Entmischung ein bei einem Acetongehalt von 1,3 und 76,5%. — Wasser-Aceton-Li_2SO_4. Als feste Phasen treten auf: Li_2SO_4 und $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. T_k wahrscheinlich unterhalb —20°. Die Isotherme bei 28° besteht aus den Sättigungslinien Li_2SO_4 und $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ und der binodalen Linie. — Wasser-Aceton-Na_2SO_4. Feste Phasen Na_2SO_4 (Z_0) und $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (Z_{10}); Gleichgewichte: $Z_0 + L_x + L_y$ und $Z_{10} + L_x + L_y$. Die Schichtungskurve besteht aus 2 Kurven (für Z_0 und Z_{10}). Bei 32° gehen die beiden Kurven ineinander über. T_k der Schichtungskurve für Z_{10} = 29,6°. — Wasser-Aceton-$CaCl_2$. Feste Phasen bei 28°: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ und eine Verb. $CaCl_2 \cdot 3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Die Isotherme besteht bei 28° aus 6 Teilen, bei 0° aus 4 Teilen. — Quaternäres System Wasser-Aceton-NaCl-$CuCl_2$ bei 30°. Im System Wasser-Aceton-$CuCl_2$ tritt bei 30° keine Entmischung ein; die Isotherme besteht aus der Sättigungslinie $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und der Verb. $CuCl_2 \cdot 2$Aceton. Feste Phasen des quaternären Systems: NaCl, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2$Aceton. Graphisch dargestellt erhält man 4 Sättigungsflächen, die sich durchschneiden: von NaCl, von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, von $CuCl_2 \cdot 2$Aceton und die binodale Fläche. Zus. der kritischen Lsg. ca. 41% Aceton, 12% $CuCl_2$, 8% NaCl, 39% W. — Wasser-Aceton-NH_4Cl-$BaCl_2$ bei 18 und 30°. Feste Phasen: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2$, NH_4Cl. In der graphischen Darst.: 4 Sättigungsflächen. Zus. der Lsgg. (x_1 und y_1), die mit $NH_4Cl + BaCl_2 \cdot 2H_2O$ im Gleichgewicht sind:

(bei 18°)

x_1 :	42,0%	Aceton,	1,34%	$BaCl_2$,	11,5 %	NH_4Cl,	45,16%	W.
y_1 :	74,1 „	„	0,01 „	„	2,3 „	„	23,49 „	„

(bei 30°)

x_1 :	24,1 „	„	3,1 „	„	16,9 „	„	55,9 „	„
y_1 :	85,2 „	„	0,01 „	„	0,63 „	„	14,16 „	„

T_k (bei welcher x_1 und y_1 miteinander und mit den festen Phasen im Gleichgewicht sind) = 14,6°; Zus. der kritischen Lsg.: 58% Aceton, 6% NH_4Cl, 0,5%

$BaCl_2$, 35,5% W. — Wasser-Aceton-Li_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$ bei 0 u. 30°. Im System W.-Li_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$ tritt das Doppelsalz $LiNH_4SO_4$ auf. Feste Phasen im quaternären System: Li_2SO_4, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $LiNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$. Durch Zugabe von Li_2SO_4 wird die kritische Temp. des Systems W.-Aceton-$(NH_4)_2SO_4$ erniedrigt, ebenso wird die kritische Temp. des Systems W.-Aceton-Li_2SO_4 erniedrigt durch $(NH_4)_2SO_4$. Die zwei Kurven, welche das Gleichgewicht $LiNH_4SO_4 + L_1 + L_2$ vorstellen, bilden bei 30° eine Einschnürung, welche bei 0° noch deutlicher ist. Es findet vielleicht bei niedrigeren Tempp. eine Teilung des Entmischungsgebietes statt. (Chemisch Weekblad **12**. 312—20. 3/4. Rolduc. Auszug aus Diss. Leiden.) SCHÖNFELD.

Marks Neidle, *Absorption und Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von homologen Fettsäuren und Alkoholen.* DUCLAUX hat (Ann. Chim. et Phys. [5] **13**. 16) die Regel aufgestellt, daß das Verhältnis der Konzentration zweier homologer SS. oder Alkohole, die die gleiche Oberflächenspannung haben, eine Konstante, unabhängig vom Werte der Oberflächenspannung ist. Nachdem MORGAN u. NEIDLE (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1856; C. **1914**. I. 839) diese Regel in verschiedenen Fällen bestätigt hatten, leitet Vf. eine Beziehung zwischen der Adsorption in der Oberflächenschicht der Lsg. und der Oberflächenspannung her, die die Regel von DUCLAUX erklärt. Danach ist bei Fettss. die Adsorption bei gegebener Temp. dem VAN'T HOFFschen Faktor i umgekehrt proportional und ist für homologe aliphatische Alkohole konstant. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 513—15. März 1915. [23/12. 1914.] Universität Pittsburgh, Lab. f. physikal. Chem.) BYK.

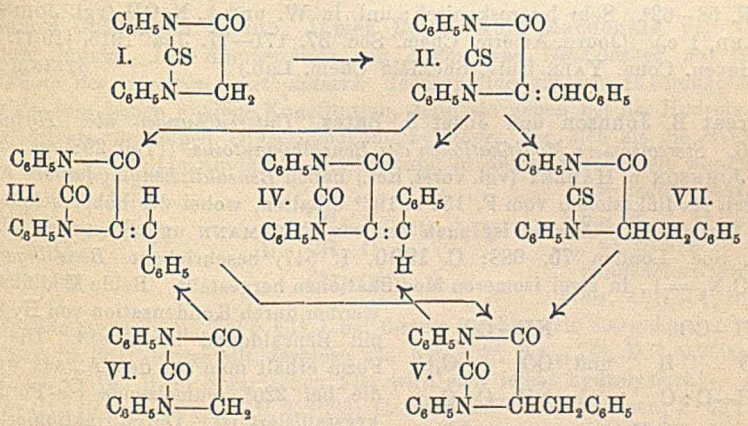
Robert A. Hall, *Triammoniumcitrat. Triammoniumcitrat* wird quantitativ bei der Einw. von wasserfreiem Ammoniakgas auf eine heiße alkohol. (absolut) Lsg. von *Citronensäure* erhalten. Das Salz stellt eine stabile krystallinische Substanz dar der Zus. $(NH_4)_3C_6H_5O_7$. Gegen Rosolsäure verhält es sich alkalisch. In W. sll., aber aus W. nicht krystallisierbar. Aus W. mit A. als unstabile Krystallmasse ausfällbar. Für landwirtschaftliche Unterss. dient eine Lsg. von der Dichte 1,09 bei 20° als Ersatz für die sogen. „neutrale" Ammoniumcitratlsg. des Handels. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 208—16. Januar 1915. [20/11. 1914.] Minneapolis. Univ. of Minnesota, Pharmacol. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

Oscar F. Hedenburg, *Über die Ester, sowohl die monomolekularen β- wie auch γ-Lactone der d-Mannonsäure und d-Gluconsäure, über ortho- bis d-Galaktonsäure, d-Galaktonsäure-γ-Lacton und dessen Monohydrat.* Ausfürlichere Beschreibung der in der Veröffentlichung von NEF (LIEBIGS Ann. **403**. 253—79 u. 306—31; C. **1914**. I. 1471) bereits angeführten in der Überschrift genannten Verbb.). Nachzutragen ist nur, daß Vf. verschiedene Daten etwas geändert gegenüber den in der Arbeit von NEF angegebenen veröffentlicht. *d. Mannonsäure-β-lacton.* F. 161—162°, $[\alpha]_D^{20} = +111,85°$. — *d-Mannonsäureäthylester.* F. 160—161°. — *d-Gluconsäure-β-lacton.* F. 153°. $[\alpha]_D^{20} = 63,4°$. — *d-Gluconsäureäthylester.* F. 62—63°. Ganz frisch völlig inaktiv. — *d-Gluconsäure-γ-lacton.* F. 134—136°. $[\alpha]_D^{20} = +67,52°$. — *Ortho- bis d-Galaktonsäure.* F. 140—141°, $[\alpha]_D^{0} = -12,23^{20}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 345—72. Februar 1915. [5/12. 1914.] Chicago. Ill. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.) STEINHORST.

Herbert S. Walker, *Direkte Invertpolarisation reiner Sucrose.* Exakte Unterss. ergaben, daß der Faktor zur Berechnung von Sucrose aus der Polarisation nach CLERGET von 142,66 auf 142,78 erhöht werden muß. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 216—17. März. Honolulu. College of Hawai.) GRIMME.

Francis C. Frary und **Arthur C. Dennis**, *Die Veränderung von Stärke durch gasförmige Salzsäure.* Bei 105° getrocknete Stärke wurde bei verschiedenen Tempp. mit wechselnden Mengen trocknem HCl-Gas behandelt. Es ergab sich, daß die Stärke rapid HCl-Gas absorbiert unter B. löslicher Stärke. Die B. hängt ab von der Höhe der Temp. u. Länge der Einw. der S. Bei Erhitzen auf mittlere Temp. war die Umwandlung in ½ Stde. vollendet. Der gleiche Effekt wurde in der Kälte innerhalb 24 Stdn. erreicht. Anwendung hoher Tempp. führt zur B. von Dextrin. Beide Prozesse laufen jedoch stets nebeneinander her, so daß die lösliche Stärke des Handels stets mehr oder weniger Dextrin enthält. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7.** 214—16. März 1915. [23/11. 1914.] Minneapolis. Chemieschule der Univ. für Minnesota.) GRIMME.

Treat B. Johnson und **Sidney E. Hadley**, *Untersuchungen über Hydantoine.* Teil 29. *Geometrische Isomerien in den Hydantoinreihen.* (Teil 28: Journ. Americ. Chem. Soc. **36.** 1735; C. **1914.** II. 988.) Eine ungesättigte Verb., die geometrische Isomerie besitzen soll, muß eine Doppelbindung zwischen 2 C-Atomen haben, und müssen beide C-Atome verschiedene Radikale tragen. *1,3-Diphenyl-4-benzal-2-thiohydantoin* (II.) entspricht diesen Anforderungen (WHEELER, BRAUTLECHT, Amer. Chem. Journ. **45.** 446; C. **1911.** II. 537). Es gelang die Isolierung der beiden bei 194 und 197° schmelzenden Isomeren.

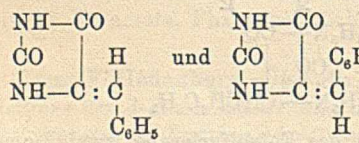


Das Hydantoin (II.) vom F. 197° gibt bei der Entsulfurierung zwei isomere Hydantoine (III. und IV.), die geometrische Isomere des 1,3-Diphenyl-4-benzalhydantoins sind, beide Modifikationen geben, mit HJ reduziert, *1,3-Diphenyl-4-benzylhydantoin* (V.). Die beiden Verbb. resultieren auch durch Benzaldehydkondensation von 1,3-Diphenylhydantoin.

Experimenteller Teil. *1,3-Diphenylthiohydantoin* (I.). Nach WHEELER u. BRAUTLECHT (l. c.) hergestellt. Nebenbei resultiert eine um einen Grad höher schm. Verb., ob es sich um Isomerie oder Polymeriation handelt, ist einer späteren Unters. vorbehalten. — Durch Entsulfurierung resultiert leicht *1,3-Diphenylhydantoin* (VI.). Aus A. F. 139°. — *1,3-Diphenyl-4-benzal-2-thiohydantoin* (II.). Das Hydantoin schmilzt bei 197° (WHEELER u. BRAUTLECHT, l. c., 194°) u. wird von zwei Prodd. begleitet, eins ist die stereoisomere Modifikation des Hydantoins (vom F. 197°), und das andere Prod. ist wahrscheinlich identisch mit der aus Phenylisothiocyanat und Äthylanilidoacetat erhaltenen Verb. Die Kondensation wird folgendermaßen ausgeführt: 47 g Diphenylthiohydantoin, 40 g Benzaldehyd und 76 g Natriumacetat wasserfrei in 245 ccm h. Eg. werden 12—14 Stdn. auf 150° erhitzt. Durch Di-

gerieren mit Eg. wird alles bis auf eine kleine Menge eines über 280° schm., gelben Materials in Lsg. gebracht. Aus Eg. resultiert Diphenylbenzalhydantoin vom F. 197°. Aus den Laugen ist eine Isomere als rotes Pulver ohne bestimmten F. oder Zers.-Punkt isolierbar. Durch Reduktion mit HJ resultiert aus dem bei 197° schm. Prod. *1,3-Diphenyl-4-benzyl-2-thiohydantoin*, $C_{22}H_{18}ON_2S$ (VII.). Aus A. Rosetten von Nadeln vom F. 130° (JOHNSON, SHEPARD, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1735; C. **1914**. II. 988). — Bei der Entsulfurierung von 2-Thiohydantoin vom F. 197° resultiert *1,3-Diphenylbenzalhydantoin*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$. Die trans-Form (II.) erhält man beim Digerieren von 3 g Thiohydantoin mit 30 g Chloressigsäure für 2 Stunden. Durch Zusatz von W. fällt ein gelbes, gummiartiges Prod. aus. Nach der Trennung von W. und Kochen mit konz. HCl erhält man das Hydantoin. Aus Eg. hellgelbe Prismen tetraedrischer Form vom F. 192°. Bei einem größeren Versuch erhält man nach Entfernung der trans-Form aus den essigsauren Laugen die cis-Form: $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (III.). Aus Eg. Rosetten von Prismen vom F. 150—152°. Durch Erhitzen nicht überführbar in die trans-Form. Aus 15 g Thiohydantoin resultierten 10,5 g trans-Hydantoin und 1,5 g cis-Hydantoin. — 1,3-Diphenylhydantoin gibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd in der Hauptsache trans-1,3-Diphenyl-4-benzalhydantoin vom F. 192°. Die cis-Form vom F. 152° ist erst bei Verarbeitung größerer Mengen nachweisbar. — *1,3-Diphenyl-4-benzylhydantoin* resultiert durch Reduktion der cis- und trans-Modifikation des 1,3-Diphenyl-4-benzalhydantoins mit HJ. F. 58—62°. Sehr hygroskopisch; unl. in W. und k. NaOH (vgl. JOHNSON u. SHEPARD, l. c.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 171—77. Jan. 1915. [19/11. 1914.] New Haven. Conn. YALE Univ. Sheffield Chem. Lab.) STEINHORST.

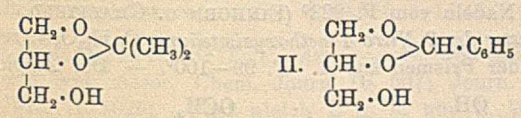
Treat B. Johnson und **Josef S. Bates**, *Untersuchungen über Hydantoine.* Teil 30. *Stereoisomere Modifikationen des Benzalhydantoins.* (Teil 29: vgl. vorsteh. Ref.) JOHNSON u. HADLEY (vgl. vorst. Ref.) haben *Benzaldiphenylhydantoin* in zwei isomeren Modifikationen vom F. 152 u. 192° erhalten, wobei die höher schmelzende Form vorherrscht. Analog ist auch das von RUHEMANN und STAPLETON (Journ. Chem. Soc. London **75**. 988; C. **1900**. I. 547) beschriebene *Benzalhydantion*, $C_{10}H_8O_2N_2$ = I., in zwei isomeren Modifikationen hergestellt. Beide Modifikationen werden durch Kondensation von Hydantoin mit Benzaldehyd hergestellt. Die trans-Form erhält man aus dem A., aus welchem die bei 220° schmelzende cis-Form auskrystallisiert ist. Durch fraktionierte Krystallisation aus 95%ig. A. resultiert die trans-Form in Gestalt verzerrter Prismen vom F. 246°. Diese Modifikation ist in A. weniger l. als die bei 220° schmelzende Isomere. Die Ausbeute an trans-Form beträgt nur 1% der Theorie. Es gelingt nicht, dieselbe durch Erhitzen der bei 220° schmelzende Form herzustellen. Im Falle des Benzalhydantoins herrscht die niedriger schmelzende Isomere vor, es liegt der umgekehrte Fall vor wie beim Benzaldiphenylhydantoin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 383—85. Februar 1915. [16/12. 1914.] New Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

I. 

James Kendall und **Willis A. Gibbons**, *Die Additionsverbindungen von Aldehyden und Ketonen mit organischen Säuren.* In Fortsetzung früherer Unterss. (S. 983) sind folgende Additionsverbb. erhalten. Aus *Benzaldehyd* und *Trichloressigsäure:* ein Additionsprod. in Form schöner farbloser Nadeln der Zus. C_6H_5CHO, $CCl_3 \cdot COOH$, F. 8,4°. — Aus *p-Oxybenzaldehyd* resultiert eine Verb. $C_6H_4OH \cdot CHO \cdot CCl_3 \cdot COOH$, F. 67,8°. Stabil bei ihrem Maximum. — *Anisaldehyd* ergibt $C_6H_4OCH_3 \cdot CHO \cdot CCl_3COOH$, farblose Krystalle vom F. 30,9°. — *Vanillin* gibt mit Trichlor-

essigsäure drei Additionsverbb. $C_6H_3OH \cdot OCH_3 \cdot CHO \cdot 2CCl_3 \cdot COOH$, F. 14,3°, stabil beim Maximum, $C_6H_3OH \cdot OCH_3CHO \cdot CCl_3COOH$, F. 23,0°, unstabil beim Maximum, u. $2C_6H_3OH \cdot OCH_3CHO \cdot CCl_3COOH$, F. 45°, unstabil beim Maximum. — *Piperonal* bildet zwei Verbb. $C_8H_6O_3 \cdot 2CCl_3 \cdot COOH$, F. 37,4°, u. $C_8H_6O_3 \cdot CCl_3 \cdot COOH$, F. 35,0°. Beide stabil beim Maximum. Keine isolierbaren Additionsverbb. wurden erhalten bei der Einw. von Trichloressigsäure auf Salicylaldehyd, m-Oxybenzaldehyd, o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd, und Nitropiperonal, ferner keine Additionsverbb. aus Vanillin und Chloressigsäure, Piperonal und Chloressigsäure, sowie Piperonal u. Benzoesäure. Aus *Acetophenon* und Trichloressigsäure resultiert $C_6H_5COCH_3 \cdot CCl_3COOH$ vom F. 26°. — *Dibenzalaceton* ergibt mit Trichloressigsäure zwei Verbb. $C_{17}H_{14}O$, $2CCl_3 \cdot COOH$, F. 86,5°, und $C_{17}H_{14}O \cdot CCl_3COOH$, F. 117°. Die erste Verb. ist unstabil beim Maximum, die zweite stabil. Keine Verbb. sind erhalten aus Trichloressigsäure und Benzophenon, Phenylanisylketon, Benzil und Benzochinon, ferner nicht aus Monochloressigsäure und Acetophenon, Benzil u. Dibenzalaceton, sowie auch nicht aus Benzil und Benzoesäure. Aus den 24 untersuchten Systemen sind 11 Verbb. erhalten. Die Resultate stimmen mit in den früheren Arbeiten auseinandergesetzten Ansichten überein, u. ergibt sich auch aus den vorliegenden Fällen, daß die Rk. eine Ionenreaktion ist, und daß die gebildeten Verbb. Oxoniumsalze darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 149—62. Januar 1915. [14/11. 1914.) New York City. Columbia. Univ. NICHOLS Lab. of Inorganic Chem.) STEINHORST.

James Colquhoun Irvine, James Leslie Auld Macdonald und **Charles William Soutar**, *Die Kondensation von Aceton und Benzaldehyd mit Glycerin. Darstellung des Glycerin-α-methyläthers.* Isopropylidenglycerin (Acetonglycerin) u. Benzalglycerin haben analoge Konstitution, denn sie geben bei der Hydrolyse ihrer Methylderivate denselben Glycerinmonomethyläther, der sich als die α-Verb. erweist, da er aus Allylmethyläther erhalten und in diesen verwandelt werden kann.



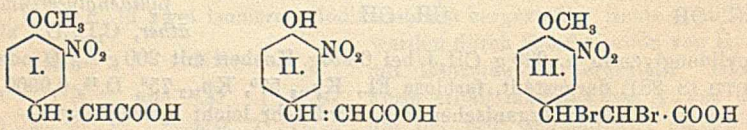
Isopropylidenglycerin (I.), $Kp._{13}$ 86,5°, $D.^{18}_4$ 1,0727, n_D = 1,4383. — *Isopropylidenglycerinmethyläther*, $C_7H_{14}O_3$, aus 80 g Isopropylidenglycerin u. 280 g CH_3J bei 6-stdg. Kochen mit 200 g Ag_2O oder nach HAWORTH (S. 881) dargestellt, farblose Fl., $Kp._{13}$ 57°, $Kp._{42}$ 75°, $D.^{15}_4$ 0,9900, n_D = 1,4177, wl. in W., ll. in organischen Fll., wird sehr leicht hydrolysiert. — *Benzalglycerin* (II.) (GERHARDT, DRP. 253083; C. **1912**. II. 1953), Prismen, F. 65°, $Kp._{0,07}$ 140°; F. steigt unter allmählicher Zers. — *Benzalglycerinmethyläther*, $C_{11}H_{14}O_3$, aus 75 g Benzalglycerin u. 290 g CH_3J bei 8-stdg. Erhitzen mit 145 g Ag_2O, $Kp._{1,6}$ 121°, $D.^{15}_4$ 1,1263, n_D = 1,5170, unl. in W., ll. in organischen Fll. — *Glycerin-α-methyläther*, $C_4H_{10}O_3$ = $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, aus Isopropyliden- oder Benzalglycerinmethyläther beim Kochen mit 0,5%ig. wss.-alkoh. HCl in 70 Minuten; aus β,γ-Dibrom-α-methoxypropan in wss. A. bei 30-stdg. Erhitzen mit Silberacetat und Hydrolyse des Prod. mit 5%ig. wss. $Ba(OH)_2$; farblose Fl., $Kp._{13}$ 110°, $D.^{17}_4$ 1,1197, n_D = 1,4463; kondensiert sich wieder mit Aceton oder Benzaldehyd zu den Ausgangsmaterialien. — *l-Menthylidenglycerinmethyläther*, $C_{14}H_{26}O_3$, aus l-Menthon mit 1% HCl bei 48-stdg. Schütteln mit Glycerin-α-methyläther, farblose Fl., $Kp._{11}$ 135 bis 136°, $[\alpha]_D^{20}$ = —21,2° (c = 2,068 in 80%ig. A.).

β,γ-Dibrom-α-methoxypropan, $C_4H_8OBr_2$ = $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, aus Glycerin-α-methyläther in Chlf. bei aufeinanderfolgender Einw. von PBr_3 und PBr_5, oder aus Methylallyläther u. Br, $Kp._{17}$ 83—84°, $D.^{12}_4$ 1,8337, D^{20}_4 1,8329, n_D = 1,5143. — *Methylallyläther*, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, aus 20 g Glycerin-α-methyläther bei 2-stdg. Erhitzen mit 8 g wasserfreier Oxalsäure und etwas Ammoniumsulfat auf 180° und

weiterem 8-stdg. Erhitzen auf 230° unter langsamem Zusatz von 20 g Oxalsäure; aus Allylalkohol und CH_3J in Ggw. von Ag_2O; aus Allyljodid u. Natriummethylat; $K._{757}$ 42,5—43°, n_D = 1,3778—1,3803. — *β-Methoxy-α-äthoxypropionsäureäthylester*, $C_8H_{16}O_4$, aus Glycerin-α-methyläther bei Einw. von C_2H_5J u. Ag_2O, farblose Fl., $Kp._{12}$ 57—58°. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 337—51. März. [18/2.] St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator u. St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

Treat B. Johnson und **Edward F. Kohmann**, *3-Nitro-4-oxyzimtsäure und dessen Methyläther.* Bei Nachprüfung der Arbeit von EINHORN und GRABFIELD (LIEBIGS Ann. **243**. 362) erhielten Vff. zwei ungesättigte SS. mit gänzlich verschiedenen FF. Aus Nitroanisaldehyd und Essigsäureanhydrid bei Ggw. von Natriumacetat resultierte *3-Nitro-4-methoxyzimtsäure* (I.) vom F. 247—248°. Mit HBr resultiert die *3-Nitro-4-oxyzimtsäure* (II.) vom F. 223°. Bei der Bromierung resultiert aus 3-Nitro-4-methoxyzimtsäure eine Dibromsäure vom F. 178—179°, wie sie auch EINHORN und GRABFIELD (l. c.) gefunden haben.

3-Nitro-4-methoxybenzaldehyd (Nitroanisaldehyd), $C_8H_7O_4N$. B. durch Nitrieren von Anisaldehyd. In ein Gemisch von 300 ccm konz. H_2SO_4 und 15 g HNO_3 (D. 1,42) läßt man, durch einen Tropftrichter bei Tempp. unter —10° 22,6 g Anisaldehyd eintropfen. B. aus A. F. 83°. Wird die Nitrierung bei Tempp. zwischen 0 und +3° vorgenommen, so resultiert ein nicht trennbares Gemisch von Mononitro- mit Dinitroanisaldehyd. F. aus A. 73°. — *3-Nitro-4-methoxyzimtsäure*, $C_{10}H_9O_5N$ (I.). Aus 21 g Mononitroanisaldehyd und 12,6 g Natriumacetat u. 29,4 g Essigsäureanhydrid durch 8-stdg. Erhitzen auf 140—150°. Aus A. lange, rechtwinklige Prismen oder Platten vom F. 247—248°. Aus h. W. Nadeln; wl. in h. W., Ä. und Chlf. Durch Aufarbeiten der Rückstände und Filtrate konnte keine weitere S. nachgewiesen werden. — Die Entmethylierung der S. gelingt nicht mit HCl wohl aber mit HBr in Eg. (3 Stdn. 100°). Es resultiert *3-Nitro-4-oxyzimtsäure*, $C_9H_7O_5N$ (II.). Aus A. gelbe Nadeln vom F. 223° (EINHORN u. GRABFIELD, l. c., geben 198° an). — Der *Äthylester der 3-Nitro-4-methoxyzimtsäure*, $C_{12}H_{13}O_5N$, resultiert in Form großer, glänzender Prismen aus A. F. 99—100°. — Der *Äthylester*



der 3-Nitro-4-oxyzimtsäure, $C_{11}H_{11}O_5N$, gibt gelbe Nadeln vom F. 110—111°. — Der *Methylester*, $C_{10}H_9O_5N$, gibt Rosetten gelber, feiner Nadeln vom F. 142—144°. — *3-Nitro-4-methoxyphenyldibrompropionsäure*, $C_{10}H_9O_5NBr_2$ (III.). 3 g Methoxysäure werden in 250 ccm Eg. gelöst und bei 40° 2 g Brom zugefügt. Nach achttägigem Stehen bei Zimmertemp. wird der Eg. im Vakuum bei 50° abgetrieben. Die Reinigung der Dibromverb. erfolgt durch Lösen in Ä. u. Ausfällen mit PAe. Farblose Nadeln vom F. 178—179°. Die Addition von Brom geht im Gegensatz zu EINHORN und GRABFIELD langsam von statten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 162—67. Jan. 1915. [28/10. 1914.] New Haven. Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

William A. Noyes und **Ralph S. Potter**, *Über die Wertigkeit des Stickstoffs in Ammoniumsalzen.* Aus den theoretischen Betrachtungen folgt, daß die spezifischen Drehungen einiger Aminoderivate der *Camphersäure* mit der Annahme übereinstimmen, daß solche Aminosäuren, welche cyclische Salze bilden können, die fünfwertigen Stickstoff enthalten und einen Ring mit sechs Atomen, in wss. Lsg.

Salze bilden der allgemeinen Formel I. Aminosäuren, die einen Ring mit sieben Atomen bei der B. cyclischer Salze geben, existieren in Lsg. als Verbb. der Form II. Die Beziehungen liefern den Beweis, daß N in Wirklichkeit in Ammoniumsalzen fünfwertig ist, und daß der H der Säure sich mit dem N verbindet, anstatt mit dem Säureradikal verbunden zu bleiben, was WERNERS Annahme ist. Die spezifischen Drehungen, die in der nachstehenden tabellarischen Übersicht angegeben sind, sind auf der Basis 1 g S. in 1 ccm Lösungsmiltel und nicht auf der Basis von 1 g S. berechnet. Die *Aminocamphonansäure* und die *Aminodihydrocampholytsäure* haben eine cyclische oder innere Salzstruktur, während die *Aminocampholsäuren* offene Struktur besitzen. Die freien SS. haben fast die gleiche Drehung, ob die reine S. in W. gelöst untersucht wird oder die S. hergestellt durch Einwirkung von 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. des Hydrochlorids. Die Einwirkung eines zweiten Mol. NaOH wirkt aufspaltend auf die inneren Salze der Aminocamphonansäure und Aminodihydrocampholytsäure, was aus der Drehung ersichtlich ist (vgl. die Tabelle), das zweite Mol. NaOH wirkt nicht auf Campholsäure. Die Drehungen sind berechnet auf Grundlage der Menge freier Aminosäure, die der untersuchten Verb. entspricht. $[\alpha]_D$ für das Hydrochlorid der Aminocamphonansäure (d. h. die Drehung im 10 cm-Rohr von 1 g in 1 ccm) ist 25,0°, die Drehung ist in der Tabelle zu 30,3° angegeben, welches die berechnete Drehung für 1 g der freien S. in 1 ccm nach Umwandlung in das Hydrochlorid ist.

	HCl-Salz	freie Säure	HCl-Salz + 1 Mol. NaOH	HCl-Salz + 2 Mol. NaOH	Anhydrid
Aminocamphonansäure . . .	30,3°	—29,2°	—28,8°	55,4°	—60,5°
Aminodihydrocampholytsäure .	50,1°	54,7°	54 °	20,5°	72,8°
α-Aminocampholsäure . . .	53,3°	67,0°	62,4°	65,6°	—33,9°
β-Aminocampholsäure . . .	49,5°	16,4°	16,7°	15,2°	66,5°

Experimenteller Teil. *Aminocamphonansäure* (III.). B. über das Hydrochlorid (vgl. Amer. Chem. Journ. **16**. 507; Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1067; C. **1912**. II. 1025). Fast gleich l. in k. und h. W. Die S. sublimiert, ohne zu schm., bei einer Temp. über 100°. In den Mutterlaugen konnte keine Isomere gefunden werden. $[\alpha]_D^{25}$ = —29,2° (10 g in 100 ccm Lsg.), Mol.-Gew. gef. 173, ber. 171. — *Aminocamphonansäureanhydrid* (IV.). B. durch kurzes Kochen von 10 g Hydrochlorid der Aminocamphonansäure mit 6 g Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid. Aus PAe., F. 203°. $[\alpha]_D^{29}$ = —60,5° (1 g in 10 ccm absol. A.). $[\alpha]_D^{28}$ = —60,6° (0,5 g in 10 ccm W.). Das Anhydrid erleidet bei mehrtägigem Kochen mit W. keine Hydrolyse. Durch Hydrolyse mit 20%ig. HCl wird das Hydrochlorid der Aminocamphonansäure gebildet. — *Acetylderivat des Aminocamphonansäureanhydrids* (V.). B. durch Kochen (10 Min.) von 6 g Aminocamphonansäurehydrochlorid, 3,5 g Natriumacetat und 12 ccm Essigsäureanhydrid. Hellgelbes Öl vom Kp. 260—262°. Bei der Hydrolyse resultiert das Anhydrid. — *Nitrosoderivat des Aminocamphonansäureanhydrids* (VI.). (BREDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1291; C. **1902**. I. 1102.) $[\alpha]_D^{24}$ = 153° (0,25 g in 10 ccm A.). — *Cyanocamphonansäure* (VII.). B. aus α-Campheramidsäure (12 g) und Acetylchlorid (50 g) nach HOOGEWERF und VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 261). Es wird der beim Erwärmen gebildete Krystallkuchen mit PAe. überschichtet und trockener NH_3 eingeleitet. Nach Zusatz von verd. NH_3 wird mit verd. HCl (Tropfen für Tropfen) ausgefällt. Umkrystallisation aus W. oder Ausfällung der S. in NH_3-Lsg. mit HCl ergibt die reine S. vom F. 121°, $[\alpha]_D^{26}$ = 67,3° (1 g in 10 ccm A.).

Hydrochlorid der α-Aminocampholsäure (VIII.). B. durch Reduktion der Cyano-

camphonansäure mit Na in A., nach Zusatz von HCl in geringem Überschuß wird zur Entfernung des Ausgangsmaterials mit Ä. extrahiert. Mit Tierkohle gereinigt aus A. weiße Nadeln vom F. 248—250°. (RUPE und SPLITTGERBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 4313; C. **1907.** II. 529, geben 247—248° an.) $[\alpha]_D^{24} = 44{,}7°$ (0,5 g in 10 ccm W.). — *α-Aminocampholsäure* (IX.). B. aus dem Hydrochlorid u. NaOH.

I. $R<\begin{smallmatrix}CO\\NH_3\end{smallmatrix}>O$ II. $R<\begin{smallmatrix}CO_2H\\NH_2\end{smallmatrix}$ III. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}COOH\\NH_2\end{smallmatrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\NH\end{smallmatrix}$

V. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\NC_2H_3O\end{smallmatrix}$ VI. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\NNO\end{smallmatrix}$ VII. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO_2H\\CN\end{smallmatrix}$

VIII. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO_2H\\CH_2NH_2\cdot HCl\end{smallmatrix}$ IX. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO_2H\\CH_2NH_2\end{smallmatrix}$ X. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH_2\end{smallmatrix}>NH$

XI. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH_2\end{smallmatrix}>NNO$ XII. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}NH_2\\COOH\end{smallmatrix}$ XIII. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}NH_2\cdot HCl\\COOH\end{smallmatrix}$

XIV. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}NH\\|\\CO\end{smallmatrix}$ XV. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}N\cdot NO\\|\\CO\end{smallmatrix}$ XVI. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}NH_2\\CH_2\cdot COOH\end{smallmatrix}$

XVII. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}NH_2HCl\\CH_2\cdot COOH\end{smallmatrix}$ XVIII. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>NH$ XIX. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>NNO$

In k. W gleichl. wie in h. W. Kein F. konnte ermittelt werden. Zwischen 300 und 320° tritt Zers. ein. $[\alpha]_D^{26} = 67{,}0°$ (0,207 g in 10 ccm Lsg.). — *α-Camphidon* (X.). B. aus dem Hydrochlorid der α-Aminocampholsäure beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Aus PAe. F. 230—231°, $[\alpha]_D^{25} = -33{,}9°$ (0,5 g in 10 ccm A. RUPE und SPLITTGERBER, l. c., geben an $[\alpha]_D = -37{,}2°$ in 10%ig. Lsg.). — *Nitroderivat des α-Camphidons* (XI.). B. aus α-Camphidon in HCl (1 : 4) und $NaNO_2$. Citronengelbe, nadelartige Krystalle vom F. 125—126°. $[\alpha]_D^{23} = -59{,}0°$ (0,25 g in 10 ccm A.). — *Aminodihydrocampholytsäure* (XII.). B. analog der Aminocamphonansäure aus β-Campheramidsäure. Aus W. umkrystallisierbar. $[\alpha]_D^{25} = 54{,}7°$ (0,5 g in 10 ccm W.). Vgl. NOYES u. PHILLIPS (Amer. Chem. Journ. **24.** 290). — *Hydrochlorid* (XIII.). Aus h. W., F. 261—262°; $[\alpha]_D^{26} = 41{,}3°$ (1 g in 10 ccm W.). — Anhydrid (XIV.). B. aus der freien S. und Essigsäureanhydrid oder aus dem Hydrochlorid mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat, F. 188 bis 189°; $[\alpha]_D^{30} = 72{,}8°$. — *Nitrosoderivat des Anhydrids* (XV.). $[\alpha]_D^{25} = -83{,}3°$ (0,25 g in 10 ccm A., absolut). — *Cyandihydrocampholytsäure.* Nach HOOGEWERF und VAN DORP (l. c.) und RUPE und SPLITTGERBER (l. c.), F. 109—110°, $[\alpha]_D^{22} = 25{,}3°$ (0,6 g in 10 ccm A.) — *β-Aminocampholsäure* (XVI.) B. aus dem Hydrochlorid. Aus h. W. umkrystallisierbar, $[\alpha]_D^{25} = 16{,}4°$ (0,25 g in 10 ccm Lsg.). — Hydrochlorid (XVII.). F. 218—220°, $[\alpha]_D^{26} = 41{,}3°$ (0,5 g in 10 ccm W.). — *β-Camphidon* (XVIII.). Analog der α-Verb. herstellbar, F. 234—235°, $[\alpha]_D^{24} = 63{,}2°$ (0,25 g in 5 ccm.). — *Nitrosoverb.* (XIX.). F. 164—165° aus A., $[\alpha]_D^{23} = 103°$ (0,25 g in 10 ccm Lsg.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37.** 189—203. Januar 1915. [18/11. 1914.] Urbana, Illinois. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) STEINHORST.

Alfred E. Sherndal, *Über den blauen Kohlenwasserstoff der ätherischen Öle.* Zur Isolierung der färbenden Bestandteile des sog. „blauen Öls", welches beim Fraktionieren einer Reihe ätherischer Öle erhalten wird, schüttelt man 50 g der frisch mit Wasserdampf destillierten Fraktion mit 10 g 63%ig. H_2SO_4 und läßt über Nacht stehen. Die saure Schicht wird mit Benzin extrahiert, und zwar bis zur Farblosigkeit des Benzins. Die Benzinlösung wird dann mit 85%ig. Phosphorsäure ausgeschüttelt, die saure Fl. wird mit Ä. extrahiert. Durch Verdunsten des

Ä. verbleiben 0,141 g = 0,28% eines blauen Öls. Die Konstanten dieses „*Azulen*" genannten KW-stoffes $C_{15}H_{18}$ sind D.^{25} 0,9738, Kp. 295—300°, Kp.$_{25}$ 185—195°. In organischen Lösungsmitteln ll. In 60—65%ig. H_2SO_4 mit gelber, stark fluoreszierender Farbe l., aus der S. wieder mit W. als blaues Öl ausfällbar. Die Lsg. in Phosphorsäure ist im durchfallenden Licht rotgelb, im reflektierten Licht intensiv apfelgrün. Beim Kochen mit 94%ig. H_2SO_4 wird das Azulen nicht zersetzt. Konz. Ameisensäure löst es mit grüner Farbe. Mit H_2CO_3 in Eg. resultiert eine gelbe amorphe, noch nicht untersuchte Substanz. Azulen gibt mit Permanganat niedere Fettsäuren. Na und Alkalien greifen nicht an. Mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 resultiert eine in W. l. Verb., wahrscheinlich ein Sulfoniumderivat, von welchem ein Na-Salz herstellbar ist, welches in W. mit violetter Farbe l. ist und sich beim Ansäuern grün färbt. Beim Erhitzen des Na-Salzes resultieren blaue Dämpfe, und wird gleichzeitig SO_2 gebildet. Bei längerem Stehen bildet das Na-Salz ein Öl und ein Harz. Die wss. Lsg. gibt blaue Ndd. mit Ba- und Ca-Salzen und wird durch Bromwasser entfärbt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 167—71. Januar 1915. [7/11. 1914]. Bayonne. N. J. Lab. of the DODGE und OLCOTT Co.)
STEINHORST.

Ernest Goulding und **Oswald Digby Roberts**, *Das flüchtige Öl der Knollen von Kaempferia ethelae.* Bei der Dest. der Knollen von Kaempferia ethelae mit Dampf erhält man ein Öl in 1,5% oder, bezogen auf das trockene Material, in 2% Ausbeute. Davon sind 93% leichtes Öl mit D.$^{15}_{15}$ 0,9437, α_D^{22} = +19° 47′ (100 mm), SZ. 2,3, EZ. 5,0, EZ. 47,6 (nach der Acetylierung). Das Öl enthält 21,8% (von der Gesamtmasse) Terpene, hauptsächlich *Dipenten* und wahrscheinlich *Pinen*, 17,2% *Cineol*, 11,2% Alkohole, darunter *Linalool*, 1,3% Ester, hauptsächlich *Methylanthranilsäuremethylester*, 0,5% Phenole und 0,1% Essigsäure. Aus der oberhalb 270° sd. Fraktion krystallisiert ein *Keton* $C_{24}H_{28}O_4$, farblose Krystalle aus A., F. 102°, wird an der Luft bald gelb und später braun, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl.; sehr ungesättigt, addiert Br, wird durch alkal. $KMnO_4$ nicht angegriffen, durch CrO_3 aber vollständig zers.; enthält kein Methoxyl oder Äthoxyl; bei 2-stdg. Erhitzen Hydroxylamin in wss.-alkoh. Lsg. entsteht ein *Hydroxylaminoxim*, weiße Krystalle aus A., F. 184°, unl. in W., wl. in A., Ä., das beim Schütteln mit verd. HCl das *Oxim* $C_{24}H_{28}O_3 : N \cdot OH$, weiße Krystalle aus A., F. 166°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., leicht durch HCl hydrolysierbar, liefert. Das Oxim läßt sich nicht acetylieren, liefert aber ein Benzoylderivat, rahmfarbiges Pulver, F. oberhalb 260° (Zers.), swl. in A., Ä. Das Keton, das 13,0% des Öles ausmacht, wird durch sd. alkoh. KOH in einen amorphen Stoff, F. ca. 200° (Zers.), wl. in A., Ä., sll. in Chlf., verwandelt. Die bleibenden 34,9% des Öles dürften hauptsächlich aus Sesquiterpenen bestehen. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 314—19. März. [12/2.] Imperial Inst. Scientific and Technical Research Departm.)
FRANZ.

Charles E. Burke und **Charles C. Scalione**, *Untersuchungen über das ätherische Öl von Eucalyptus globulus aus Californien.* Der in Australien einheimische Baum Eucalyptus globulus ist mit Erfolg in Californien angepflanzt worden. Durch Dest. der grünen Blätter mit Wasserdampf unter geringem Überdruck wurden rund 0,8% äther. Öl gewonnen. Bei seiner Unters. wurden folgende Konstanten gefunden (eingeklammerte Werte gelten für Öl australischer Provenienz): D.^{20} 0,9052 (0,913) $[\alpha]_D^{20}$ = 14,42° (9,2°), n_D^{20} = 1,46053. SZ. 0,73 (1,1), VZ. 2,5 (1,0) Acetylzahl 56,0. Das californische Öl war unl. in 70%igem A., während sich das australische in 1,5 Teilen 70%igem A., löst. Das Öl wurde fraktioniert u. die einzelnen Fraktionen genau untersucht. Auf Grund der erhaltenen Werte ist dem californischen Öle folgende Zus. zuzuschreiben; Aldehyde (Buttersäure-, Isobaldriansäure- und Capronsäure-) 6%, Pinen 21—22%, Cineol 47%, Alkohol (Eudesmol, Globuol

neben Spuren freier Säuren u. Ester) 23%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 206—9. März 1915. [21/12. 1914.] Berkeley. Chem. Lab. der Univ. von Californien.)

GRIMME.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Ammoniacumöl.* Ausbeute 0,14%, D.^{15} 0,8875, n_D^{20} = 1,47250, SZ. 3,7, EZ. 40,5, AZ. 106,4, l. in 0,5 Vol. und mehr 90%ig. A. Tiefgelbes, eigenartig wenig angenehm riechendes Öl. — *Coniferennadelöl. Nadelöl* von *Pinus heterophylla.* Der Geruch erinnert an Edeltannennadelöl und höhere Fettaldehyde. D.^{15} 0,8879, α_D = —35° 23′, n_D^{20} = 1,48568, SZ. 0,6, EZ. 10,1, l. in 7 Vol. und mehr 90%ig. A. mit Trübung. Vorhanden sind *l-α-Pinen*, *l-β-Pinen* und wahrscheinlich Camphen. — *Nadelöl* von *Pinus palustris.* Edeltannenartig riechendes Öl. D.^{15} 0,8844, α_D = 30° 15′, n_D^{20} = 1,48277, SZ. 0,9, EZ. 4,6. In 6 Vol. 90%ig. A. mit geringer Opalescenz l. Nachgewiesen sind *l-α-Pinen* und *l-β-Pinen.* — *Nadelöl* von *Pinus ponderosa.* Edeltannenartig riechendes Öl. D.^{15} 0,8796. α_D = —17° 16′, n_D^{20} = 1,48033, SZ. 0,6, EZ. 8,6, l. in 5,5 Vol. und mehr 90%ig. A. Nachgewiesen sind *l-α-Pinen* und *l-β-Pinen.* — Das im Geschäftsbericht Oktober **1905** (C. **1905.** II. 1340) und April **1908** (C. **1908.** I. 1838) beschriebene Öl stellt das ätherische Öl von *Lavandula dentata L.* dar, und nicht von Lavandula Stoechas. *Mastixöl.* Neben viel *d-α-Pinen* scheint wenig *inaktives α-Pinen* vorzukommen, daneben dürfte noch ein nicht identifiziertes Terpen vorhanden sein. — *Moschuskörneröl*, Identifizierung des festen S. mit Palmitinsäure. — *Paradieskörneröl* (Amomum Melegueta, Roscoe) 0,5% Ausbeute: hellbraunes, eigenartig riechendes Öl. D.^{15} 0,8970, α_D = —3° 10′, n_D^{20} = 1,49116, SZ. 2,7, EZ. 41,2, AZ. 63,9. Mit 95% A. 1 : 1 mischbar, bei Zusatz von mehr A. tritt Trübung ein. — *Römisch-Kamillenöl.* Die Öle sind zuweilen auch schwach linksdrehend (α_D^{20} = —2° 30′). — *Salbeiöl, syrisches.* Nachweis von Campher, wahrscheinlich ist auch Thujon vorhanden.

Als Neuheiten werden beschrieben: *Copaliloöl.* Aus einem mexikanischen Holz vermutlich *Exothea Copalillo Radek* destilliertes bräunlichgelbes Öl. D.^{15} 0,8504, α_D = +0° 50′, SZ. 10,2, EZ. 13,1. L. in 0,5 und mehr Vol. 90%ig. A. — *Öl aus Doz-Kraut.* Das aus Bombay übersandte Material stellt wahrscheinlich eine Varietät von Artemisia maritima L. dar. 0,24% dunkelgrünes, eigenartig riechendes Öl. D.^{15} 0,9696. SZ. 1,8, EZ. 4,2. L. in ca. 3 Vol. 70%ig. A. unter Paraffinabscheidung. — Öle von *Hernandia peltata Meissn.* Destilliert sind außer dem aus Madagaskar stammenden Stammholz Wurzelholz und Früchte. (Vgl. Geschäftsbericht Oktober 1910; C. **1910.** II. 1755.) Vier *Stammholzproben* ergaben 1,03 bis 2,06% Öl. D.^{15} 0,958 bis 0,963, α_D = +83° 45′ bis +104° 12′, n_D^{20} = 1,49695 bis 1,50111. In 2,5 bis 4 Vol. 70%ig. A. zuweilen unter geringer Opalescenz. SZ. 4,4, EZ. 47,1. Aldehydgehalt (mit neutralem Sulfit) 75 bis 80%. — *Wurzelholzöl.* 0,5% Ausbeute. D.^{15} 0,9667, α_D = +126° 15′, n_D^{20} = 1,50383, Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 92,5%, l. in 2,5 Vol. und mehr 70%ig. A. — *Öl aus den ganzen Früchten.* Ausbeute 0,5%. D.^{15} 0,9528, α_D = +50° 16′, n_D^{20} 1,49554, Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 49%, in 0,3 Vol. und mehr 90%ig. A. l., nicht klar l. in 10 Vol. 80%ig. A. — *Öl aus den mandelartigen Kernen.* Ausbeute 1,38%. D.^{15} 1,0044, α_D = +87°, n_D^{20} = 1,50614, SZ. 7,3°, EZ. 110,4°. In 10 Vol. 70%ig. A. nicht völlig l., in ½ Vol. 80%ig. A. l., bei mehr Opalescenz. Alle Öle sind von blaß- bis dunkelgelber Farbe und riechen mit Ausnahme der Fruchtöle, charakteristisch nach Perillaaldehyd. — *Himalaya-Cedernöl.* Das Öl aus den Sägespänen der Himalaya-Ceder [Cedrus Deodora (Roxb.) Loud., C. Libani Barrel var. Deodora] stellt ein hellbraunes, angenehm balsamisch riechendes Produkt dar. D.^{15} 0,9530, α_D = +53° 8′, n_D^{20} = 1,51565, SZ. 2,9, EZ. 14,9, AZ. 39,2. In 10 Vol. 90%ig. A. nicht ganz klar l., mit 95% mischbar. Das Öl enthält wahrscheinlich das im Atlas-Cedernöl aufgefundene *Keton* (F. des Semicarbazons 158°). Das Sesquiterpen konnte noch nicht identifiziert werden. Eine Prüfung auf *Cadinen* ergab kein positives Resultat.

— *Öl von Libocedrus decurrens.* Nadelöl von Libocedrus decurrens Torr. einer hauptsächlich in Californien vorkommenden Conifere. Der Geruch erinnert an Sadebaumöl. D.^{15} 0,8756, $\alpha_D = -0^0\,51'$, $n_D^{20} = 1{,}47544$, SZ. 0,9, EZ. 4,6, l. in 7 Vol. 90%ig. A. und mehr mit Trübung. Nachgewiesen ist l-α-Pinen. Vorhanden sind wahrscheinlich β-Pinen und Carvon. — *Öl von Melaleuca hypericifolia Sm.* Blätteröl von blaßgrüner Farbe aus Amani (Deutsch-Ostafrika). Geruch und Eigenschaften erinnern an das Öl von Eucalyptus globulus. D.^{15} 0,9145, $\alpha_D = +0^0\,18'$, $n_D^{20} = 1{,}46271$. L. in 2,5 Vol. und mehr 70%ig. A. Eucalyptolgehalt (Resorcinmethode, als feste Verb. abgeschieden) 72%. — *Öle von Melaleuca leucadendron var.* Zwei aus in Amani angepflanzten Stammpflanzen des Cajeputöls ergaben Öle, die von letzterem abweichen. Die schmalblättrige Varietät enthält nur eine geringe Menge *Eucalyptol*, während es in der breithlättrigen Varietät völlig fehlt, Das Öl der breitblättrigen Varietät enthält ca. 78% *Methyleugenol* (Veratrumsäure, F. 179,5°). Methylchavicol konnte nicht nachgewiesen werden. Die Konstanten der breitblättrigen Varietät sind: D.^{15} 1,0019, $\alpha_D = -3^0\,44'$, $n_D^{20} = 1{,}52500$, SZ. 0,4, EZ. 7,6, AZ. 15,2. L. in 0,6 Vol. und mehr 80%ig. A., die der schmalblättrigen Varietät, D.^{15} 0,9056, $\alpha_D = -0^0\,22'$, $n_D^{20} = 1{,}47936$, SZ. 0,7, EZ. 11,8, AZ. 84,8, l. in 1,5 Vol. und mehr 80% A. — *Mutternelkenöl.* 2,03% braunes Öl aus den kurz vor der Reife gesammelten Beerenfrüchten des Nelkenbaumes. D.^{15} 1,0933, $\alpha_D = -3^0\,11'$, $n_D^{20} = 1{,}54332$, Phenolgehalt 88%, l. in 1,8 Vol. und mehr 70%ig. A. Die Phenole bestehen zu 60% aus Eugenol, auf das Öl umgerechnet zu 53% aus Eugenol u. zu 35% aus einem festen *Phenol* von schwachem, paraffinartigem Geruch. In W. unl., in Alkali und organ. Lösungsmitteln ll. Aus A. schöne derbe Krystalle vom F. 44—45,5°. Kp$_{754}$ 309—310°, Kp.$_4$ 146—149°. Inaktiv D.^{15} 1,188 (im überschmolzenen Zustand), *Benzoylverb.* aus A., F. 87—88°. — *Yama-nikkeirindenöl.* Öl aus japanischer wild Cinnamon bark, Lauraceae in 1,7 bis 2,1% Ausbeute. Hellgelbes Öl, das stark nach Campher riecht mit etwas ingwerartigem Beigeruch. D.^{15} 0,9245, $\alpha_D = +8^0\,34'$, $n_D^{20} = 1{,}4779$, SZ. 0,6, EZ. 14,8, l. in 1 Vol. und mehr 80%ig. A. Der Hauptbestandteil ist Campher, Terpene und Cymol scheinen ebenfalls vorhanden. — An Verfälschungen sind nachgewiesen: in flüssigem *Irisöl*, ca. 50% Ricinusöl, in *Vanillin*, ca. 82% Salicylsäure, in künstlichem *Bergamottöl* ca. 70% Phthalsäureester bzw. Glycerinacetat. (Geschäftsbericht Oktober 1914 bis April 1915. Miltitz bei Leipzig.) STEINHORST.

Ludwig Paul, *Über die Natur des amerikanischen Kolophoniums.* Mit den Resultaten der Arbeiten des Vfs. (vgl. S. 483 und früher), wonach tiefschmelzende Substanzen die Hauptbestandteile des *Kolophoniums* bilden, stehen die Angaben von TSCHIRCH u. a. im Widerspruch, die aus dem Kolophonium Substanzen vom F. 135° isolieren konnten. Der Widerspruch erklärt sich dadurch, daß zur Trennung der Bestandteile des Kolophoniums A. verwendet wurde, der dem Kolophonium das kolloidal gebundene W. entzieht. In der Tat konnte mit k. 90%ig. A. aus Kolophonium oder KS-Harzsäure eine KA-Harzsäure (Sylvinsäure) vom F. 120 bis 123° gewonnen werden. Die Ergebnisse der bisherigen Verss. faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Das Kolophonium ist als das Prod. kolloidal gebundenen W. anzusehen, aus welchem 2 amorphe Substanzen mit verschiedenem Wassergehalt abgeschieden werden können: 1. *γ-Pininsäure* (KS-Säure), erster F. 70—71°, zweiter F. 76—77° (90% des Kolophoniums); 2. *Sylvinsäure* (KA), aus KS mit k. 90%ig. A., F. 122—123°. Aus beiden entsteht mit der Zeit 3. *α-Pininsäure*, F. 100—105°, und 4. *β-Pininsäure*, F. 122—123°, beide l. in kalkhaltigem W. Die aus den vorigen durch mühevolles Umkrystallisieren aus h. A. erhaltenen wasserfreien *α-*, *β-* und *γ-Abietinsäuren* (F. ca. 150—160—162°) sind beständig. 5. KLw (vgl. l. c.), in den alkal. eingedampften Mutterlaugen der α- und β-Pininsäure und wahrscheinlich

in geringen Mengen im Kolophonium enthalten; sll. in W. — *γ-Pininsäure:* C = 77,967%, H = 9,6072%, O = 12,4249%. — *α-Pininsäure* (KLw): C = 68,6402%, H = 8,4989%, O = 22,8629%. — *Sylvinsäure* (KA): C = 75,265%, H = 7,45%, O = 17,285%. — *γ-Abietinsäure* (PD, vgl. l. c.): C = 74,526%, H = 8,81%, O = 16,664%. — Zum Schluß weist der Vf. darauf hin, daß es nur eine Abietinsäure, die γ-Form, geben kann. Die γ-Pininsäure ist keine eigentliche S., dagegen sind die aus ihr entstandenen α- und β-Pininsäure ausgesprochene SS., klar l. in Alkali. (Seifensieder-Ztg. **42.** 237—38. 17/3. 258—59. 24/3. 285—86. 31/3. 307. 7/4. Straßburg i. E.) SCHÖNFELD.

Ludwig Paul, *Über das Resen des Kolophoniums.* (Vgl. vorsteh. Ref.). Über die Natur des *Resens* wird folgendes berichtet. Das resenartige Prod. erhielt Vf. aus sirupdicken, alkoh. Mutterlaugen des Kolophoniums sowie aus äth. Lsgg. der KS-Säure, nachdem diese durch Behandlung mit $(NH_4)_2CO_3$ u. NH_3 von der Harzsäure befreit waren. Die auf letzterem Wege erhaltene Resenmenge war jedoch so groß, daß an eine B. von Resen durch die Einw. von Alkali gedacht werden muß. Eine Substanz, welche mit dem Resen von TSCHIRCH zu vergleichen ist, erhielt der Vf. durch Auflösen von Kolophoniumstaub in A., Behandeln mit NH_3 u. W., Filtrieren, Auskochen des Rückstandes mit sodaalkal. W., Lösen in A., Eingießen in Sodalsg., Ansäuern mit HCl und abermaliges Fällen mit Sodalsg. Das Resen ist unl. in Alkali, ll. in A. u. Ä., weißes Pulver, F. ca. 98°. — Bei diesen Verss. gelang es zum ersten Male, *α-* u. *β-Pininsäure* (vgl. vorst. Ref.) gemeinsam nachzuweisen. Die B. des Kolophoniumstaubes geht in 2 Phasen vor sich, die durch die α- u. β-Pininsäure charakterisiert sind. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **22.** 30—33. April.) SCHÖNFELD.

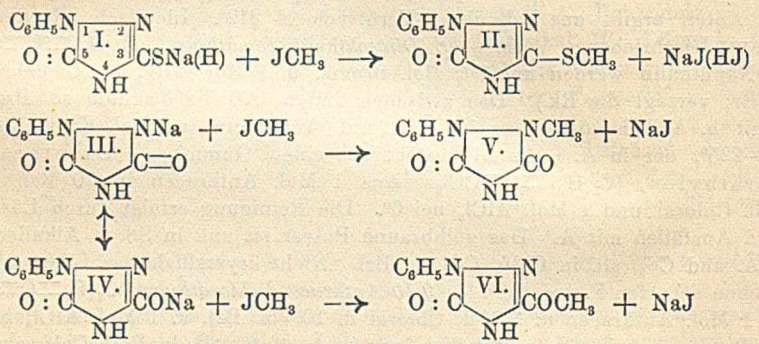
Lambert Thorp und **E. A. Wildman,** *Synthesen in den Diphenylmethanreihen.* Die Verss. sind angestellt, um über das *2,2'-Dibromdiphenylmethan* zum *Fluoren* zu gelangen, im Gegensatz zu Verbb., die in der 1,5-Stellung halogenisiert unter dem Einfluß von Na leicht Ringbildung eingehen, gelingt es nicht, aus dem genannten Dibromid Brom abzuspalten. — *3,3'-Dinitrodiphenylmethan* ist durch Kondensation von 10 g m-Nitrobenzylalkohol (herstellbar durch Einw. von KOH auf m-Nitrobenzaldehyd, die alkal. Lsg. ist vor dem Ausäthern mit CO_2 zu sättigen) und 30 g Nitrobenzol in 200 ccm H_2SO_4 (konz.) durch 48-stdg. Erwärmen auf 95—97° erhalten. — Durch Reduktion von 14 g mit 30 g Eisenpulver bei Ggw. von 2 g Eg. u. 50 ccm W. auf dem Wasserbade in offener Schale, resultiert *3,3'-Diaminodiphenylmethan,* es wird in das *3,3'-Diacetylaminodiphenylmethan,* $C_{17}H_{18}O_2N_2$ überführt. Farblose Blättchen, F. 193°, ll. in A. und Eg., wl. in Ä., Bzl. und Lg., swl. in W. — *3,3'-Diacetylamino-6,6'-dibromdiphenylamin,* $C_{17}H_{16}O_2N_2Br_2$, B. durch Bromieren der vorstehenden Verb. (20 g) mit Brom (17 g) in 500 ccm Eg. bei 50°. Aus Eg. oder A. kleine, farblose Platten, l. in Eg., wl. in A., swl. in Ä., Bzl., Lg. und CCl_4, F. 284°. — *3,3'-Diamino-6,6-dibromdiphenylmethan,* $C_{13}H_{12}N_2Br_2$, B. durch Verseifen des Acetylproduktes mit HCl in A. Aus dem Hydrochlorid, $C_{13}H_{12}N_2Br_2 \cdot 2HCl$ (kleine, farblose Nadeln) in Form unstabiler Krystalle, aus A., F. 114°, ll. in A., Ä. u. Eg. Sulfat, $C_{13}H_{12}N_2Br_2 \cdot 2(H_2SO_4)$. — *2,2'-Dibromdiphenylmethan,* $C_{13}H_{10}Br_2$. 10 g des Hydrochlorids der Base werden mit 30 ccm W. und 10 ccm HCl (D. 1,19) bei 0° mit $NaNO_2$ versetzt. Etwas Überschuß von HNO_2 ist erwünscht. Die Diazoverb. wird in 1 l kochenden A. gegossen, und nach dem Abdunsten des A. wird der Rückstand in Ä. aufgenommen. Das Produkt wird durch Schütteln mit 40%ig. H_2SO_4 gereinigt. Kp.$_{40}$ 234—235°, D.$^{20}_4$ 1,6197, n_D^{20} = 1,6300, N_t—N_0 (bei 20°) = 0,0213. Durch Einwirkung von Na, Cu und Mg wird keine Veränderung hervorgerufen. — Durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid resultiert *2,2'-Dibrom-*

diphenylketon, $C_{13}H_8OBr_2$. Aus A. schöne, hexagonale Platten vom F. 86°. Unl. in W., ll. in Ä., Aceton, Chlf., CCl_4, h. Eg. und h. A. Es gelang nicht, ein Oxim und Semicarbazon herzustellen, was wohl auf sterischer Hinderung beruht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 372—77. Februar 1915. [11/12. 1914.] Urbana Ill. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) STEINHORST.

G. B. Frankforter und W. Kritschewski, *Die Einwirkung von Chloral, Bromal und Benzaldehyd auf polycyclische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Teil II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1511; C. **1914**. II. 758.) *α-Dinaphthyldichloräthylen*, $(C_{10}H_7)_2{=}C{=}CCl_2$. B. aus 1 Mol. Naphthalin und 1 Mol. Chloral bei Gegenwart von 1 Mol. $AlCl_3$ bei 0°. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand in Ä. gelöst und im Vakuum destilliert. Die bei ca. 300° sd. Anteile werden mit h. A. getrennt. Der in A. unl. Anteil ist in Bzl. l. Der in A. l. Teil wird mehrfach umkrystallisiert. F. 147—148°. Durchsichtige Nadeln, die sich bald rot färben; mit h. A. verschwindet die Färbung. — *β-Dinaphthyldichloräthylen*, $(C_{10}H_7)_2{=}C{=}CCl_2$. Der in A. unl. Anteil ergibt aus Bzl. die β-Verb. vom F. 219°. Identisch mit der von GRABOSKY beschriebenen Verb. — *β-Dinaphthyldibromäthylen*, $(C_{10}H_7)_2{=}C{=}CBr_2$. 2 Mol. Naphthalin werden mit $1^1/_2$ Mol. Bromal u. 1 Mol. $AlCl_3$ bei 0° behandelt (mit $AlBr_3$ versagt die Rk.). Das zwischen 250 u. 320° im Vakuum sd. Produkt wird mit h. A. behandelt, der in h. A. unl. Anteil gibt aus Bzl. Krystalle vom F. 223—225°, der in A. l. Anteil besteht aus einem Gummi. — Dianthracendichloräthylen, $(C_{14}H_9)_2{=}C{=}CCl_2$. Aus 1 Mol. Anthracen in 10 Vol. PAe., $1^1/_4$ Mol. Chloral und 1 Mol. $AlCl_3$ bei 0°. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Bzl. und Ausfällen mit A. Das gelbbraune Pulver ist unl. in SS. u. Alkalien, wl. in A., Ä. und CS_2, sll. in Chlf., CCl_4 u. Bzl. Nicht krystallisierbar. Zersetzungspunkt ohne scharfen F. bei 340°. — *9,10-Anthracendichloräthylen*, $C_{14}H_8{=}C{=}CCl_2$. B. aus 1 Mol. Anthracen u. 5 Mol. Chloral in 10 Vol. Bzl. u. 1 Mol. $AlCl_3$ bei 0°. Gelbes Pulver, unl. in SS. u. Alkalien, wl. in Ä. u. A., sll. in Bzl., Chlf. u. CCl_4. Nicht krystallisierbar. Der Zersetzungspunkt liegt sehr hoch. Gibt bei der Oxydation kein Anthrachinon. — *9,10-Anthracentrichloräthan*, $C_{14}H_8{=}CH{-}CCl_3$. B. aus 1 Mol. Anthracen in 10 Vol. CS_2 und $1^1/_2$ Mol. Chloral, sowie 1 Mol. $AlCl_3$ bei 0°. Die Reinigung erfolgt durch Wasserdampfdest. und Waschen mit A. Der Rückstand ist zum Teil l. in Ä., der in Ä. unl. Anteil wird in Bzl. gelöst und mit A. ausgefällt. Gelbbraunes, amorphes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Bzl., Chlf., CCl_4 und Aceton. Durch kochende Alkalien, konz. HNO_3 und Brom nicht veränderbar. — *9,10-Anthracentribromäthan*, $C_{14}H_8{=}CH{-}CBr_3$. B. aus 1 Mol. Anthracen und 2 Mol. Bromal in 10 Vol. CS_2 bei Ggw. von 1 Mol. $AlCl_3$ bei 0°. Schokoladenbraunes Pulver, unl. in SS. u. Alkalien, sowie A. u. Ä., l. in Chlf., CCl_4 und Bzl. Durch Oxydationsmittel, sowie Brom und alkoh. Alkali erfolgt keine Einw. — *9,10-Phenanthrentrichloräthan*, $C_{14}H_8{=}CH{-}CCl_3$. B. aus 1 Mol. Phenanthren, 2 Mol. Chloral in 10 Vol. CS_2 u. 1 Mol. $AlCl_3$ bei 0°. Durch W., A. und Ä., sowie durch Lösen in Bzl. und Ausfällen mit A. gereinigt; gelbes Pulver ohne bestimmten F. mit sehr hohem Zersetzungspunkt. — Phenanthrentribromäthan, $C_{14}H_8{=}CH{-}CBr_3$. B. analog der vorstehenden Verb. Gelbes Pulver, bis 300° tritt keine Veränderung ein. Oxydations- und Reduktionsmittel greifen die Verb. nicht an. — Benzaldehyd ($1^1/_2$ Mol.) gibt mit 1 Mol. Phenanthren in 5 Vol. CS_2 bei Ggw. von $1^1/_2$ Mol. $AlCl_3$ ein Reaktionsgemisch, welches mit W., A. u. Ä. gereinigt wird, sowie durch Lösen in Bzl. u. Ausfällung mit A. Durch Verwendung der Hälfte des nötigen A. resultiert ein braunes Pulver, Diphenanthrenphenylmethan, $(C_{14}H_9)_2{:}CH{\cdot}C_6H_5$. F. unter Zers. 165°. —

I. $C_6H_5CH<\begin{matrix}C_{14}H_9\\C_{14}H_8\end{matrix}$ $C_6H_5CH<C_{14}H_9$ Durch Verdunsten des Bzl. und A. verbleibt ein harzartiger Bestandteil: *Dibenzalmesotriphenanthren*, $(C_6H_5CH)_2(C_{14}H_8)(C_{14}H_9)_2$ = I. Durch mehrfaches Ausfällen der Lsg. in Bzl. mit A. resultiert ein braunes Pulver, welches bei 195—197° unter Zers. schmilzt. Mol.-Gew. 705, ber. 710. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 385—92. Februar 1915. [14/12. 1914]. Minneapolis, Minnesota. Univ. of Minnesota. School of Chem.) STEINHORST.

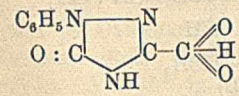
E. W. Esslinger und **S. F. Acree**, *Über 1-Phenyl-4,5-dihydro-5-oxy-3-triazolylsulfinsäure und 1-Phenyl-4,5-dihydro-5-oxy-3-triazolylmethylsulfon.* (18. Abhandlung über Urazole.) ACREE hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3152; C. **1903**. II. 1071) gefunden, daß 1-Phenyl-3-thiourazol (I.) nur ein mono-Alkylderivat (II.) gibt; die entsprechenden 3-Oxyurazole geben ein Gemisch von 2-N-Ester mit 3-O-Ester. Die Salze des 3,5-Dioxyurazols existieren in zwei tautomeren Formen, in der Keto- und Enolform; bei der Einw. von Alkylhaliden werden demnach Gemische von N-Ester und O-Ester gebildet.

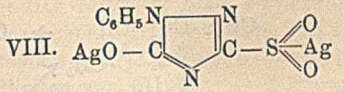


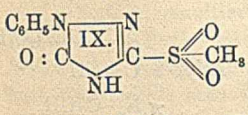
Infolge der experimentellen Schwierigkeiten sind die 2-N-Ester des 1-Phenyl-3-thiourazols nicht synthetisiert, und es fehlt daher der direkte Beweis, daß die durch Alkylierung erhaltenen Ester 3-S-Ester sind. Aus den angestellten Verss. ergibt sich aber die Wahrscheinlichkeit, daß 3-S-Ester vorliegen. Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-thiourazol und 1-Phenyl-3-thiomethylurazol resultiert 1-Phenyl-5-oxy-4,5-dihydro-3-triazolylsulfinsäure, bezw. 1-Phenyl-5-oxy-4,5-dihydro-3-triazolylmethylsulfon. Weitere Oxydationsverss. auch mit 1-Phenyl-3-thiomethyl-4-methylurazol werden von **Lubs** in einer später erscheinenden Arbeit beschrieben. Aus den Oxydationsergebnissen mit 1-Phenyl-3-thiomethylurazol folgt, daß, wenn S. in 3-Stellung kein Alkyl trägt, eine ll. S. gebildet wird. Bei der Oxydation der durch Methylierung von 1-Phenyl-3-thiourazol erhaltenen, bei 175—176° schm. Verb. wird eine swl. Verb., und zwar ein Sulfon erhalten. Ähnlich verhält sich das 1-Phenyl-3-thiomethyl-4-methylurazol. Weitere Verss. zur völligen Aufklärung der Konstitution der genannten Verbb. werden angestellt.

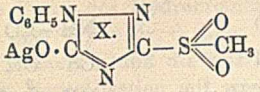
Experimenteller Teil. *1-Phenyl-5-oxy-4,5-dihydro-3-triazolylsulfinsäure*, $C_8H_7O_3N_3S$ = VII. B. durch Oxydation des Na-Salzes des 1-Phenyl-3-thiourazols mit alkal. Permanganat oder 30%ig. H_2O_2. F. 174—178°. — *Silbersalz*, $C_8H_5N_3SO_3Ag_1 \cdot H_2O$ = VIII. Weißes, bald grau werdendes Pulver. Beim Erhitzen wird das Salz braun. — Durch Ausfällen mit H_2SO_4 resultiert aus dem Oxydationsgemisch bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-thiomethylurazol mit alkal. $KMnO_4$ *1-Phenyl-5-oxy-4,5-dihydro-3-triazolylmethylsulfon*, $C_9H_9O_3N_3S$ = IX. F. 206—207°. — *Silbersalz*, $C_9H_8O_3N_3SAg$ = X. Weißes Pulver. — Das neutrale Na-Salz des Sulfons

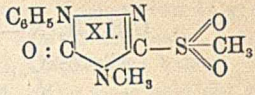
gibt mit CH_3J in kochendem A. *1-Phenyl-5-oxy-4-methyl-4,5-dihydro-3-triazolylmethylsulfon*, $C_{10}H_{11}O_3N_3S$ = XI. Nach 2-stdg. Kochen wird eingeengt und mit NaOH bis zur alkal. Rk. versetzt. Der mit Chlf. erhaltene Auszug wird eingeengt und mit HCl zur Entfernung des Ausgangsmaterials versetzt. Die nochmals mit NaOH versetzte Lsg. wird alkal. gemacht und mit Chlf. extrahiert. Aus A. mit W. ausfällbar. Weißes Pulver, F. 94—95°. Ca. 60% bestehen aus der Enolform und ca. 40% aus der Ketoform. — *1-Phenyl-5-oxy-4,5-dihydro-3-triazolyläthylsulfon*,

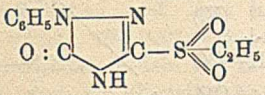
VII. 

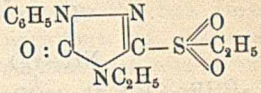
VIII. 







XII. 

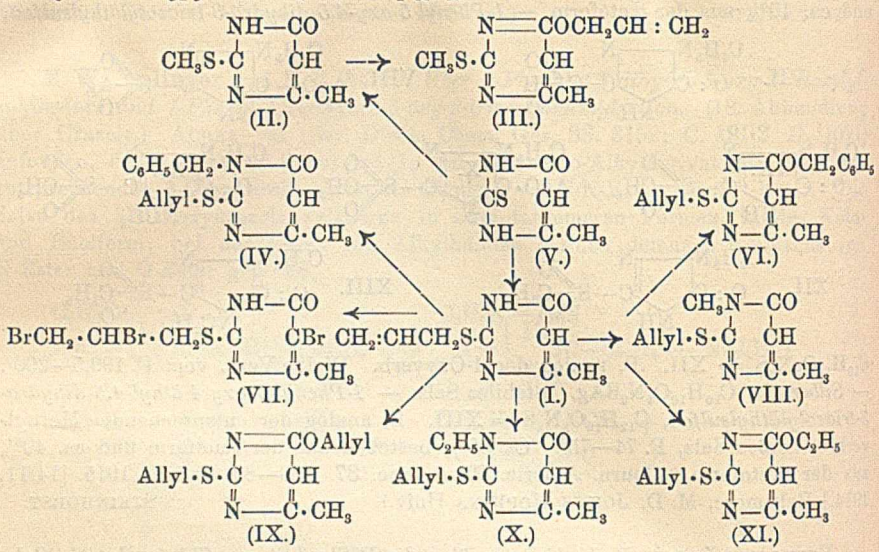
XIII. 

$C_{10}H_{11}O_3N_3S$ = XII. B. analog der 4-Oxyverb. Weiße Verb. vom F. 199,5—200°. — *Silbersalz*, $C_{10}H_{10}O_3N_3SAg$. Stabiles Salz. — *1-Phenyl-5-oxy-4-äthyl-4,5-dihydro-3-triazolyläthylsulfon*, $C_{12}H_{15}O_3N_3S$ = XIII. B. analog der entsprechenden Methylverb. Weißes Salz, F. 74—75°. Ca. 60% bestehen aus der Enolform und ca. 40% aus der Ketoform. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 183—89. Januar 1915. [14/11. 1914.] Baltimore, M. D. Johns Hopkins Univ.) Steinhorst.

Francesco Lenci, *Beobachtungen über die Fällbarkeit von Chininsalzen in Salzlösungen.* Nachprüfung der Arbeit von Tarugi (Gazz. chim. ital. **44**. I. 131; C. **1914**. I. 2183) und Bestätigung seiner Resultate. (Giorn. Farm. Chim. **64**. 154—66. April. Pisa. Chem. pharm. Lab. der Univ.) Grimme.

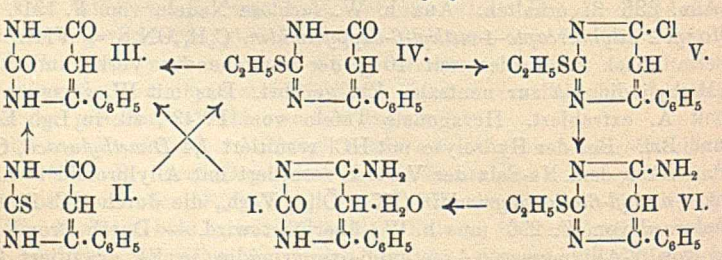
Treat B. Johnson und **Howard W. Haggard**, *Untersuchungen über Pyrimidine.* (Teil 73.) *Alkylierung von 2-Mercaptopyrimidinen.* (Teil 72 s. S. 679.) *2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (I.) gibt mit Methyljodid ein normales 1-Methylderivat (VIII.), mit Allylbromid, Äthylbromid und Benzylchlorid treten abnormale Rkk. ein. In keinem Falle wurden 3-Substitutionsprodd. erhalten. Die Struktur der verschiedenen Mercaptopyrimidine ist aus ihrem Verhalten bei der Säurehydrolyse gefolgert. *2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_8H_{10}ON_2S$ = I., wird durch Einw. von Allylbromid auf das Na-Salz des 2-Thio-4-methyluracils in A. (List-Ann. **236**. 3) erhalten. Aus h. W. farblose Nadeln vom F. 131°, ll. in A. — *1-Methyl-2-allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_9H_{12}ON_2S$ = VIII. 1,5 g Na in 75 ccm absol. A. werden mit 10 g der vorstehenden Verb. und überschüssigem Methyljodid bis zur neutralen Rk. gerührt. Das mit W. versetzte Gemisch wird mit Ä. extrahiert. Hexagonale Tafeln vom F. 43°, sll. in Lg., Essigäther, Chlf. und Bzl. Bei der Hydrolyse mit HCl resultiert *1,4-Dimethyluracil*, $C_6H_8O_2N_2$, F. 256°. — Aus dem Na-Salz der Verb. I. resultiert mit Allylbromid in A. *2-Allylmercapto-4-methyl-6-alloxypyrimidin* (IX.) Ölige Verb., die durch HCl-Hydrolyse in *4-Methyluracil* vom F. 290° (aus h. W.) überführt wird. — Durch Bromierung (mit 2 Mol.) von 2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin in Eg. resultiert *2-Dibrompropylmercapto-4-methyl-5-bromo-6-oxypyrimidin*, $C_8H_9N_2Br_3S$ (VII.). Aus 95%ig. A. Rosetten von Nadeln, F. unter Zers. 160—165°. — Verb. I. gibt in Form des Na-Salzes in A. mit Äthylbromid ein nicht trennbares Gemisch von *1-Äthyl-2-allyl-*

mercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (X.) und *2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (XI.). $Kp._{14-18}$ des Gemisches 168—175°. Das Ölgemisch ist unl. in NaOH. Durch HCl-Hydrolyse resultiert ein Gemisch von 1-Äthyl-4-methyluracil und 4-Methyluracil in etwa gleichen Mengen. — Analog resultiert mit Benzylchlorid ein Gemisch von *1-Benzyl-2-allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (IV.) und *2-Allylmercapto-4-methyl-6-benzoxypyrimidin* (VI.). $Kp._{14-15}$ des Gemisches 225—235°. Bei der



Hydrolyse mit HCl resultiert ein Gemisch von 1-Benzyl-4-methyluracil (farblose Prismen vom F. 194—195°) und 4-Methyluracil. — *2-Methylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin* (II.), hergestellt durch Einw. von Methyljodid auf 2-Thio-4-methyluracil in Ggw. von Natriumäthylat, gibt mit Allylbromid *2-Methylmercapto-4-methyl-6-alloxypyrimidin*, $C_9H_{12}ON_2S$ = III. $Kp._{17}$ 160—164°. Gibt bei der Hydrolyse 4-Methyluracil. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 177—83. Januar 1915. [23/11. 1914.] New Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und **E. Heaton Hemingway**, *Untersuchungen über Pyrimidine.* (Teil 74.) *Synthese von 4-Phenylcytosin.* (Teil 73: vgl. vorsteh. Ref.) JOHNSON und HILL beschreiben (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1201; C. **1014**. II. 408) vier isomere Modifikationen des *4-Phenylcytosins.*



2-Thio-4-phenyluracil (II.). Es werden 3,3 g Na in 45 ccm A. (absol.) mit 7 g Harnstoff und 13,8 g Äthylbenzoylacetat 10—12 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das in W. gelöste Na-Salz wird mit HCl ausgefällt. Nadeln vom F. 259°.

— *4-Phenyluracil* (III.) resultiert durch Kochen des vorstehenden Pyrimidins mit Chloressigsäure, prismatische Krystalle vom F. 270°. — *2-Äthylmercapto-4-phenyl-6-oxypyrimidin*, $C_{12}H_{12}ON_2S$ (IV.). B. durch Einw. der berechneten Menge Äthylbromid auf eine alkoh. Lsg. des Na-Salzes des 2-Thio-4-phenyluracils. Aus absol. A. Nadeln vom F. 226°, unl. in Ä. und W., l. in Bzl. — Durch Halogenisierung resultiert *2-Äthylmercapto-4-phenyl-6-chlorpyrimidin*, $C_{12}H_{11}N_2SCl$ (V.). 22,5 g des Mercaptopyrimidins werden mit 100 ccm Phosphoroxychlorid unter Rückfluß gekocht. $Kp._{26,5}$ 232°. Durch Hydrolyse mit HCl resultiert glatt 4-Phenyluracil. — Durch Kochen des Chlorpyrimidins mit konz. alkoh. NH_3 für 2 Stdn. auf 130—135° im geschlossenen Rohr resultiert *2-Äthylmercapto-4-phenyl-6-aminopyrimidin*, $C_{12}H_{13}N_3S$ (VI.). Aus 95%ig. A. dünne Platten vom F. 120°. — *4-Phenylcytosin*, $C_{10}H_9ON_3$ (I.), resultiert in Form des Hydrobromids durch Kochen von 11 g der vorstehenden Verb. mit 75 ccm HBr für 6 Stdn. auf dem Dampfbade. Lange Nadeln, die bei 300° nicht schmelzen und die Zus. $C_{10}H_{10}ON_3Br \cdot H_2O$ haben. Die freie Base erhält man durch Neutralisation mit wss. NH_3. Die Base scheidet sich aus der alkal. Lsg. aus. Aus h. W. oder A. werden in Rosetten angeordnete Nadeln gebildet. Bis 300° tritt weder Schmelzen, noch Zers. ein. Nach längerem Stehen werden die Nadeln aus h. absol. A. umkrystallisiert, es resultieren Blöcke von rhomboedrischer Gestalt. Aus 95%ig. A. resultiert ein Gemisch von Nadeln und vorwiegend Blöcken. Das Krystallwasser wird mit Schwierigkeit bei 120° abgespalten. — *Hydrochlorid*, $C_{10}H_9ON_3 \cdot HCl \cdot H_2O$, resultiert aus der freien Pyrimidinbase durch Lösen in verd. HCl. Lange, farblose Nadeln vom F. 274° (unter Zers.). Das *Nitrat* krystallisiert aus W. in zwei verschiedenen Formen. Aus h. W. scheiden sich zuerst Nadeln aus, die sich beim weiteren Abkühlen in prismatische Krystalle umwandeln. Zers.-Punkt 245°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 378—83. Februar 1915. [16/12. 1914.] New Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of YALE Univ.) STEINHORST.

Physiologische Chemie.

K. George Falk und **K. Sugiura**, *Studien über Enzymwirkungen.* Teil XII. *Die Esterase und Lipase von Ricinusbohnen.* (Teil XI: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2166; C. **1914**. II. 796.) Aus den vorliegenden Verss. erfolgt im Anschluß an die früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1904; C. **1914**. I. 399) beschriebenen Verss., daß die Extraktionsresultate mit neuen Ricinusbohnenpräparaten mit den früheren Ergebnissen übereinstimmen. Die Wrkg. von Ricinussamenpräparaten auf Triacetin in Ggw. neutraler Salze ist beschrieben. Die Aktivität des Präparates nach dem Trocknen und Erwärmen unter verschiedenen Bedingungen ist ausprobiert. Ein *Esterase*präparat, aktiv gegen Äthylbutyrat, ist durch Extraktion mit W. hergestellt, die Eigenschaften sind in wss. Lsg. und fester Form untersucht. Wahrscheinlich ist die Esterase identisch mit *Glycerophosphatase.* Ein *Lipase*präparat, aktiv gegen Triacetin, ist durch Extraktion mit 1,5-n. NaCl hergestellt, und sind die Eigenschaften des Präparates untersucht. Die Formen des N in den Präparaten sind bestimmt. Beweismaterial für die wahrscheinliche Proteinnatur der Lipase und Esterase ist angeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 217—30. Januar 1915. [28/9. 1914.] New York. ROOSEVELT Hospital. HARRIMAN Research Lab.) STEINHORST.

S. Lomanitz, *Chemische Untersuchung zweier gegen Dürre wenig empfindlicher Futtergräser.* Die gegen Dürre sehr wenig empfindlichen Futtergräser Chloris virgata und Phalaris nodosa erwiesen sich auf Grund ihrer chemischen Zus.

als ausgezeichnete Futtermittel. Die chemische Unters. ergab folgende Nährstoffe in %:

	Chloris virgata			Phalaris nodosa		
	lufttrocken	bei 100° getrocknet	frisch	lufttrocken	bei 100° getrocknet	frisch
Wasser (bei 100° getrocknet)	8,30	—	68,83	9,15	—	77,84
Rohprotein (N × 6,25)	6,87	7,49	2,33	10,54	11,60	2,57
Rohfett	1,64	1,79	0,56	2,66	2,93	0,65
Asche	11,39	12,42	3,87	12,77	14,05	3,11
Rohfaser	28,42	30,99	9,66	25,82	28,42	6,30
N-freie Extraktstoffe	43,38	47,31	14,75	39,06	43,00	9,53
Reinprotein (best. nach GRANDEAU)	5,00	5,45	1,70	7,81	8,59	1,90
Verdaul. Protein (best. nach SJOLLEMA)	3,25	3,54	1,10	6,25	6,88	1,52
Amidstickstoff	0,30	0,33	0,10	0,44	0,48	0,11
Reduzierender Zucker (best. nach ALLIHN)	1,37	1,49	0,46	1,69	1,86	0,41
Sucrose (best. nach CLERGET)	1,31	1,43	0,44	2,02	2,22	0,49
Lösl. Stärke und Dextrin	0,76	0,83	0,26	1,19	1,31	0,29

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 220. März 1915. [25/11. 1914.] Tacuba, D. F. Mexiko. National Agric. Experim. Station.) GRIMME.

Thos. G. Thompson, *Der gesamte Stickstoffgehalt der Sämlinge der Alaskaerbse.* Der Gehalt der ausgesäten *Sämlinge* der *Alaskaerbse* an Amino-N betrug 0,088%. Die Unterss. ergeben eine Zunahme des Amino-N-Gehaltes der Sämlinge während der ersten 7 Tage und eine Abnahme des Gesamt-N-Betrages. Die Zunahme des Amino-N-Gehaltes am ersten Tage auf 0,115% beruht wahrscheinlich auf der Zers. der in den ursprünglichen Sämlingen vorhandenen Proteinen. Werden die getrockneten Sämlinge untersucht, so ergibt sich für die ersten 7 Tage nur eine geringe Gesamt-N-Zunahme, während die Zunahme des Amino-N-Gehaltes eine beträchtliche ist. Der Pflanzenkeim enthält den größten Betrag an Amino-N, woraus folgt, daß er als Nahrungsquelle für die zu bildenden Blätter und Zweige dient. Das Samenläppchen enthält im Gegensatz dazu bedeutend weniger Amino-N. Auch die Wurzel enthält mehr Amino-N als das Samenläppchen. In einwöchentlichen Zwischenräumen sind die Blätter, und der Stamm nahe der Spitze, bezw. der Wurzel analysiert. Der Gesamt-N-Gehalt der Blätter bleibt nahezu konstant, während der Amino-N-Gehalt allmählich abnimmt, ähnlich verhält sich der Stamm. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 230—35. Januar 1915. [24/10. 1914.] Worcester, Mass. CLARKE College.) STEINHORST.

Alida Huizinga und **H. J. F. de Vries**, *Umsetzungen der Stärke in Kartoffeln während des Trocknens.* (Vgl. WATERMAN, Chemisch Weekblad **11**. 332; C. **1914**. I. 2018) Die Vff. haben Kartoffeln bei niedriger Temp. getrocknet u. festgestellt, daß unter diesen Bedingungen der Saccharosegehalt manchmal eine Abnahme erfährt. Es wird also nicht in allen Fällen beim Trocknen der Kartoffeln bei niedriger Temp. Stärke in Saccharose umgewandelt. (Chemisch Weekblad **12**. 268 bis 272. 20/3. Groningen.) SCHÖNFELD.

T. B. Aldrich, *Über das Vorkommen von histidinähnlichen Substanzen in der Schleimdrüse (hinterer Lappen).* Nach den Unterss. scheint *Histidin* (oder eine oder mehrere Verbb.) in dem getrockneten hinteren Lappen der Schleimdrüse enthalten

zu sein. Diese Substanzen sind wahrscheinlich in einem mehr oder weniger freien Zustande oder in einer von Protein abweichenden Kombination vorhanden. Die Verbb., die PAULYs Rk. geben, sind wahrscheinlich nicht Histidin, die von FISCHER modifizierte WEIDELsche Rk., sowie die KNOOPsche Rk. mit Brom sind beide negativ. PAULYs Rk. ist keine spezifische Rk. für Histidin, wenn nicht andere Verbb. wie Tyrosin, p-Oxyphenyläthylamin, β-Iminazolyläthylamin, Adrenalin usw. entfernt sind, sondern eine allgemeine Rk. für eine Klasse von noch zu bestimmenden Verbb. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 203—8. Januar 1915. [5/11. 1914.] Detroit. Mich. Research Lab. of PARKE, DAVIS und Co.) STEINHORST.

E. Newton Harvey, *Untersuchungen über die Natur der photogenen Substanz des Leuchtkäfers.* Aus den früheren Unterss. des Vfs. und anderer Autoren (Literatur siehe Original) folgt, daß zur Lichtbildung, hauptsächlich W., O, eine photogene Substanz, sowie wahrscheinlich ein oxydierendes Enzym nötig sind. Aus den Unterss von KASTLE (Washington D. C. Hygienic Lab. Bul. **59**. 82.) folgt, daß kein direkt oxydierendes Enzym (*Oxygenase*) vorhanden ist, sondern nur in geringer Menge ein indirekt oxydierendes Enzym (*Peroxydase*) und eine Katalase. Unter Ausschluß von O wird in einem im Original beschriebenen und abgebildeten Apparat extrahiert. Aus den Verss. mit wasserfreien Lösungsmitteln Ä. (k. u. h.), Chlf. (k. u. h.), A. (k. u. h.). Ä. + A., CCl_4, CS_2, Aceton, Toluol, Amylalkohol u. Äthylbutyrat folgt, daß die photogene Substanz weder ein Fett, noch ein Öl noch ein Lecithin ist, da weder verd. SS, noch Alkalien die Substanz lösen. Von allen Lösungsmitteln scheinen nur h. A., wie Amylalkohol und Äthylbutyrat eine photogene Substanz zu extrahieren, doch erhält man durch Übergießen des Filtratrückstandes mit W. oder neutraler 3%ig. H_2O_2-Lsg. keine Phosphorescenz, die auch nicht durch Zusatz von oxydierenden Enzymen (Kartoffelsaft etc.) hervorgerufen wird. Es muß daher gefolgert werden, daß die genannten drei Lösungsmittel die photogene Substanz aufspalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 396 bis 401. Februar 1915. [19/12. 1914.] Princeton Univ. N. J.) STEINHORST.

F. Alex Mc Dermott, *Unterss. über die Natur der photogenen Prozesse in den Lampyriden.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat ebenfalls Extraktionsverss. in O-freiem Apparaten mit O-freien Lösungsmitteln angestellt. Weder durch verd. SS., noch verd. Alkalien wird infolge der Zerstörung der *photogenen Aktivität* auch in O-freien Medien eine leuchtende Substanz aus den *Lampyriden* extrahiert. Beststs. des Gesamt-N in den Insekten und den leuchtenden Teilen des Tieres, sowie des N, der Phosphorsäure und der Kohlenhydrate in den Extrakten sind ausgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 401—4. Februar 1915. [19/12. 1914.] Pittsburgh, P. A. Univ. of Pittsburgh, MELLON Inst.) STEINHORST.

H. Thoms und **Franz Müller**, *Über die Verwendung gehärteter Fette in der Nahrungsmittelindustrie.* Teil I. **H. Thoms**, *Über Darstellung und Eigenschaften gehärteter Fette.* Im Verfolg der in einer Veröffentlichung über Marattifett (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **22**. 226; C. **1911**. II. 1163) ausgesprochenen Grundsätze hat THOMS mit MÜLLER eine Prüfung einiger von den Bremen-Besigheimer Ölfabriken nach dem Verf. von WILBUSCHEWITZ gehärteter Pflanzenfette (aus Erdnuß-, Sesam- u. Cottonöl) sowie von gehärtetem Tran vorgenommen. Hier werden zunächst die Ergebnisse chemischer Unters. des Trans und des durch Härtung daraus erhaltenen Fettes im November 1912 (I.) u. Mai 1913 (II.) gegeben. (Siehe Tabelle I.)

Der gehärtete Tran war weiß, halbweich, fast geruchlos; der Geruch und Geschmack waren eigenartig, talgig, kaum noch an Tran erinnernd. Spuren Ni waren

sicher nachweisbar, dürften aber auf Grund der Untersuchungen von K. B. LEHMANN (Chem.-Ztg. **38**. 798; C. **1914**. II. 650) zu Bedenken keinen Anlaß geben.

Teil II. **Franz Müller**, *Die Unschädlichkeit und Verdaulichkeit von gehärtetem Walfischfett.* Der gehärtete Tran wurde an Hunde u. Katzen bis zu drei Wochen ununterbrochen als einziges Fett der Nahrung verfüttert. Irgendwelche Störungen im Befinden der Tiere traten nicht ein. Auch bei einem Schwein wurde während 16-tägiger Darreichung des Fettes keinerlei schädigende Wrkg. festgestellt, doch bekundete es Abneigung dagegen.

Tabelle I.

	Tran		Gehärtet	
	I.	II.	I.	II.
Schmelzpunkt	—	—	36,5—37°	36,5—37°
Erstarrungspunkt	—	—	—	26° (26,5°)
Säuregrad	2,0	5,5 (5,3)	0,9	1,75 (1,70)
Verseifungszahl	—	195,9	195	195,3
Jodzahl	136	135,1 (135,92)	68,56	68,48
Refraktometergrade bei 40°	64,4	63,0	—	52,5
Cholesterin (F. 145—146°) aus 300 g	0,04 g		0,38 g (?)	

Tabelle II.

	Erdnußöl		Sesamöl		Cottonöl	
	natürl.	gehärtet	natürl.	gehärtet	natürl.	gehärtet
Spez. Gew. . . .	0,919	—	0,923	—	0,925	—
Jodzahl	89,41	58,56	107,8	65,4	97,6	70,33
Säuregrad. . . .	3,52	3,47	5,51	3,5	0,69	0,667
Verseifungszahl. .	191,87	187,56	187,3	179,8	196,14	194,8
Schmelzpunkt . .	—	39—40°	—	36—37°	—	39—40°
Erstarrungspunkt .	—	27,65°	—	29°	—	32,6°
Ni in 1 kg . . .	—	3,8 mg	—	0,85 mg	—	0,83 mg

Teil III. **H. Thoms**, *Chemische Prüfung von Erdnußöl, Sesamöl, Cottonöl und der daraus durch Härtung hergestellten Produkte.* Die Ergebnisse sind die in der Tabelle II. angegebenen.

Teil IV. **Franz Müller**, *Die physiologische Prüfung gehärteter Pflanzenfette.* An Hunden wurde auch hier, selbst nach sehr großen Mengen der Fette, keine Schädigung festgestellt, und auch daraufhin an Menschen angestellte Verss. ergaben für alle drei Arten gehärteter Fette eben so gute Ausnutzung, wie für gewöhnliche, ohne jede Schädigung.

Allgemeine Schlußfolgerungen. Vff. schließen aus den vorstehenden Unterss., daß, wenn man sich der Ansicht LEHMANNs bezüglich der kleinen Ni-Mengen anschließt, derartige gehärtete Fette keinen Anlaß zu einer Beanstandung geben. Es empfiehlt sich aber, den F. eines Nahrungsfettes nicht über 37° hinaus gehen zu lassen und höher gehärtete durch Zusatz von Öl auf niedrigeren F. zu bringen, da bei ihnen sich talgartiger Geschmack, Völlegefühl im Magen und ähnliche vorübergehende Störungen, ebenso wie bei hochschmelzendem Rinder- oder Hammeltalg, geltend machen. (Arch. f. Hyg. **84**. 54—77. [31/7. 1914.] Berlin. Pharmazeutisches Inst. der Univ. u. Tierphysiolog. Inst. d. Landwirschaftl. Hochschule.) SPIEGEL.

Philipp O. Süssmann, *Sind die gehärteten Öle für den menschlichen Genuß geeignet?* Die Ergebnisse der Unters. sind bereits von K. B. LEHMANN (Chem.-Ztg. **38**. 798; C. **1914**. II. 650) gutachtlich mitgeteilt worden. Das Material waren mehrere Sorten gehärteter Fette der gleichen Herkunft, wie die von THOMS und MÜLLER (vgl. vorst. Ref.) untersuchten. Die Resultate der chemischen Unters. u. der Verss. an Tieren u. Menschen sind auch die gleichen. Es werden auch über die praktische Verwendung der gehärteten Fette zur Herst. von Speisen u. feineren Backwaren im Haushalt durchaus günstige Erfahrungen mitgeteilt. (Arch. f. Hyg. **84**. 121—45. [13/8. 1914.] Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Döhring, *Über Wirkung und Resorption von Quecksilberpräparaten, insbesondere des Kontraluesins.* Die Wrkg. der verschiedenen Hg-Präparate hängt nicht allein von der zugeführten Quecksilbermenge ab, sondern die chemische u. physikalische Beschaffenheit spielt gleichfalls eine Rolle. Von den gebräuchlichsten unl. Hg-Salzen besitzt Calomel die stärkste spirillozide Wrkg. In zweiter Linie kommt das Quecksilbersalicyl, an dritter Stelle das Mercinol. Am wenigsten wirksam erwies sich von den untersuchten Präparaten das Kontraluesin. — Das Kontraluesin enthält nach Angabe des Herstellers in einer Ampulle von 1,5 ccm etwa 0,15 g kolloidales Hg, das in einer wss. Lsg. suspendiert ist, welche weiterhin 0,4% Sublimat, 0,05% As und Phosphor, ferner Spuren von Chinin, Sozojodol und Salicylsäure enthält. (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 74—76. 14/1. Königsberg i. Pr. Poliklinik für Haut- und Geschlechtskrankh.) BORINSKI.

Theodor Brugsch und **Richard Wolffenstein**, *Über die Einwirkung von Oxychinolinderivaten auf den Purinstoffwechsel und ihre therapeutische Verwendung.* Das Krankheitsbild der Gicht wird durch das swl. Mononatriumsalz der Harnsäure erzeugt. Die medikamentöse Therapie der Gicht ist bestrebt, die Harnsäure im Körper in Lsg. zu bringen und zu eliminieren. Ein wirklicher Erfolg in dieser Hinsicht ist erst durch das Atophan (2-Phenylchinolin-4-carbonsäure) erzielt worden, als dessen wirksames Prinzip der Chinolinring anzusehen ist. Unter den Derivaten des Oxychinolins, deren therapeutische Wirksamkeit untersucht wurde, wurde der o-Oxychinolinsalicylsäureester als wirksamstes Gichtmittel gefunden. (Berl. klin. Wchschr. **52**. 157—59. 15/2. Berlin. II. mediz. Klinik in der Kgl. Charité u. organ. Lab. der Kgl. techn. Hochschule.) BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

S. Born und **Wm. F. Carthaus**, *Reinigung und Sterilisation von Luft.* Bericht über neuere Apparate zur Reinigung (Filtration) und Sterilisation von Luft mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse von Bierbrauereien. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 233—36. März 1915. [16/11. 1914.] St. Louis. Lab. der WM. J. LEMP BREWING Co.) GRIMME.

St. Minovici und **E. Grozea**, *Untersuchungen über die Luft von Bukarest.* In einer asphaltierten Straße Bukarests wurde 0,0062 g Staub im cbm festgestellt; im Mittel beträgt der Staubgehalt 0,0220 g im cbm. Die Luft Bukarests enthält 50-mal so viel Staub als die Budapests, 3-mal so viel als diejenige von Paris und 7-mal so viel als diejenige von Florenz. Die Resultate der chemischen Analyse sind den Ergebnissen der Unters. von Luft in Berlin und Dresden gegenübergestellt. In der Luft der Ebene wurden 2,81‰ Vol. CO_2, in der Bukarester Luft 3,02‰ Vol. CO_2 gefunden, im Vergleich mit der Luft anderer Großstädte enthält

die Bukarester Luft die geringsten Mengen CO_2. Die Hälfte der ausgeführten Unterss. auf Ozon war positiv. In bezug auf die Befunde an CO_2 und Ozon übertrifft die Bukarester Luft bei weitem die Luft anderer europäischer Großstädte, läßt aber in bezug auf den Staubgehalt viel zu wünschen übrig. (Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine **2.** 275—86. 15/4. [10/4.*] 1914 und Buletinul de Chimie **16.** 101—14. Juli-September 1914.) JUNG.

Th. Messerschmidt, *Beitrag zur Frage der Sterilisation tuberkulösen Sputums durch Phenolderivate (Phobrol, Grotan, Sagrotan).* Der von SCHOTTELIUS (C. **1914.** I. 1773) festgestellte günstige Desinfektionseffekt der als „Grotan" u. als „Phobrol" bezeichneten Chlormetakresole und des „Sagrotans", eines durch Kombination von Grotan mit Chlor-Xylenol entstandenen Chlor-Xylenol-Saprokresols, wurde einer Nachprüfung unterworfen. Außerdem wurden Desinfektionsverss. mit Kombinationen von Chlormetakresolen u. Antiformin ausgeführt. Die Verss. haben folgendes ergeben: 2,5% Phobrollsgg. vermögen in 4 Stdn., ebenso 2,5%ige in 10 Stdn. Tuberkelbazillen im Sputum nicht abzutöten, dagegen 5 u. 10%ige Lsgg. in 10 Stdn. 2,5‰—4%ige Lsgg. des Grotans bewirken in 30 Minuten bis 18 Stdn. keine Sterilisation tuberkulösen Auswurfs. 2%ige Lsgg. des Grotans in 25%igem Antiformin haben keine günstigere Wrkg. 2—10%ige Sagrotanlsgg. vermögen in $2^1/_2$—3 Stdn. Tuberkelbazillen im Auswurf nicht abzutöten. Lsgg. von Phobrol oder Sagrotan in Antiformin verhindern die Homogenisierung des Sputums. — Den Angaben von SCHOTTELIUS bezüglich der günstigen Desinfektionswrkg. des Grotans und Sagrotans auf tuberkulöses Sputum kann nicht beigestimmt werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **40.** 2067—69. 10/12. 1914. Straßburg. Inst. f. Hygiene u. Bakter. d. Univ.) BORINSKI.

Max Schottelius, *Phobrol, Grotan und Sagrotan.* Eine Entgegnung auf vorstehende Arbeit. (Dtsch. med. Wochenschr. **41.** 153—54. 4/2. Freiburg i. Br. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

F. Gothe, *Über das Rheinsche Verfahren zur Trinkwassersterilisation im Felde.* (Vgl. S. 623) RHEIN hat verschiedene chemische Irrtümer begangen. Der von ihm empfohlene, für alle Fälle gleiche Zusatz von HCl wird dem wechselnden Gehalte verschiedener Wässer an Carbonaten nicht gerecht. Bei stärker verschmutzten Wässern ist das Verf. nach RHEINs eigener Angabe unzuverlässig. Ein Nachteil ist ferner, daß verhältnismäßig viele Salze, darunter auch das gesundheitsschädliche Na_2SO_3, in das W. gelangen können. Schließlich hat Vf. Bedenken, einem Sanitätsunteroffizier das genaue Abmessen stark ätzender Fll., wie konz. HCl und Antiformin, anzuvertrauen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **79.** 521—24. 1/3. 1915. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) SPIEGEL.

L. Lewin, *Über Vergiftung durch kohlenoxydhaltige Explosionsgase aus Geschossen.* Bei den durch Explosionsgasen von Geschossen hervorgerufenen Erkrankungen handelt es sich um die Giftwrkg. des Kohlenoxyds. Die Explosionsgase der Pikrinsäure enthalten 61,05%, die des Trinitrotoluols 57,01% CO. Vergrößert wird die Gefahr der Vergiftung noch durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlensäure, welche infolge ihrer hohen D. eine rasche Diffusion des Kohlenoxyds verhindert. Die Affinität des Blutfarbstoffs zum Kohlenoxyd ist 210-mal so groß als zum Sauerstoff. (Münch. med. Wchschr. **62.** 465—66. 6/4. Berlin.) BORINSKI.

Medizinische Chemie.

S. Weil, *Über die Bedeutung des Cholestearins für die Entstehung der Riesenzellgeschwülste der Sehnen und Gelenke.* Die sogenannten Staub- oder Schaumzellen sind die anatomische Grundlage des Prozesses in den verschiedenen Xanthomen. In chemisch-physikalischer Beziehung sind diese Xanthomzellen charakterisiert durch Doppelbrechung und durch das Vermögen, sich mit Fettfarbstoffen zu färben. Die Ursache dieses Verhaltens wird durch die Ablagerung von Cholestearin in der Zelle bedingt (PRINGSHEIM). Der Cholestearingehalt der Xanthomzellen, die sich in den Riesenzellensarkomen vorfinden, ist das Prod. einer allgemeinen Stoffwechselstörung. (Berl. klin. Wchschr. **52.** 129—30. 8/2. Breslau. Kgl. chirurg. Universitätsklinik.) BORINSKI.

Alexander Roesen, *Therapeutische Erfahrungen mit den Kolloidpräparaten „Salusil" in der Augenheilkunde.* Salusil ist der Sammelname für eine Gruppe von kolloidalen Mischungsprodd., die im wesentlichen Kieselsäure oder kieselsäurehaltige Körper enthalten. Die Kolloide wurden teils ohne Zusatz, teils in Verb. mit Ichtyol, Perubalsam, Silbernitrat und Protargol mit gutem Erfolg in der Augenheilkunde benutzt. (Münch. med. Wchschr. **62.** 186—87. 9/2. Wiesbaden.) BORINSKI.

Erich Kuznitzky, *Thorium X und Harnsäure.* Einlagerungen von Harnsäurekrystallen in die Hornhaut konnten durch intravenöse Thorium X-Injektionen nicht beeinflußt werden. (Berl. klin. Wchschr. **52.** 159. 15/2. Breslau. Radium- und Licht-Inst. d. Kgl. Klinik f. Hautkrankheiten.) BORINSKI.

Paul Poetschke, *Keimtötende Wirkung von Zahnzementen.* Die Unterss. des Vfs. erstreckten sich auf Cu- und Zn-haltige Zahnzemente. Kupferoxydul, Kupferoxyd und ZnO haben ausgesprochen keimtötende Eigenschaften. Die Zugabe von Kupferoxydul, Cupriphosphat und Cuprojodid zu ZnO erhöht die antibakterielle Wrkg. des letzteren. Zusatz von Cuprojodid zu Cu-freien Zahnzementen steigert die keimtötende Kraft proportional der Menge des Zusatzes. Die Farbtiefe von Handelskupferzementen ist kein Zeichen für die Wirksamkeit. Die Methodik der bakteriologischen Unters. wird eingehend beschrieben. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7.** 195—202. März. [11/1.] Milford, Delaware. Lab. der L. D. CAULK Co.) GRIMME.

Hermann Lüdke, *Die Behandlung des Abdominaltyphus mit intravenösen Injektionen von Albumosen.* R. KRAUS und MAZZA haben gefunden, daß dieselben günstigen Erfolge, welche bei intravenöser Einspritzung von abgetöteten Typhuskulturen bei Typhuserkrankungen beobachtet wurden, auch durch intravenöse Injektion anderer Bakterienarten, z. B. Bact. Coli, in abgetötetem Zustande erzielt wurden. Verss. des Vf. haben ergeben, daß es überhaupt keines bakteriellen Materials bedurfte, um Typhuserkrankungen zu bessern, sondern daß auch künstlich gewonnene Eiweißstoffe, insbesondere die Deuteroalbumose, bei endovenösen Einspritzungen denselben Erfolg zeitigten. Die von MERCK bezogene Deuteroalbumose wurde in 2%ig. und 4%ig. Lsg. intravenös zu 1 ccm injiziert. (Münch. med. Wchschr. **62.** 321—23. 9/3. Würzburg.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

James C. Sanderson, *Der Gehalt verschiedener Böden von Minnesota an radioaktiven Stoffen.* Von den 13 untersuchten *Boden*proben enthielten 5 im ccm 62 bis 80 $\times 10^{-14}$ g *Radium* und 41 bis 71 $\times 10^{-7}$ g *Thorium*, während die übrigen einen Gehalt von 13 bis 28 $\times 10^{-14}$ g Radium und 25 bis 34 $\times 10^{-7}$ g Thorium pro ccm aufwiesen. Ohne Ausnahme waren die stärker radioaktiven Böden den schwächer aktiven in bezug auf Fruchtbarkeit überlegen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **39**. 391—97. April. [9/1.] Univ. of Minnesota. Phys. Lab.) BUGGE.

C. v. Seelhorst, *Untersuchungen über die Feuchtigkeitsverhältnisse eines Lehmbodens unter verschiedenen Früchten.* (Forts. von Journ. f. Landw. **54**. 187.) Es werden die Resultate der im Laufe von 13 Jahren durchgeführten Unterss. angegeben. Die Ernten der verschiedenen Früchte (Kartoffeln, Roggen usw.) in den einzelnen Versuchsjahren und im Durchschnitt, die Ndd. in mm, die Feuchtigkeit der Erde unter den verschiedenen Früchten sind in Tabellen wiedergegeben (vgl. im Original). (Journ. f. Landw. **63**. 51—72. 27/4. Landw. Versuchsfeld. Univ. Göttingen.) SCHÖNFELD.

Elbert C. Lathrop, *Der Chemismus gutwirkender Düngemittel.* Eine Nachprüfung der Arbeit von HARTWELL und PEMBER (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 441; C. **1912**. II. 1055) ergab, daß die Düngerwrkg. von mit H_2SO_4 aufgeschlossenen und mit Rohphosphat versetzten pflanzlichen Prodd. auf der B. löslicher N-Verbb. beruht, welche nicht als solche von der Pflanze direkt aufgenommen werden, sondern vom Boden zu NH_3 umgearbeitet werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 228—33. März 1915. [16/11. 1914] Washington, D. C. Bureau of soils des U. S. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

Ulrich, *Über die Verwertung sämtlicher Abfälle aus Brauereien zu Futterzwecken durch ein neues Konservierungsverfahren.* Vf. bespricht die in Brauereien entstehenden Abfälle (Biertreber, Abfallhefetrub, Hopfentreber) und die Vorteile eines von ihm ausgearbeiteten, zum Patent angemeldeten Verf. zur Frischhaltung dieser leicht verderblichen Abfälle. Über die Art des Verf. macht Vf. keine Mitteilung. Das Verf. ermöglicht eine Verwertung sämtlicher Abfälle, die bisher nur zu 80% der Abfälle gelang, und bringt sie zugleich in eine Form, die den Abfallstoffen einen bedeutend erhöhten Nährwert verleiht und in der sie einen Ersatz für Futtermittel, wie Gerstenschrot usw. bilden. Die Frischhaltung geschieht durch Zusatz von Konservierungsmitteln, die den Anforderungen des Gesetzes entsprechen und unschädlich für das Vieh sind. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **21**. 85—90. 30/3. 102—5. 15/4. Grimma. Sep. v. Vf. aus Bundeszeitung deutscher Brauereibesitzer.) RÜHLE.

W. Völtz, N. Muhr, A. Baumann und **W. Drauzburg**, *Über den Futterwert des ausgebrauten Hopfens, des Trubes (Kühlgelägers) und der Hefe.* Mit Wiederkäuern durchgeführte *Fütterungsverss.* ergaben folgendes: 100 kg getrockneter, ausgebrauter *Hopfen* (Hopfentreber), mit ca. 90% Trockensubstanz enthielten 8,5 kg verdauliches Rohprotein, 30,4 kg verdauliche N-freie Stoffe und 24,8 kg Stärkewert (vgl. Tabellen im Original). Der physiologische Nutzwert der Hopfentreber beträgt 30% ihres Energiegehaltes. — 100 kg des Trubes (90% Trockensubstanz) enthalten: 26,7 kg verdauliches Rohrprotein, 22,4 kg verdauliche N-freie Stoffe, 38,7 kg Stärkewert; physiologischer Nutzwert: 40% des Energiegehaltes. Nach Verss. am Schwein

enthalten 100 kg Trub 25 kg verdauliches Rohprotein, 29,5 kg verdauliche N-freie Stoffe. (Landw. Jahrbb. **47**. 639—71. 14/4. Ernährungsphysiol. Abt. Inst. für Gärungsgewerbe. Berlin.) SCHÖNFELD.

Analytische Chemie.

G. A. Burrell und **I. W. Robertson**, *Trennung von Gasen durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei niederen Temperaturen.* Im Verfolg früherer Arbeiten (vgl. S. 1017) bringen die Vff. eine Zusammenstellung der Anwendungsmöglichkeiten ihrer Methode. Paraffin-KW-stoffe. Eine Mischung von CH_4, C_2H_6, C_3H_8 und der beiden C_4H_{10} kann in seine Bestandteile fraktioniert werden durch Verflüssigung bei der Temp. fl. Luft, abdestillieren von CH_4 durch geringe Temp.-Erhöhung. C_2H_6 geht unter —140°, C_3H_8 unter —120°, die Butane unter —95° über, während Pentane und noch höhere KW-stoffe im Rückstand verbleiben. — Olefin-KW-stoffe. Äthylen geht unter —140°, Propylen unter 120° über, während Butylen im Rückstand bleibt. — Paraffin- und Olefin-KW-stoffe. Fraktionierung bei oben genannten Tempp. und Analysierung der gleichsiedenden Gemische durch Verbrennung mit O. — Benzol kann aus Luft bei der Temp. der fl. CO_2 (—78°) abdestilliert werden, während für die Best. von Benzin die Temp. zwischen fl. CO_2 und fl. Luft liegen muß. Die Methode ist auch brauchbar zur Best. von Wasserdampf in Luft. Temp. für die Best. = —78° (fl. CO_2). Bei dieser Temp. ist der Dampfdruck des Eises praktisch = 0. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode werden erörtert. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 209—10. März 1915. [25/11. 1914.] Pittsburgh. Chem. Lab. des Bureau of Mines.) GRIMME.

G. A. Burrell und **I. W. Robertson**, *Schnellmethode zur Fraktionierung von Gasen bei niederen Temperaturen.* Praktische Anwendung der früher beschriebenen Methode (vgl. das vorstehende Referat) auf das Leuchtgas von New York. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 210—11. März 1915. [9/12. 1914.] Pittsburgh. Chem. Lab. des Bureau of Mines.) GRIMME.

R. S. Potter und **R. S. Snyder**, *Bestimmung von Ammoniak in Bodenproben.* Die Vff. haben die wichtigsten Methoden der Literatur einer experimentellen Nachprüfung unterzogen und kommen auf Grund eingehender Verss. (Tabellenmaterial siehe Original!) zu folgenden Ergebnissen: Die Konzentration der zur Extraktion verwandten HCl und die Extraktionsdauer ist von untergeordnetem Einfluß auf die erhaltenen Werte. HCl extrahiert 60—70% der NH_3-Verbb. Die FOLINsche Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 161; C. **1903**. I. 257) wird mit Vorteil auf das salzsaure Extrakt angewandt. Die Resultate der Beststt. durch Dest. mit MgO sind sehr von der Dauer der Dest. abhängig. Die Methode von STEEL und GIES (Journ. of Biol. Chem. **5**. 71; C. **1908**. II. 1275) ist für NH_3-Beststt. im Boden nicht anwendbar. Bei direkter Dest. des Bodens mit MgO werden stets höhere Werte gefunden, als bei der Dest. des salzsauren Extraktes. Vff. führen dies zurück auf teilweise Zers. organischer Verbb. durch MgO unter B. von NH_3. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 221—26. März 1915. [28/10. 1914.] Ames, Iowa. Lab. f. Bodenchemie d. staatlichen Vers.-Station.) GRIMME.

A. Stutzer und **W. Haupt**, *Die Untersuchung von Mineralböden auf den Gehalt an Säure und an alkalisch reagierenden Stoffen.* In manchen *Mineralböden* haben die Vff. durch qualitative Prüfung mit Jodsalzen S. nachgewiesen, während

sie nach dem Verf. von TACKE-SÜCHTING (Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 151; Landw. Vers.-Stat. **70**. 13; C. **1908**. II. 980) keine Spur S. fanden. Für die qualitative Prüfung der Böden verwenden die Vff. die Methode von BAUMANN und GULLY (Naturwissenschaftl. Zeitschrift für Land- u. Forstwirtschaft **1908**. 1). Die quantitative *Best. des Säuregehaltes von Mineralböden* begründeten Vff. auf die Methode von BAUMANN, GULLY. 40 g des zerdrückten und gesiebten und bei 100° getrockneten Bodens werden in einer 500 ccm-Flasche mit je 50 ccm einer Lsg. von 20 g KJ im Liter u. 5 g KJO_3 im Liter versetzt. Nach 15 Min. langem Schütteln gibt man 300 ccm ausgekochtes W. hinzu und filtriert (durch Asbest). 300 ccm des Filtrats werden mit $^1/_{100}$-n. $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Berechnung erfolgt auf H_2SO_4 (1 ccm Thiosulfat = 0,0163 g H_2SO_4). — *Unters. der Mineralböden auf in W. l., alkal. reagierende Stoffe.* 40 g Erde + 400 ccm ausgekochtes W. werden geschüttelt und filtriert. Zu 300 ccm Filtrat gibt man Stärkekleister, je 25 ccm der KJ- und KJO_3-Lsgg. und 25 ccm $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 Man filtriert mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfat. Ein Boden ist ziemlich stark alkal., wenn für 1 kg des Bodens mehr als 200 mg H_2SO_4 zur Neutralisation erfordert werden. — *Unters. über die Einw. von SS. und Alkalien auf Mineralböden.* 50 g Boden werden mit 500 ccm $^1/_{100}$-n., bezw. $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 (je nach dem CaO-Gehalt) übergossen. Nach Schütteln werden 250 ccm des Filtrats mit Lauge titriert. In gleicher Weise werden 50 g Boden mit $^1/_{100}$-n. Sodalsg. behandelt, mit $^1/_5$-n. H_2SO_4 übersättigt, die CO_2 wird durch Auskochen vertrieben und der Rest der S. ermittelt. Es ist unmöglich, durch Einw. sehr verd. Alkalien den Säuregehalt zu ermitteln; die Jodid-Jodatmethode ist dagegen zuverlässig. (Journ. f. Landw. **63**. 33—45. 27/4. Agrik.-chem. Inst. Univ. Königsberg.) SCHÖNFELD.

Louis J. Curtman und **Alan G. Wikoff**, *Der Nachweis von Bromiden in Gegenwart von Thiocyanaten, Cyaniden und Ferrocyaniden.* Die zu untersuchende neutrale oder schwach saure Flüssigkeit wird mit 15 ccm einer gesättigten Lsg. von SO_2 versetzt. Diese Menge SO_2 genügt, um die interferierenden Eigenschaften von 500 mg CNS, CN oder $Fe(CN)_6^{IV}$ in Form ihrer Kupfersalze aufzuheben. Die erhitzte Lsg. wird mit 2 norm.-$CuSO_4$ bis zur Blaufärbung versetzt, bei Vorhandensein von CNJ tritt Grünfärbung ein, im Falle nicht genügend SO_2 vorhanden ist, und muß eventuell SO_2 zugefügt werden. Heiß wird filtriert und zweimal mit W. gewaschen. Die Filtrate werden auf 5—10 ccm eingeengt und nach Zugabe von 3—4 ccm W. mit 1 ccm 3 norm.-H_2SO_4, 1 ccm 1% $KMnO_4$ umgeschüttelt, nach Zugabe von $^1/_2$ ccm CS_2 wird wieder durchgeschüttelt. Gelbfärbung deutet die Anwesenheit von Brom an. Es gelingt, 2 mg Brom neben je 500 mg -CN, -CNS und $Fe(CN)_6^{IV}$ nachzuweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 298—301. Februar 1915. [4/12. 1914.] College of the City of New York, Lab. of Analyt. Chem.) STEINHORST.

Ferdinand Pilz, *Die Bestimmung des Ammoniaks nach der Borsäuremethode.* Die Borsäuremethode von WINKLER (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 231; C. **1913**. I. 1936) ist umständlicher als die gebräuchliche Methode (Auffangen des NH_3 in HCl oder H_2SO_4). (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **18**. 55—57. März.) SCHÖNFELD.

E. Riegler, *Eine colorimetrische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure.* *Colorimetrisch* kann die *Phosphorsäure* bestimmt werden, indem man sie aus ihren Lsgg. als phosphormolybdänsaures Ammonium ausfällt, welches durch Erhitzen mit einer Lsg. von *Hydrazinsulfat* reduziert wird. Dadurch erhält man eine blaue Lsg., deren Farbenintensität dem Gehalt an Phosphorsäure proportional ist. Bezüglich der Darst. der Vergleichslsg. muß auf das Original verwiesen werden. Mittels dieser Methode kann man noch 0,1 mg P_2O_5 bestimmen. (Bull. de la Section scientifique de l'Académie Roumaine **2**. 272—75. 15/4.) JUNG.

A. Stutzer und **W. Haupt**, *Die Bestimmung der Phosphorsäure in vegetabilischen Stoffen, namentlich in Ernteprodukten und in Phosphaten.* Bei der Unters. vegetabilischer Stoffe verfahren die Vff. in folgender Weise (vgl. LORENZ, Landw. Vers.-Stat. **55**. 184; C. **1901**. I. 644). Eine 2 g Trockensubstanz entsprechende Menge wird in einem Kjeldahlkolben mit H_2SO_4 + Hg in üblicher Weise zers. Nach Verdünnung mit W. setzt man in einem Erlenmeyerkolben Ammoniumcarbonat in Stücken hinzu. Die Verwendung von Carbonat statt NH_3 hat den Vorteil, daß keine Wärme entwickelt wird. Nach Zusatz von Kongorot neutralisiert man mit einer $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. Ansäuern mit HNO_3, Erwärmen, Umschwenken des Kolbens, Zugabe von 100 ccm Molybdänlsg., Filtrieren nach 2 Stdn. durch ein Asbestfilter (im Porzellantiegel). Trocknen des Tiegels bei 130—140° u. Glühen, zuletzt über der direkten Flamme eines Bunsenbrenners, bis der Nd. gleichmäßig blaugrün geworden ist. Der Nd. wird als Molybdänsäure-Phosphorsäureanhydrid gewogen. Die Reinigung des Asbestfilters erfolgt durch Eintauchen in verd. NaOH, Auswaschen mit W., dann mit HNO_3, Trocknen und Glühen. Bei der Unters. von Phosphaten wird die Fällung in derselben Weise vorgenommen, nachdem die HCl oder H_2SO_4-haltige Fl. mit NH_3 neutral und mit HNO_3 sauer gemacht war. (Journ. f. Landw. **63**. 46—49. 27/4.) SCHÖNFELD.

L. M. Dennis und **B. J. Lemon**, *Die Elektrolyse von Lösungen der seltenen Erden.* Durch fraktionierte *Elektrolyse* können einige Elemente der Gruppe der *seltenen Erden* von anderen getrennt werden. *Lanthan* ist auf diesem Wege von den anderen Elementen der Didymgruppe, Lanthan von Praseodym und Erbium von Yttrium trennbar. Die Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 131—37. Januar 1915. [18/11. 1914.] Ithaca, N. Y. Cornell Univ.) STEINHORST.

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI LOSKIEJ

v. Wissell und **Fr. Küspert**, *Vergleichende Prüfung einiger Methoden der Bestimmung des Kupfers in (eisenhaltigem) Kupfervitriol.* Die Vff. haben die folgenden Methoden auf ihre Zuverlässigkeit geprüft: 1. Fällung des Cu mit H_2S aus saurer Lsg. und Überführung in Oxyd; 2. Fällung mit $Na_2S_2O_3$ aus saurer Lsg. und Überführung in Oxyd; 3. Fällung als Oxyd in ammoniakal. Lsg; 4. Fällung als Rhodanür in schwefligsaurer Lsg. Die Rhodanürmethode gibt sehr gute Resultate und ist allen anderen vorzuziehen. (Landw. Vers.-Stat. **86**. 277—86. 10/4. Landw. Versuchsstation. Danzig.) SCHÖNFELD.

Edward Ellsworth Marbaker, *Die Trennung von Wolfram und Molybdän. Wolfram* und *Molybdän* lassen sich in Form ihrer Natriumsalze trennen. Zu einer kochenden Lsg. der Na-Salze des Wolframs und Molybdäns in bestimmten Mengen wird eine Zinnlsg. (bestehend aus 50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 200 ccm konz. HCl) zugefügt, und zwar 20 ccm für je 0,15 g WO_3. Die Verdünnung der Lsg. betrage je nach der Menge des vorhandenen Wolframs 60—300 ccm. Nach kurzem Kochen läßt man den blauen Nd. von W_2O_5 absitzen. Der Nd. wird durch Dekantieren mit 5%ig. KCl ausgewaschen, bis die Filtrate mit Zink und Thiocyanat kein Molybdän mehr anzeigen. Das getrocknete Filter wird verbrannt und der Rückstand als WO_3 bestimmt. Die gesamten Filtrate und Waschwässer werden eingeengt, nach dem Abkühlen wird auf 250 ccm aufgefüllt, aliquote Teile von 50 ccm werden verwendet u. mit 5—10 g 20 maschigem Zink zur Ausscheidung des Zinns versetzt. Die Filtrate u. Waschwässer werden auf 60° erhitzt, 50 ccm verd. HCl (2,5% konz. HCl enthaltend), die Molybdän enthaltende Lsg., 150 ccm 2,5 Vol. % konz. HCl und 150 ccm h. W. werden gemischt und in 20 ccm 10%ig. Eisenammoniumsulfatlsg. und 20 ccm der „Titrierlsg.", bestehend aus 90 g Manganosulfat,

650 g dest. W., 175 ccm sirupöser Phosphorsäure und 175 ccm konz. H_2SO_4 (vgl. MDIVIANI, Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 122; C. **1911**. I. 757) gegeben. Die Lsg. wird mit nahezu $^1/_{10}$ norm.-$KMnO_4$-Lsg. titriert und der gefundene Wert als MoO_3 berechnet. Die Genauigkeit der Best. erfolgt aus einer Reihe dem Original beigefügten Tabellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 86—95. Januar 1915. [8/10. 1914.] Univ. of Philadelphia, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) STEINHORST.

J. F. Sacher, *Über colorimetrische Methoden zum Nachweis von Oxalsäure und Mangan.* Versetzt man die verd. Lsg. eines *Manganosalzes* mit etwas NaOH oder KOH und fügt zu dem entstandenen *Manganihydroxyd* tropfenweise eine wss. Lsg. von *Oxalsäure* hinzu, so tritt nach erfolgter Auflösung des Hydrats eine äußerst scharf wahrnehmbare *rötliche Färbung* auf. Die Oxalsäure muß in der Kälte hinzugefügt werden. In der Hitze sowie in Ggw. reduzierender Stoffe entsteht die Rotfärbung nicht, ebenso muß ein Überschuß an Oxalsäure vermieden werden. Nach Ansicht des Vf. ist die Rotfärbung auf die Entstehung eines Doppelsalzes zurückzuführen. Die Rk. eignet sich zum *Nachweis von Oxalsäure* und *Mangan.* Es lassen sich 0,00025 g Oxalsäure mit Sicherheit auf diesem Wege nachweisen. Man gibt ein Kryställchen reinen Mangansulfats, etwa 5 mg, in ein Reagensglas, löst in einigen Tropfen W., fügt einen Tropfen NaOH oder KOH hinzu, erwärmt und läßt erkalten. Die auf Oxalsäure zu prüfende Lsg., die von reduzierenden Substanzen frei sein muß, fügt man tropfenweise zu der alkal. Aufschlämmung von Manganoxydhydrat. Bei Ggw. von Oxalsäure entsteht die Rotfärbung, wenn der Oxalsäuregehalt nicht unter 0,05% beträgt. Durch diese Farbenrk. lassen sich kleinste Mengen Oxalsäure neben HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, Essig-, Butter-, Valerian-, Citronen-, Wein-, Milch-, Benzoe-, Salicyl-, Carbol- und auch Ameisensäure, falls diese nur in geringer Menge zugegen ist, nachweisen. Bei Ggw. von Gerbsäuren bleibt die Rotfärbung aus. Zum Nachweis von Mangan wird die zu prüfende saure Lsg. mit Alkali versetzt, erwärmt und nach völligem Erkalten mit etwa $^1/_2$-n. Oxalsäurelsg. tropfenweise versetzt. Bei Ggw. von Mn entsteht die Rotfärbung selbst noch bei einer Verd. von 1 Teil Mn auf 200000 Teile Lsg. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Co ist die Erkennung von Mn durch die rote Farbe der Kobaltsalze erschwert. Erhitzt man indessen zum Sieden, so kann man die Färbungen leicht unterscheiden. Die durch Mn verursachte Färbung verschwindet, während verd. Kobaltsalzlsgg. ihre Farbe nicht ändern. Bei Ggw. gräßerer Mengen Co scheidet die mit Oxalsäure versetzte Lsg. beim Erwärmen auf Siedetemp. rosafarbiges Kobaltoxalat unter Entfärbung der überstehenden Fl. ab. (Chem.-Ztg. **39**. 319. 24/4. Düsseldorf.) JUNG.

Émile Saillard, *Bestimmung der Saccharose in den Zuckerrüben, welche gefroren und wieder aufgetaut waren.* (Vgl. S. 25. 708.) Zur Unters. gelangten Zuckerrüben, welche im Augenblick ihrer Ernte einen Zuckergehalt von 15—16% zeigten und später gefroren und wieder aufgetaut waren. Die Zuckerbest. vor und nach der Inversion ergab, daß diejenigen durch den Frost geschädigten Rüben, welche den meisten reduzierenden Zucker enthielten, auch den geringsten Saccharosegehalt aufwiesen, und daß ein großer Teil des ursprünglichen Zuckers durch viscose Gärung verloren gegangen war. Ferner stellte sich heraus, daß im vorliegenden Falle die chemische Methode der Zuckerbest. höhere Werte lieferte, als die polarimetrische nach CLERGET, so daß die gewöhnlichen Vff. hier nicht brauchbar sind. Die von OGILVIE ausgearbeitete Methode der Inversion durch Hefensucrase, welche bei gesunden Zuckerrüben dieselben Werte wie die chemische Inversion durch HCl bei 69° liefert, führte dagegen bei den durch Frost geschädigten Rüben zu richtigen Saccharosewerten. In den durch Frost geschädigten Rüben sind eine oder mehrere Substanzen enthalten, welche durch HCl hydrolysiert werden, gegen Sucrase aber

indifferent, von Saccharose demnach verschieden sind. Die reduzierenden Zucker, welche sich aus anderen, nicht aus Saccharose bestehenden Polyosen bilden, sind vergärbar. Weitere Verss. haben gezeigt, daß die nicht aus Saccharose bestehenden, hydrolysierbaren Substanzen, welche erstere in den durch Frost geschädigten Rüben begleiten, nicht nur durch HCl bei 69°, sondern auch durch HCl in der Kälte, sowie durch Wein- und Essigsäure bei und oberhalb 30° in reduzierende Zucker verwandelt werden. Der bei der Gärung der durch Frost geschädigten Rüben entstehende A. bildet sich teilweise aus hydrolysierbaren, nicht aus Saccharose bestehenden Substanzen, welche durch Invertin nicht verändert werden, aber befähigt sind, sich allmählich unter dem Einfluß der im gärenden Rübensaft befindlichen SS. bei 28—30° in reduzierende, vergärbare Zucker zu verwandeln. Die durch den Frost geschädigten Rüben eignen sich also besser zur Darst. von A., als zur Zuckergewinnung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 360—63. [22/3 *].) DÜSTERBEHN.

J. B. Rather, *Neue Methode zur Bestimmung der Gesamtfettsäuren und anderer in Äther löslicher Bestandteile von Futtermitteln.* 10 g der Probe (bei höherem Fettgehalt als 4% 5 g) werden mit 50 ccm ca. 2 n. NaOH (alkoh.) 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt, Abfiltrieren durch Asbest u. 10-mal mit sd., frisch destilliertem A. nachwaschen. Übergießen in eine Schale mit wenig W. und auf 10 ccm einengen. In einem Scheidetrichter mit 10 ccm Essigsäure ansäuern und w. Fl. 5-mal mit je 50 ccm Ä. ausschütteln. Ätherextrakt mit 50 ccm W. waschen, Zugeben von 10 ccm w. NaOH (1 : 2) und kräftig schütteln. Nach Absetzen des Nd. 25 ccm w. W. zugeben und Fl. in kreisende Bewegung setzen, wss. Lsg. in 500 ccm Erlenmeyer bringen und 5-mal mit im ganzen 30 ccm k. W. nachwaschen. Äther. Lsg. abdampfen, bei 100° zur Gewichtskonstanz trocknen und wiegen. Rückstand = Unverseifbares. Enthält das Material viel Fett und wenig Unverseifbares, wird eine Korrektur wie folgt angebracht: Äther. Lsg. mit 20 ccm 0,2 n. HCl tüchtig durchschütteln, wss. Fl. ablassen, Ä. abdampfen, Rückstand trocknen und wiegen, mit 20 ccm A. aufkochen und mit 0,1 n. NaOH gegentitrieren. Durch Multiplikation mit 0,28 (bei 5 g Ausgangsmaterial mit 0,56) erhält man % Fettsäuren im Unverseifbaren. — Best. der Fettsäuren. Seifenlösung durch Erwärmen vom Ä. befreien, nach dem Abkühlen mit 8 ccm Eg. versetzen und mit 75 ccm redestilliertem PAe. (Kp. 75°) durchschütteln. Wss. Schicht noch 3-mal in gleicher Weise ausschütteln. Vereinigte PAe.-Lsgg. abdampfen, 3—4 Stdn. trocknen und wiegen. Rückstand = Fettsäuren. Zur Best. des verseifbaren Nichtfetts wird die wss. Fl. von der Best. der Fettsäuren mit HCl angesäuert und nach dem Anwärmen 5-mal mit je 40 ccm Ä. ausgeschüttelt. Vereinigte äther. Lsgg. 2-mal mit je 50 ccm W. waschen, abdampfen und Rückstand zur Gewichtskonstanz trocknen. — Bei Anwendung vorstehender Methode auf zahlreiche Futterstoffe und tierische Exkremente konnte Vf. feststellen, daß der Ätherextrakt von Futtermitteln stets bis zu 14%, Heu und Exkremente sogar bis zu 68% verseifbares Nichtfett enthalten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 218—20. März 1915. [27/10. 1914.] Texas. Landwirtschaftl. Vers.-Station.) GRIMME.

W. Fahrion, *Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1914.* (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 161—70. 6/4. u. 183—92. 13/4. [5/2.].) JUNG.

E. Twitchell, *Unverseifbares in Fetten.* Zur Best. des Unverseifbaren werden 5 g Fett oder Gesamtfettsäuren mit alkoh. KOH in einer Schale verseift und zur Trockne verdampft. Unter Zusatz von wenig A. in W. gel. auf 150—200 ccm (A. soll nicht mehr als 25% der Fl. ausmachen) und Lsg. mehrmals mit 50 ccm Ä. ausschütteln. Ätherische Lsgg. mit W. waschen, mit verd. HCl durchschütteln

und abermals mit W. waschen und in gewogener Schale abdampfen, bei 110° trocknen und wiegen. Der Rückstand enthält neben dem Unverseifbaren auch noch mitgerissene Fettsäuren. Lösen in neutralem A. und Titrieren mit n. KOH. Alkaliverbrauch berechnen auf Ölsäure und Resultat vom Gewichte abziehen. Differenz = Unverseifbares. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 217—18. März 1915. [30/11. 1914.] Wyoming, Ohio.) GRIMME.

H. Lüers und **L. Adler**, *Die Entstehung und Bestimmung der Säure in Malz und Gerste und ihren Extrakten.* I. Die Entstehung der Säure, ein enzymatischer Vorgang. Es wurden zunächst die Bedingungen der Säurebildung beim Extrahieren von Malz und Gerste mit W. eingehender untersucht und auf Grund der dabei gewonnenen Ergebnisse ein Verf. der Säurebest. ausgearbeitet. Es ergab sich, daß beim Extrahieren von Malz und Gerstenmehl mit W. säurebildende Enzyme tätig sind (vgl. RAMMSTEDT, Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 677; C. **1914**. I. 77). Da die gebildete S. zumeist aus Phosphaten besteht, so sind von diesen Enzymen hauptsächlich Phosphatasen (Phytase; vgl. SUZUKI, YOSHIMURA und TAKAISHI, Bull. College of Agric. Tokyo **7**. 503; C. **1907**. II. 1637) tätig, die organische Phosphorsäureverbb. (Phytin, vgl. ADLER, Ztschr. f. ges. Brauwesen **35**. 181; C. **1912**. II. 1162) in anorganische Phosphate spalten. Als beste Temp. für die Säurebildung ergab sich 53°. Nach einer Extraktionsdauer von 3 Stdn. bei dieser Temp. ist die Hauptmenge an S. entstanden. Das Verhältnis von Malz zu W. ist dabei ohne Bedeutung. Über den Einfluß der H-Ionenkonzentration war kein eindeutiges Bild zu gewinnen, anscheinend machen sich hier auch andere Einww., wie Salzwrkg., geltend; als feststehend kann angenommen werden, daß eine H-Ionenkonzentration größer als 10^{-5} und kleiner als $4 \cdot 10^{-7}$ die säurebildenden Enzyme hemmt. Eine völlige Vernichtung der Enzymkräfte wird durch Behandlung des Materials mit sd. A. bewirkt. Aus einem derart vorbehandeltem Materiale wird durch Zusatz von Malzmehl oder Malzextrakt beim Maischen wieder S. gebildet, wobei Malzmehl weit enzymkräftiger ist als Malzextrakt.

II. Verfahren zur Best. der Säure in Malz und Gerste. Es ist zu unterscheiden zwischen der ursprünglich bereits in Gerste und Malz vorhandenen S. und der bei der Extraktion erst gebildeten. Bei den meisten bisher üblichen Verff. der Säurebest. wird der erste Punkt überhaupt nicht berücksichtigt. Nach eingehender Besprechung der erforderlichen Vorarbeiten wird das Verf. zur Best. der ursprünglich vorhandenen S. in Gerste und Malz wie folgt angegeben: Man versezt 40 g der feingemahlenen Substanz am besten in einem Maischbecher bei Malz mit 40, bei Gerste mit 50 ccm neutralisiertem 96%ig. A., setzt in ein Wasserbad und erhitzt darin bei Malz 20, bei Gerste 30 Min. bei 78—80°, wobei das Gemisch eine schwerknetbare, teigige Beschaffenheit annimmt. Wenn der A. nicht ausreichte, die M. so vollkommen zu durchdringen, daß eine kleine Flüßigkeitsschicht über dem Mehle sichtbar ist, so muß man einige ccm mehr A. nehmen. Es ist dann oder wenn die Temp. des Wasserbades zu gering war, das Erhitzen noch einige Zeit länger fortzusetzen, bis die M. die teigige Beschaffenheit angenommen hat. Nach dem Abkühlen setzt man 150 ccm W. und 10 Tropfen Toluol zu und läßt unter wiederholtem Umrühren mindestens 3 Stdn. stehen. Längere Extraktion, auch Stehen über Nacht ist ohne Einw. auf das Ergebnis. Dann füllt man den Inhalt des Bechers mit W. auf 240 g auf und filtriert durch ein Faltenfilter bis die Lsg. nur noch schwach opalesziert. Vom Filtrate werden je 50 ccm zur Analyse und zu blinden Verss. abpipettiert. Die Titration geschieht nach dem Verf. von LÜERS (Ztschr. f. ges. Brauwesen **37**. 334; C. **1914**. II. 735) in dem von demselben Vf. angegebenen Acidimeter (zu beziehen von F. HELLIGE & Co., Freiburg i. Br.). — Verf. zur Best. der Gesamtsäure in Extrakten von Malz und Gerste.

Es lag der Gedanke nahe, die S. in den Würzen zu ermitteln, die nach dem Kongreßmaischverf. erhalten werden; dieses Verf. bietet indes für die enzymatische B. der S. keineswegs die günstigsten Bedingungen, da während der Maischzeit meist teils höhere, teils niedrigere Tempp. als 53° herrschen. Der in solcher Würze ermittelte Säurewert kann deshalb nie einen Höchstwert darstellen. Vff. schlagen deshalb folgendes Verf. vor: Man maischt 40 g feingemahlenes Malz oder Gerste mit 150 ccm W. von 53° ein, versetzt mit 0,5 ccm Toluol und extrahiert unter ständigem Rühren genau 3 Stdn. bei 53°. Nach dem Abkühlen wird mit W. auf 240 g aufgefüllt und die S. wie zuvor angegeben in 50 ccm des Filtrats titriert. Die Ergebnisse der Titrationen werden in ccm Normalsäure für 100 g Trockensubstanz angegeben. Die Art der Berechnung wird erläutert und eine Tabelle zur Ermittlung der ccm Normalsäure für 100 g Trockensubstanz aus der Menge der zur Titration verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. NaOH und dem Wassergehalt der Substanz in % gegeben. Bei 17 Proben Malz schwankte die durch Enzyme entstandene S. (Unterschied zwischen der ursprünglich im Malz vorhandenen S. und der Gesamtsäure im Extrakte), ausgedrückt in ccm Normalsäure für 100 g Substanz zwischen 6,05 und 11,21, bei 4 Proben Gerste zwischen 7,82 und 8,40. Bei den hellen Malzen ist die durch Enzymtätigkeit beim Maischen gebildete S. fast durchweg höher als bei den dunklen Malzen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 281 bis 316. 1/4. 1915. [12/12. 1914.] Weihenstephan. Lab. zur Förderung des Braugewerbes.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Goldberg, *Graphische Technik.* Zusammenfassender Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen BUNSEN-Gesellschaft vom 21—24/5. 1914 in Leipzig. (Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 122—28. 1/4. Leipzig.) MEYER.

Hartwig Klut, *Metalle und Mörtelmaterial angreifende Wässer.* Ein Überblick über den heutigen Stand der Frage der Angriffsfähigkeit der Wässer. Die Stoffe, welche einem W. aggressive Eigenschaften verleihen und die Materialien, welche hauptsächlich dem Angriff durch W. ausgesetzt sind, werden einzeln besprochen, die Methoden zum Nachweis der Angriffsfähigkeit und Schutzmaßregeln gegen dieselbe mitgeteilt. (Hygien. Rdsch. **25**. 197—214 u. 237—49. 15/3. u. 1/4. Berlin.) BORINSKI.

F. E. Rowett, *Die elastischen Eigenschaften des Stahls bei mäßig hohen Temperaturen.* Bei Tempp. von ca. 300° zeigt nicht angelassener *Stahl* die Eigenschaften eines zähflüssigen Körpers; er ist bei rasch wechselndem Zug noch elastisch, „fließt" aber merklich, wenn der Zug längere Zeit wirkt. Bei höherer Temp. (z. B. 540°) fließt der Stahl rascher und zeigt beträchtliche elastische Nachwrkg. Angelassener Stahl hat diese Eigenschaften in weit geringerem Maße. Über die Ermittelung der Hysteresiskurven siehe Original. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **91**. 291—303. 1/4. [6/2.] Cambridge Univ.] BUGGE.

H. Keil, *Pechzusatzmittel „Regenerit".* Mit Regenerit angestellte Pichverss. ergaben, daß bei nicht zu weitgehender Anwendung das Präparat wohl geeignet ist, die vorhandenen Pechvorräte wesentlich zu strecken, ohne den Geschmack des *Bieres* zu beeinflussen. (Wchschr. f. Brauerei. **32**. 129—31. 3/4. Lab. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei. Berlin.) SCHÖNFELD.

H. Will, *Weitere Beobachtungen über die Ausscheidung außerordentlich großer Mengen von oxalsaurem Kalk aus Bier* (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 129; C. **1910**.

I. 1560). Um einen Einblick in die Ursachen der B. von Ca-Oxalat zu gewinnen, hat der Vf. in dem früher beschriebenen Fall umfassende Unterss. ausgeführt. Das Malz und die Art von dessen Verarbeitung scheint bei der Ausscheidung des Oxalats die Hauptrolle zu spielen. Die Ausscheidung konnte weder durch die verwendete Bierhefe, noch durch etwa vorhandene wilde Hefen veranlaßt sein. Weitere Fälle, in welchen eine abnorme Ausscheidung von Ca-Oxalat erfolgte, machen die Annahme wahrscheinlich, daß viel öfter, als angenommen wird, größere Mengen Ca-Oxalat in Bier gel. sind. Die Biere werden, so lange kein Anstoß zur Ausscheidung des Kalkes erfolgt, als normal bezeichnet. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **38**. 105—6. 3/4. 115—16. 10/4. Wiss. Station f. Brauerei, München.) SCHÖNFELD.

Heinrich Lüers, *Beiträge zur chemischen Kenntnis des Malzes, besonders der Lipoide.* Auf Veranlassung von LINTNER untersuchte der Vf. die in verd. A. l. Substanzen des Malzes. Ein Überblick über die Arbeitsweise ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

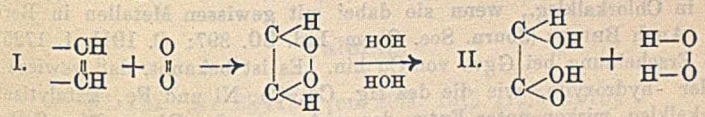
Malz mit k. 80%ig. A. extrahiert

- alkoh. Lsg. von A. befreit und mit Ä. behandelt
  - wss. Lsg. A
  - brauner Körper B
  - Ätherextrakt C
- Rückstand mit h. 80%ig. A. extrahiert
  - Lsg. abgekühlt
  - Rückstand
  - Ausscheidung D
  - Lsg. vom A. befreit u. mit Ä. behandelt
    - wss. Lsg. E
    - brauner Körper F
    - Ätherextrakt G

Die braunen Körper hatten die gleichen Eigenschaften; man muß sie als *Bynin* ansprechen (vgl. KRAFT, Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 193; C. **1910**. I. 1888). Die Trockensubstanz der wss. Lsg. enthält 29,8% reduzierende Zucker, ber. als Dextrose, und 50,92% Saccharose. In der vergorenen Lsg. wurden 46,17% Dextrine, bezw. dextrinähnliche Stoffe gefunden. Beim Eindampfen der vergorenen wss. Lsg. hat sich ein brauner, körniger Körper abgeschieden, der die Eigenschaften der Melanoidine zeigte. Aus der wss. Lsg. dieses Körpers hat sich eine Substanz abgeschieden, die ihrem Verhalten nach zu den *Nucleinsäuren* gehört. Die durch Dest. aus den äth. Lsgg. erhaltene braune Substanz war reich an Phosphorsäure; l. in A. bis auf einen öligen Rest; l. in PAe., Bzl., Chlf.; l. in Essigäther (ein flockiger Rest bleibt zurück); Aceton löst $^2/_3$; der Rest ist l. in Ä. und fällt mit Aceton wieder aus. Durch Behandeln mit Aceton wurde aus dem Ätherrückstand eine gelbbraune Substanz gewonnen von süßem Geschmack und Geruch nach erhitztem Butterschmalz; reduziert FEHLINGsche Lsg.; ll. in PAe., Chlf., Bzl., weniger l. in Eg.; die alkoh. Lsg wird durch Ä. gefällt, die äth. durch A.; unl. in Aceton und Methylacetat; liefert beim Kochen mit SS. Furfurolrk.; l. in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen mit himbeerroter Farbe; mit Resorcin und HCl Rotfärbung; enthält 2% N, 2,5% P; die Substanz enthält ferner Fettsäuren und Glycerin; VZ. der Fettsäuren 275. Die Kohlenhydratkomponente ist mit Saccharose identisch. Die Substanz gehört danach zur Gruppe der *Phosphatide.* Vf. versuchte, die Bindungsart des Kohlenhydrats im Phosphatid festzustellen. Nach einem Dialysevers. muß angenommen werden, daß die Saccharose nur beigemengt ist oder sehr locker gebunden ist. Um die Frage zu beantworten, ob das Phosphatid als solches im Malz präformiert ist, oder ob es ein durch die geschilderte Arbeitsweise bedingtes sekundäres Prod. darstellt, wurde Gerste und Malz mit

Bzl., Chlf., A. + Ä., 96%ig. A., 80%ig. A. und Aceton extrahiert. Sowohl die Chloroform-, wie die Benzolextrakte waren kohlenhydrathaltig, obwohl Saccharose in diesen Mitteln unl. ist. Daraus könnte man schließen, daß bereits in der Gerste und im Malz ein saccharosehaltiges Phosphatid vorliegt. Es wurde jedoch nachgewiesen, daß die in organischen Mitteln kolloidal gel. Lipoide Saccharose zu adsorbieren vermögen (vergl. LÖWE, Biochem. Ztschr. **42**. 150; C. **1912**. II. 1133). Zwecks *Darst. der Phosphatide aus zuckerhaltigen Organen* verwende man deshalb solche Lösungsmittel, welche Kohlenhydrate ungel. lassen, wie Bzl., Chlf., PAe.; Ä. ist nicht anwendbar, A. ist zu vermeiden. — Die Phosphatide sind praktisch ohne Einfluß auf den Maischvorgang. Dem Malzphosphatid kommt eine gewisse, wenn auch schwach aktivierende Wrkg. auf die *Diastase* zu. Die von der Reinigung des Alkoholmalzphosphatids herrührenden Ä.-Acetonlsgg. enthielten eine fettartige Substanz mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren; das Unverseifbare enthielt Sitosterin und p-Sitosterin. Die Angabe WALLERSTEINS, wonach die fl. Fettsäuren des Malzfettes aus Öl-, Linol- und Linolensäure bestehen, wurde bestätigt; die gesättigten Fettsäuren bestehen aus Stearin- und Palmitinsäure. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **38**. 97—101. 27/3. 106—11. 3/4. 116—20. 10/4. 123—25. 17/4. Gärungschem. Lab. Techn. Hochschule München.) SCHÖNFELD.

v. **Kreybig**, *Bleichen und Eindicken von Leinöl durch Oxydation.* Eingehende Beschreibung des Verf. DRP. 274973; C. **1914**. II. 185. Die Konstanten der zur Oxydation verwendeten Fettsäuren waren vor u. nach der Behandlung folgende: SZ. 196,7; 167,1. VZ. 197,9; 175,3. Acetylzahl —, 28,96. Jodzahl 165,2; 143,1; F. 27,0; 19°. In PAe. unl. 0,02%; 2,71%. Das Fallen der SZ. kann nur durch B. von Anhydriden und Polymerisation erklärt werden. Auch wurden unverseifbare Anhydride gebildet (2,91%, durch Extraktion der Seifenlsg. mit PAe.). In der ersten Reaktionsphase wird O der Luft molekular gebunden (I.). Die Bleichung



ist eine sekundäre Rk. und kann nur durch das entstehende H_2O_2 erfolgen im Sinne der Gleichung II. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, daß nach erfolgter Bleichung die Acetylzahlen plötzlich stark steigen und die Stärke der Superoxydrk. bedeutend abnimmt. (Farbenzeitung **20**. 742—43. 10/4.) SCHÖNFELD.

J. **Leimdörfer**, *Unsere Fettversorgung.* Der Vf. bespricht den gegenwärtigen Stand der Fettindustrie und Fettversorgung Deutschlands und Österreich-Ungarns und schlägt Mittel und Wege vor, welche einen Zustand, wie es der heutige ist, abzuwehren gestatten. (Seifensieder-Ztg. **42**. 281—83. 31/3. 303—4. 7/4. 321—23. 14/4. 343—44. 21/4. Vortrag in der Plenarsitzung des Vereins österr. Chemiker am 20/3.) SCHÖNFELD.

Walther Schrauth, *Über das Reduktionsvermögen der Seifen.* Bei der Darst. medikamentöser Seifen (O- und Quecksilberseifen) wird die Reduktionskraft des Grundseifenkörpers oft störend empfunden, indem viele Präparate, wie Perborat, Quecksilberoxycyanid usw., zers. werden. Verss. ergaben, daß *Hg-Verbb.* monatelang in den *Seifen der gesättigten Fettsäuren* unzers. erhalten werden konnten. Eine Reduktion trat erst auf, als für die Verss. *ungesättigte Fettsäuren* verwendet wurden. Für die Verss. verwendete der Vf. *Eruka-*, *Öl-*, *Ricinolsäure* und *Leinölsäure* u. *Afridol* (oxyquecksilber-o-toluylsaures Na), *Hermophenyl* (quecksilberphenol-

disulfosaures Na), *oxyquecksilbersalicylsaures Na*, *Sublamin* ($HgSO_4$-Äthylendiamin), *Quecksilberoxycyanid* und *Hg-Albuminat*. Die K-Salze der Öl- und Leinölsäure wirken stark reduzierend, während erukasaures K nur die Hg-Verbb. der labileren Gruppe zers., ricinolsaures K zers. allein Hg-Albuminat. Auffallend war der Unterschied in dem Verhalten der Na-Salze den K-Salzen gegenüber. Ölsaures Na besitzt eine viel schwächere Reduktionskraft, als das K-Salz usw. Der Reduktionsvorgang wird durch eine Verfärbung der Gesamtmasse eingeleitet. Es wurde ferner der Einfluß der Alkalescenz u. der Acidität der Seife auf den Reduktionsvorgang untersucht. Die Reduktionskraft eines Seifenkörpers wird durch erhöhte Alkalescenz gesteigert, durch Aufhebung der Alkalescenz und die Hinzugabe einer geeigneten Fettsäure beseitigt, bezw. wesentlich verringert. Praktisch ergibt sich daraus folgendes: Für die Herst. der *medikamentösen Seifen* ist es nötig, Fette von niedriger Jodzahl zu verwenden; die Fettsäuren müssen frei von Leinölsäure sein. (Seifensieder-Ztg. **42**. 369—71. 28/4. Berlin-Halensee.) SCHÖNFELD.

W. Ostwald, *Leitsätze zur Herstellung eines rationellen Farbatlas.* In den aufgestellten Leitsätzen werden Anweisungen bezüglich der Systematik des Atlas gegeben, die ausschließlich auf psychophysischer Grundlage beruhen soll. Helligkeit, Farbton, Reinheit der Farbe sind die nach bestimmten Prinzipien zu berücksichtigenden Faktoren. Die Anzahl der für einen Atlas erforderlichen Farben beläuft sich auf etwa 3000. Die Bezeichnung der Farben durch Buchstaben, die Helligkeit, Farbton und Reinheit bezeichnen, wird vorgeschlagen. (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 182—83. 13/4. [4/3.].) JUNG.

Paul Weyrich, *Schädigung pflanzlicher Fasern beim Bleichen mit Chlorkalklösung bei Gegenwart von Metallen.* WHITE (Journ. Soc. Chem. Ind. **22**. 132; C. **1903**. I. 688) berichtet über eine Schwächung vegetabilischer Fasern beim Bleichen in Chlorkalklsg., wenn sie dabei mit gewissen Metallen in Berührung kommen. Auch BRIGGS (Journ. Soc. Chem. Ind. **30**. 397; C. **1911**. I. 1725) weist auf diese Erscheinung bei Ggw. von Cu hin. Es ist bekannt, daß gewisse Metalloxyde oder -hydroxyde, wie die des Hg, Cu, Co, Ni und Fe, katalytisch zers. auf Chlorkalklsg. wirken unter Entw. des wirksamen O. Dieser führt Cellulose in Oxycellulose über, die wenig haltbar ist. Über Legierungen ist in dieser Hinsicht weniger bekannt; es ist möglich, daß die eine oder andere der Zers. durch Hypochlorite nicht ausgesetzt und deshalb zur Herst. von Armaturen von Bleichapp. besonders gut geeignet ist. Zur Unters. nach dieser Richtung wurden Bleche oder Stücke gleicher Oberfläche einiger technisch wichtiger Legierungen nach gründlicher Reinigung in 500 ccm k., 1° Bé. starker Chlorkalklsg. mit 3,342 g bleichendem Cl in 1 l eingelegt; nach bestimmten Zeitabschnitten wurden 20 ccm entnommen und die Abnahme des Gehaltes an wirksamem Cl bestimmt. Zur Ergänzung der Verss. wurden auch einige Metalle in gleicher Weise untersucht. Es ergab sich, daß bei demselben Metall oder der gleichen Legierung bei verschiedenen Verss. die Werte nie ganz gleich sind, u. daß die Wrkg. bei verschiedenen Metallen oder Legierungen äußerst verschieden ist. Die Zahlen der Tabelle (im Auszuge mitgeteilt) geben die Abnahme des Gehaltes an wirksamem Cl in % an.

BORCHERsche Legierung, die sich am besten bewährte, ist ein Chromwolframstahl. Bei Sn, Pb, Bi und Al wurden nur winzige Gasbläschen entwickelt; bei Cr und BORCHERscher Legierung entstand kein Gas, in der Lsg. konnte Chromat nachgewiesen werden. Um die Einw. auf Pflanzenfasern kennen zu lernen, wurden die Metalle und Legierungen mit Baumwolle umwickelt und 6 Stdn. in 1° Bé. starker Chlorkalklsg. gebleicht. Dann wurde die Baumwolle abgewickelt, gespült, gesäuert, geseift u. mit FEHLINGscher Lsg. auf Oxycellulose geprüft. Cu, Bronze,

	Abnahme nach			
	6 Stdn.	24 Stdn.	48 Stdn.	8 Tagen
Cu	5,38	43,65	91,89	99,44
Pb	0,58	2,45	4,24	13,73
Sn	0,38	0,73	2,65	6,01
Phosphorbronze	1,25	3,35	21,59	88,50
Chromstahl (30% Cr)	2,31	6,10	19,08	69,39
Al	1,82	4,15	4,78	10,90
Zn	11,31	44,60	59,30	87,89
BORCHERsche Legierung	—	—	0,28	1,32
Ohne Metall	—	—	0,13	0,51

Phosphorbronze, Ni, Nickelin, Co, Mn, Manganin, Schmiedeeisen, Chromstahl und Zn ergaben erhebliche Faserschwächung, Pb und Cd geringe, BORCHERsche Legierung, Sn, Bi, Cr und Al keine. Es genügt schon einfaches Lagern der Fasern an Metall oder Ggw. gewisser Metalle in der Bleichflotte, um eine Schädigung des Bleichgutes herbeizuführen. (Ztschr. f. d. gesamte Textilindustrie **18.** 176—77. 14/4. 819. 21/4. Sep. vom Vf. 30/4.) RÜHLE.

H. Grünbaum, *Über den Ersatz der Glycerinfüllung in den Feldküchen durch Paraffin.* Der Vf. empfiehlt als Ersatz für das zum Heizen von Feldküchen verwendete Glycerinbad *Paraffin*, das sich, abgesehen davon, daß es jetzt billiger ist und in größeren Mengen zur Verfügung steht, auch deshalb besser zu diesem Zweck eignet, weil es sich bei hoher Temp. nicht wie Glycerin zersetzt. (Ztschr. f. angew. Ch. **28.** 192. 13/4. [13/3.] Eisenach.) JUNG.

Patente.

Kl. 12k. Nr. 284178 vom 29/4. 1913. [12/5. 1915].

Torfentgasung Stauber, G. m. b. H., Berlin, *Ofen zur Herstellung von Ammoniak durch Schwelen bituminöser Stoffe bei niederer Schweltemperatur.* In dem Innern des Ofens sind mit Zu- und Ableitungsrohren für Wasser und Dampf versehene Wasserröhren oder -kästen eingesetzt, so daß sie das Ofeninnere in zwei nebeneinanderliegende Räume teilen.

Kl. 12o. Nr. 284083 vom 15/2. 1914. [8/5. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 283213; C. **1915.** I. 863.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon.* Wenn man *Anthracen* bei Ggw. eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels erst bei unter 60° liegenden Tempp. mit Salpetersäure behandelt und die Umsetzung des gebildeten Zwischenprod. zu *Anthrachinon* in Ggw. von Salpetersäure bei höherer Temp. vornimmt, wird durch Quecksilbersalze die Rk. in sehr günstiger Weise beeinflußt. Diese Beeinflussung drückt sich in einem glatteren Reaktionsverlauf und einer erheblichen Vervollkommnung der Ausbeute an Anthrachinon aus. Die Reaktionsbeeinflussung scheint darin zu bestehen, daß die Rkk. in meso-Stellung beschleunigt werden. Besonders bei weniger reinen Anthracensorten bilden sich nebenher organische Quecksilberverbb. in äußerst geringen Mengen, die durch Auskochen mit verd. Salpetersäure entfernt werden können. Man erhält direkt quecksilberfreies Anthrachinon, wenn man nach beendeter Rk. in der Wärme kurze Zeit Chlor einleitet.

Kl. 12o. Nr. 284084 vom 19/3. 1914. [4/5. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 283213; früheres Zus.-Pat. 284083; s. S. 1289.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon.* Es wurde gefunden, daß sich die Salpetersäure in der zweiten Phase durch andere geeignete Oxydationsmittel ersetzen läßt. Als solche kommen hier vor allem Chlor- und Stickstoffsauerstoffverbb. in Betracht. Auch bei dieser Arbeitsweise macht sich die Beeinflussung der Rk. durch Quecksilbersalze in günstiger Weise geltend.

Kl. 12o. Nr. 284179 vom 28/3. 1914. [10/5. 1915].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon und dessen Derivaten* aus *Anthracen* und Anthracenderivaten durch Einw. von Stickstoffdioxyd in der Wärme, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. in Ggw. von Lösungs- oder Suspensionsmitteln unter Zusatz von Quecksilbersalzen vornimmt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Anthrachinon* aus technischem 91,3%ig. Anthracen in Ggw. von Nitrobenzol und Quecksilbernitrat.

Kl. 12q. Nr. 284161 vom 20/12. 1911. [10/5. 1915].
(Zus.-Pat. zu Nr. 277659; C. **1914.** II. 1081.)

Richard Wolffenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Salicylsäurechlorid*, darin bestehend, daß man zwecks Darst. von *Salicylsäurechlorid* hier Salicylsäure auf das zweckmäßig in Bzl. oder in einem anderen indifferenten organischen Lösungsmittel gel. *Thionylchlorid* in der Wärme, am besten bei der Siedetemp. des Reaktionsgemisches, bis zur Beendigung der Entw. von Salzsäure und schwefliger S. einwirken läßt. Salicylsäurechlorid ist im Vakuum destillierbar; $Kp._{15}$ 92°; in Lg. ll.

Kl. 16. Nr. 284162 vom 30/1. 1913. [11/5. 1915].

Bambach & Co., Chemische Gesellschaft m. b. H., Cöln, *Verfahren zur Ausnutzung der Abfallaugen der Kaliindustrie zur Aufschließung nicht wasserlöslicher Kalisilicate*, wie Phonolith, Feldspat, Glimmer, Leucitbasalt, Trachyt, Syenit. Es wurde gefunden, daß $MgCl_2$ allein oder in Mischung mit Kalkverbb. [CaO, $CaCO_3$, Braunkohlenasche, $Ca(NO_3)_2$] in der Hitze aufschließend auf Kalisilicate wirkt und das Kalisilicat in bodenlösliche Form überführt.

Kl. 22f. Nr. 281483 vom 12/8. 1913. [15/5. 1915].

Alexander Eibner, München, *Verfahren zur direkten Darstellung von hellen und dunklen lichtechten Zinnobern aus Zinnobererzen* und sonstigen quecksilbersulfidhaltigen Mineralien auf nassem Wege. Es wird aus den zweckmäßig fein gepulverten Erzen das Schwefelquecksilber mit einer Lsg. von Einfachschwefelkalium bei 100° nicht überschreitender Temp. unter häufigem Schütteln ausgelaugt, die erhaltene Lsg. des Doppelsalzes ($HgS \cdot K_2S$) mit einer Anteigung der berechneten Menge Schwefelblumen in mit Schwefel gesättigter Schwefelleberlsg. zerlegt und die dadurch ausgefällte Abart des schwarzen Schwefelquecksilbers im Wasser- oder Dampfbade in lichtechte Zinnober verwandelt, wobei je nach Art des Ausfällungsverfahrens, bezw. je nach der Dauer des Erhitzens helle bis dunkle Prodd. erhalten werden.

Schluß der Redaktion: den 31. Mai 1915.