

Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 10.

8. September.

Apparate.

Fred. Wallerant, *Über einen zur Demonstration des direkten Polymorphismus und der sekundären Zwillinge geeigneten Apparat.* Vf. beschreibt das Drahtmodell eines Krystalles, dessen Kanten, soweit es erforderlich ist, dadurch verlängert oder verkürzt werden können, daß sie aus einem massiven und einem darüber schiebbaren hohlen Teil bestehen. In der einen Krystallhälfte befinden sich an Trägern vier schwarze, in der anderen vier weiße Halbkugeln zur Veranschaulichung der Moleküle. Das Modell wurde von PELLIN gebaut. (Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 8—14. Jan. 1914.) ETZOLD.

Exsiccator mit Reformdeckel. Es wird ein *Exsiccatordeckel* beschrieben, der nach unten mit einem Ring versehen ist, welcher im Innern des Exsiccators eingreift, so daß er nicht abrutschen kann. Ein Tubus am Deckel oben dient zum Anfassen und zum Regulieren des Lufteintritts mittels einer Umdrehung des Stopfens im Schriff. Der Reformdeckel ist zu allen Exsiccatoren zu gebrauchen und wird von der Firma STRÖHLEIN & CO., Düsseldorf 39, in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 324. 20/7.) JUNG.

Leason H. Adams, *Der Gebrauch des Interferometers zur Analyse von Lösungen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 481; C. 1915. I. 1248.) Beschreibung des ZEISS'schen Interferometers und Eichung von dessen Skala mit Hilfe verschiedener Salzlgg. Die Vorsichtsmaßregeln, welche die verschiedene Dispersion des optischen Glases, von W. und Lsg. nötig machen, werden erörtert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1181—94. Mai. [29/3.] Washington.) BYK.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Tammann, *Zur Atomistik chemischer Reaktionen in anisotropen Stoffen.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 35—48. — C. 1915. II. 114.) GROSCHUFF.

William Barlow und William Jackson Pope, *Enantiomorphie der Molekular- und Krystallstruktur.* Die Kritik der Arbeit von BARKER u. MARSH (Journ. Chem. Soc. London 103. 837; C. 1913. II. 741) ergibt, daß bis jetzt keine theoretischen Gründe vorhanden sind, einer Verb., die im Krystallzustande opt.-akt., in Lsg. aber inaktiv ist, enantiomorphe Molekularkonfiguration zuzuschreiben. (Journ. Chem. Soc. London 107. 700—2. Juni. [13/4.] Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

F. H. Loring, *Die cyclische Evolution der chemischen Elemente.* Wenn man die Stellung der einzelnen Gruppen der Elemente im periodischen System in Koordinatenbeziehung zu ihrem Atomgewicht bringt, erhält man ein der Hysteresis-

kurve ähnliches Diagramm. Der Vf. folgert daraus eine Stütze für die Vorstellung der Atome als „Energiewirbel“. (Chem. News 111. 157—59. 1/4.) JUNG.

M. Scholtz, *Die neuere Entwicklung der Stereochemie*. Ein kurzer Überblick über die Entw. der Stereochemie. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 225—55. [6/5.*]) DÜSTERBEHN.

Irving Langmuir, *Chemische Reaktionen bei niedrigen Drucken*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 931; C. 1913. II. 1456.) Die experimentelle Anordnung bestand in einer geschlossenen u. evakuierten Glaskugel mit einem oder mehreren eingeschmolzenen Drähten, die elektrisch geheizt werden konnten. Die Kugel kommunizierte mit einer GAEDESchen Pumpe, einem MC LEODSchen Manometer, einer Vorrichtung zur Einführung kleiner Mengen von Gasen und einer Kammer zur Gasanalyse der Reaktionsprodd. Die Pumpe evakuierte bis zu 0,000002 mm Hg. Nach Einführung von Gas bis zu 5—20 mm Druck und Erhitzen der Drähte auf die gewünschte Temp. wurde die Druckänderung in der Kugel, im allgemeinen eine Abnahme, als Funktion der Zeit beobachtet. Neben den hauptsächlich benutzten Wolframfäden kamen noch solche von Kohle, Molybdän, Platin, Eisen, Palladium zur Verwendung. An Gasen wurden O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , CH_4 , $(CN)_2$, HCl , A , Phosphin und verschiedene Dämpfe, wie die von Hg , P_2O_5 , S , untersucht. Als theoretischer Gesichtspunkt zum Verständnis der eintretenden Rkk., bezw. Druckänderungen legt Vf. die Vorstellungen der kinetischen Gastheorie zugrunde, indem er nach dem Bruchteil E der auf den Faden auftreffenden Moleküle fragt, die mit ihm in Rk. treten. Während bei heterogenen Rkk. in Gasen von höherem Druck für die Reaktionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit maßgebend ist, mit der das Gas durch eine an der Grenze des Gases befindliche Adsorptionsschicht diffundiert, nimmt der Vf. an, daß bei niedrigen Gasdrucken, wo die Adsorptionsschicht nur die Dicke eines Moleküls hat, die mit dem Draht reagierenden Moleküle gar nicht durch diese Schicht hindurchdringen, sondern nur reagieren, wenn sie freie Stellen des Drahtes treffen. Die Seltenheit der Zusammenstöße bei sehr dünnen Gasen hat zur Folge, daß man die an dem heißen Draht entstandenen Substanzen auf der gekühlten inneren Oberfläche der Glaskugel kondensieren kann.

Von Rkk., bei denen der Draht selbst von einem Gase angegriffen wird, behandelt Vf. ausführlich die Oxydation von W oder O_2 . Bei einer Drahttemp. von 1200° absolut bildet sich am Draht das gelbe Oxyd WO_3 , das aber sogleich von demselben abdestilliert und die Drahtoberfläche blank zurückläßt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Gasdruck proportional, was auf eine monomolekulare Rk. deutet. Vf. berechnet aus der Abnahme des Gasdrucks E , das vom Druck unabhängig ist u. zwischen den Temp. 1070 u. 2470° absolut von 0,0033 bis zu 0,15 zunimmt. Eine spezielle Theorie wird ausgearbeitet, bei der auf der Drahtoberfläche ein Gleichgewicht zwischen WO_3 und WO angenommen wird, während die B. von WO_3 der Rk. $WO + O_2 = WO_3$ entspricht. Cl_2 greift bei niederen Drucken W unter B. von WCl_6 an; die Reaktionsgeschwindigkeit hat ein Maximum bei 1500° absolut. O_2 wirkt auf einen Kohlefaden je nach der Temp. unter B. von CO oder CO_2 . Bei etwa 1200° absolut faßt Vf. den Vorgang so auf, daß der O_2 zum Teil CO_2 bildet, das den Draht verläßt, während ein anderer Teil des O_2 eine die Rk. verlangsamende Oberflächenschicht, etwa ein sehr stabiles Kohlenstoffoxyd, bildet. Bei höheren Temp. nimmt die Geschwindigkeit der B. dieser Schicht stark zu, bis schließlich ihr Dampfdruck zur Abgabe von CO ausreicht. Über die Rk. zwischen C und CO , bezw. CO_2 werden nur einige Andeutungen gegeben.

Die Einw. von N_2 auf W wird als eine Rk. zwischen dem Gas u. W-Dampf,

nicht aber dem festen Metall, aufgefaßt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier unabhängig vom Gasdruck. Ein Vergleich des verschwundenen N_2 und des Gewichtsverlustes des W-Drahtes zeigt die B. der Verb. WN_2 an. E ist hier bei dieser homogenen Gasrk. gleich 1, da jeder Zusammenstoß zu einer B. von WN_2 führt. Die Geschwindigkeit der eigentlichen Rk. ist unabhängig von der Temp. Die gemessene Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temp. rührt von der Zunahme der Verdampfungsgeschwindigkeit des W her. Bei der Einw. von N_2 auf einen Mo-Faden ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur $\frac{1}{10}$ derjenigen, die man erwarten müßte, wenn jeder Zusammenstoß zu einer Verb. führen würde. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist wieder negativ, wenn man die Verdampfungsgeschwindigkeit des Mo eliminiert. Ähnlich zeigt auch CO gegen W einen negativen Temperaturkoeffizienten. O_2 gibt mit Pt bei 1600° absolut PtO_2 .

Von katalytischen Rkk. hat Vf. in Gemeinschaft mit Mackay die Dissoziation von H_2 in die Atome schon früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1708; C. 1914. II. 1184) beschrieben. Wird W auf der inneren Oberfläche der Glaskugel niedergeschlagen, so wird es von Cl_2 angegriffen, das vor dem glühenden Draht vorbeigestrichen ist. Vf. schließt hieraus auf eine Dissoziation des Cl_2 in die Atome. Für O_2 haben sich in dieser Beziehung bisher nur Andeutungen ergeben. Eine katalytische Rk., bei der zwei verschiedene Gasmoleküle beteiligt sind, ist diejenige zwischen CO und O_2 in Berührung mit Pt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei direkt dem Druck von O_2 u. umgekehrt demjenigen von CO proportional. Vf. erklärt diese Beziehung mit Hilfe der B. molekularer Schichten an der Oberfläche des Katalysators u. leitet sie auch quantitativ ab. Bei Ausschluß von W. verhält sich die Rk. zwischen H_2 und O_2 an Pt ähnlich.

Wird an eine Hilfselektrode ein Potential von 100 Volt angelegt, so ionisieren die von dem Glühfaden ausgehenden Elektronen das Gas, und die gebildeten positiven Ionen treffen mit hoher Geschwindigkeit auf den Faden. Dabei finden manche ungewöhnliche Rkk., wie die B. von WN_2 , bei verhältnismäßig niedriger Temp. statt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1139—67. Mai. [5/3.] Research Lab. General Electric Company. Schenectady, N. Y.) BYK.

G. Tammann, *Die Krümmung der Gleichgewichtskurven von Einstoffsystemen. Mathematische Betrachtungen, welche im Referat nicht wiedergegeben werden können.* Anschließend diskutiert Vf. die bekannten Schmelzkurven von Hg, $Na_2CrO_4 + 10$ aq., $Na_2SO_4 + 10$ aq. u. die Umwandlungskurven von Jodmethylen, Ammoniumnitrat, monoklinem und rhombischem Schwefel, sowie von Eis I' und Eis III'. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 59—69. 10/7. [30/1.*]) GROSCHUFF.

H. W. Foote, *Berichtigung zu der Arbeit: Bestimmung der von einem Salz gebildeten Hydrate.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 288; C. 1915. I. 1191.) Vf. bemerkt, daß seine Resultate bezüglich Löslichkeit von Kupfersulfat in H_2SO_4 zum Teil schon früher von BELL und TABER (Journ. of Physical Chem. 12. 171) erhalten worden sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1200—1. Mai.) BYK.

G. Tammann, *Über die Spektren einiger Metallverbindungen.* Um die Spektren der Metallverb. mit denen ihrer Komponenten vergleichen zu können, wurden die Spektren mittels eines Quarzspektrometers bei verschiedener Belichtungsdauer photographiert. Im allgemeinen sind die Spektren der Metallverb. Summen der Spektren ihrer Komponenten, bei den Metallverb. mit kleinen Bildungswärmen scheint das genau zuzutreffen, bei den Metallverb. mit größeren Bildungswärmen treten aber Abweichungen vom Summationsgesetz auf, welche darin bestehen, daß einzelne Linien im gemischten Dampf fehlen, und daß bei einer zur Umkehr be-

sonders geeigneten Linie, der Mg-Linie 285,2, die Umkehr durch Bi und Sn stark, durch Sb wenig oder garnicht begünstigt wird. Zur Erkennung von Metallverb. in gemischten Metaldämpfen ist die Spektralanalyse nicht besonders geeignet; wahrscheinlich weil der Elektrizitätstransport hauptsächlich von den Dissoziationsprodd. der Metallverb. übernommen wird, und weil bei der Verbrennung der Metallverb. das Oxydationsspektrum jeder Komponente und nicht das der Verb. selbst sichtbar wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 76—80. 18/6. [8/4.] Inst. f. physikal. Chemie der Univ. Göttingen.)
JUNG.

G. Tammann, *Über die Art des Fließens krystallinischer Körper.* (Vgl. POYNTING, Phyl. Magazine [5] 12. 32 [1881]; OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie II. 2. S. 374 [1902]; NIGGLI, Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 107; C. 1915. I. 865; GIBBS, Thermodynamische Studien, S. 236; RIECKE, Ann. der Physik [3] 54. 726 [1895].) Vf. unterzieht die theoretischen Unterlagen, auf die sich die *Hypothese des partiellen Schmelzens beim Fließen krystallinischer Stoffe* stützt, einer näheren Diskussion. Die Wrkgg. von Druck- und Zugkräften auf Krystalle, die mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht sind, beeinflussen die Gleichgewichtstemp. T und den Gleichgewichtsdruck p so wenig, daß, auch wenn diese Kräfte bis zur Elastizitätsgrenze der Krystalle gesteigert werden, dieser Einfluß die Fehler der Best. von p und T für den Gleichgewichtszustand nur in seltenen Fällen übertrifft. Die Theorie der Gleitflächenbildung erklärt das Fließen krystallinischer Körper nebst den durch das Fließen bewirkten Eigenschaftsänderungen in befriedigender Weise. Die Hypothese des partiellen Schmelzens läßt sich weder vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre, noch von dem der Erfahrung aus aufrecht erhalten. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 49—58. 10/7. [13/2.*]; Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 37—46. 18/6. [12/3.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie d. Univ.)
GROSCHUFF.

W. G. Mixer, *Bildungswärme und Polymerisation einiger Oxyde. Bestimmung der Bindungswärme des Wassers.* Die Bindungswärme des W. wurde an einigen Metalloxyden durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd bestimmt. Für die Bildungswärme von CaSO_4 und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden etwas höhere Werte als die aus den THOMPSENSchen Daten berechneten gefunden. Möglicherweise besitzt das aus dem Sulfat abgeschiedene CaO einen anderen Molekularzustand als das hocheerhitzte Oxyd. Aus Brucit wurde die Wärmetönung für $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ höher gefunden als der Wert, der aus den Zahlen RICHARDS für die Lösungswärme von Mg in HCl, THOMSENS für die Lösungswärme des Chlorids und WARTENBERGS für $\text{Mg} + \text{O}$ berechnet wird. Dieser Wert gilt für gefälltes $\text{Mg}(\text{OH})_2$, das man als amorph betrachtet. Die Differenz der für Ferrihydroxyd aus geglühtem und ungeglühtem Ferrioxyd gefundenen Werte ergaben, daß sich Ferrioxyd bei hohen Temp. polymerisiert. Die Werte für Kieselsäure deuten darauf hin, daß sich SiO_2 bei hoher Temp. polymerisiert, wobei eine kleine Wärmetönung auftritt. Der Vf. macht auf die Unsicherheit in den von DE FORCRAND (Ann. Chim. [7] 27. 26; C. 1902. II. 883) abgeleiteten Verbindungswärmen des W. mit den Oxyden von Zn, Cd und Co aufmerksam. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 23—32. Juli; Zschr. f. anorg. Ch. 92. 385—96. 15/7. [14/5.] New Haven, U. S. A. SHEFFIELD Lab. of YALE Univ.)
JUNG.

Anorganische Chemie.

Max Trautz, *Beiträge zur Thermodynamik des Sulfurylchloridgleichgewichts $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$.* IV. Die Geschwindigkeit der zum Gleichgewicht führenden Reaktionen. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 18. 530; C. 1912. II. 1259.) Die Rkk.

$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$ können im Dunkeln nicht als reine Gasrkk. erhalten werden. Erst durch Zusatz von Tierkohle als Katalysator lassen sich leidlich reproduzierbare Geschwindigkeitsmessungen erzielen; die beiden Rkk. verlaufen dann als Adsorptionsrkk., ohne daß Diffusionsgeschwindigkeiten erheblich stören. In beiden Fällen ist die Reaktionsordnung annähernd die normale, und zwar genauer für den Zerfall als für die B. Im letzteren Falle sinken die Konstanten gegen Ende des Vers. schneller, was einer niedrigeren Ordnung und damit der Adsorption entspricht. Der Temperaturkoeffizient der B. ist annähernd 1, der des Zerfalles etwa 1,5; beide Werte sind wegen der Adsorption, deren Temperaturkoeffizient sie überlagert, zu klein. — Die B. von SO_2Cl_2 aus SO_2 u. Cl_2 in Glasgefäßen im Licht der Quarzlampe wurde bei $T = 291$ u. bei $T = 372$ bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Sie verläuft, insbesondere bei der höheren Temp., ziemlich glatt nach zweiter Ordnung; die Konstanten sind bei $T = 372$ gangfrei. Bei der Lichtreaktion wird nicht nur SO_2Cl_2 gebildet, sondern es entstehen daneben andere Stoffe, die zu einem Sinken der Geschwindigkeitskonstanten führen, wenn man zwischen die relativ kurzen Belichtungszeiten vielstündige Verdunklungszeiten einschleibt. Die anderen Reaktionsprodd. machen sich bei den Messungen des Zerfalles im Licht geltend; Konstanten lassen sich hierbei überhaupt nicht mehr erhalten. Temperaturerhöhung um 80° verringert die Bildungsgeschwindigkeit entsprechend einem Temperaturkoeffizienten von 0,88 für 10° . Die Bildungsgeschwindigkeit von SO_2Cl_2 im Licht ist von der gleichen Größenordnung wie die durch Kohle im Dunkeln hervorgerufene, einerlei, ob Uviollicht oder Quarzlicht verwendet wird. B. von *Sulfurylbromid*, SO_2Br_2 , aus Schwefeldioxyd und Bromdampf im Licht von Nernststiften oder im Dunkeln zwischen 106 und 202° in Glasgefäßen ohne Katalysator konnte nicht beobachtet werden. Wohl aber entstand *Carbonylbromid*, COBr_2 , aus Kohlenoxyd und Bromdampf, wobei anscheinend sehr schnell Gleichgewichte erreicht wurden, die einer sehr weitgehenden Dissoziation des Carbonylbromids entsprachen. Die Gleichgewichtskonstanten in mm Hg waren bei 73° $3,1 \cdot 10^3$ und bei 181° $1,6 \cdot 10^4$, woraus sich eine Bildungswärme Q_v von rund 3000 cal. berechnet. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 329—42. 1/7. [29/1.] Physikchem. Abt. d. chem. Univ.-Lab.)

BUGGE.

Adolf Koenig, *Über die elektrische Aktivierung des Stickstoffs*. Vf. erörtert die Frage nach der Reaktionsfähigkeit des gewöhnlichen *Stickstoffs*, das Wesen der Aktivierung, die elektrische Aktivierung bei Stoßionisation, das Auftreten von Stickstoffatomen als Zwischenprodd. in Flammen u. elektrischen Entladungen und die Erscheinungen des Nachleuchtens (STRUTTS „aktiven Stickstoff“). Die Angaben von STRUTT über die Entstehung einer aktiven Modifikation des Stickstoffs konnten durch neue Verss. bestätigt werden. Stickstoff vermag bei niedrigem Druck nach Durchgang elektrischer Entladungen auch dann nachzuleuchten, wenn jede Rk. auf Sauerstoff oder Stickoxyde versagt. Ungünstig beeinflußt wird das Nachleuchten durch Spuren von Metaldampf oder -staub, die den Stickstoff durch Bildung von Nitriden und durch katalytische Wrkg. entaktivieren und auch von vornherein nur eine geringere Aktivierung bei der Entladung zulassen. Spuren von O, die das Metall oxydieren, können diese schädliche Wrkg. zum Teil beseitigen. Mit Hilfe eines hochgespannten Gleichstromglimmbogens gelingt die Aktivierung des Stickstoffs ebenso gut wie mit Kondensatorfunken. Aktiver Stickstoff aus dem Gleichstrombogen reagiert mit Äthylen, Acetylen, Pentan, Stickoxyd, Metallen, dagegen nicht mit Methan, Wasserdampf, Sauerstoff u. Ozon. Bei Ggw. von *Äthylen* und *Acetylen* tritt an die Stelle des gelben Nachleuchtens eine violette Lumineszenz, die im Spektroskop Cyanbanden erkennen läßt, während im Gasmischung Blausäure nachweisbar ist. Bei Verwendung von reinem *n-Pentan*

verschwindet zwar das Nachleuchten; aber das Cyanleuchten tritt nicht auf, die Unters. eines durch Kühlung der Gase vor der Pumpe erhaltenen Kondensats zeigte die Ggw. von Amylen an, und außerdem war NH_3 nachweisbar. Stickoxyd gibt mit aktivem N Stickstofftrioxyd, N_2O_3 .

Reiner Sauerstoff zeigt nach Durchgang elektrischer Entladungen bei niedrigem Gasdruck schwaches Nachleuchten. Das nachleuchtende Gas, das „aktiven Sauerstoff“ enthält, bildet mit aktivem Stickstoff Stickoxyd. Bei Atmosphärendruck findet die Rk. nur innerhalb der Entladungsbahn statt. Die Existenz einer aktiven Modifikation des Wasserstoffs außerhalb der Entladungsbahn konnte durch Rk. mit nachleuchtendem N nicht nachgewiesen werden; offenbar geht die bei der Entladung unzweifelhaft erzeugte Aktivität des Wasserstoffs viel rascher zurück als die des Sauerstoffs oder gar die des Stickstoffs. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 267 bis 286. 1/6. 1915. [22/8. 1914.] BUGE.

A. Smits und S. C. Bokhorst, Über die Dampfdrucklinien im System Phosphor. Nach JOLIBOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 382; C. 1910. II. 1024) besitzt der violette P bei 460° einen Umwandlungspunkt. Zur Prüfung hiervon haben Vff. versucht, ob sich in der Nähe dieses Punktes die metastabilen Teile der beiden Dampfdruckkurve realisieren lassen. Das ist nicht der Fall. Vielmehr ergab sich, daß man je nach der Temp., bei der der violette P hergestellt war, verschiedene Dampfdruckkurven erhielt. Dies rührt von einem Gehalt des violetten an weißem P her. Zur Herst. des Gleichgewichts genügt nicht die Umwandlung des weißen in den violetten P; denn auch der letztere besteht noch aus zwei Modifikationen innerhalb einer und derselben Phase; auch zwischen diesen beiden Modifikationen muß erst Gleichgewicht eingetreten sein. Der früher gefundene Knick der Dampfdruckkurve bei etwa 460° erklärt sich nun dadurch, daß gerade in der Nähe dieser Temp. die Einstellung des Gleichgewichts sich mit hinreichender Geschwindigkeit vollzieht, um die stabile Dampfdruckkurve zu liefern. Der dreifache Punkt violetter P, fl. P, P-Dampf wird zu $589,5^\circ$ bei 43,1 Atmosphären gefunden. Nach der Theorie der Allotropie sollte man dem aus zwei verschiedenen Modifikationen im inneren Gleichgewicht bestehenden violetten P im Vakuum relativ mehr von der leichten flüchtigen Substanz entziehen können. Das ist in der Tat der Fall; denn der Dampfdruck des violetten P läßt sich vorübergehend auf diese Weise stark herabsetzen. Nach ihren Erfahrungen halten Vff. den violetten P für die stabile Form von P, den weißen für die metastabile. Dabei stellt jeder von beiden ein inneres Gleichgewicht zweier Komponenten dar. Den roten P erklären sie für eine metastabile Form, die nicht im inneren Gleichgewicht ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 17. 962—73. 27/2. 1915. [24/12. 1914.] Amsterdam. Auorg.-Chem. Univ.-Lab. Sep. v. d. Vff.) BYK.

A. Smits und S. C. Bokhorst, Weitere das System Phosphor betreffende Einzelheiten. (Vgl. vorst. Ref.) Berechnet man aus der Dampfdruckkurve des festen violetten P das Prod. $T \ln p$ (T Temp., p Dampfdruck), so liegen dessen Werte auf einer geraden Linie mit Ausnahme derjenigen, die sich auf die tiefsten Temp. beziehen; hier hat sich nämlich das innere Gleichgewicht noch nicht hergestellt. Hiernach ist die Verdampfungswärme von der Temp. unabhängig, und man kann die Dampfdrucke durch Integration der CLAUDIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung berechnen; die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte ist recht gut. Die molekulare Verdampfungswärme hat den hohen Wert von 25839 cal.; da die Verdampfungswärme des flüssigen P 9962 ist, so folgt für die Schmelzwärme des violetten P 15877 cal. Die Verdampfungswärme des violetten P ist zum größeren Teil auf die chemische Umwandlung der einen inneren

Komponente in die andere zurückzuführen, da das Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen im Dampf ein ganz anderes ist wie in der festen Phase. Für den kritischen Druck des fl. violetten P berechnen Vf. 83,56 Atmosphären. Die Berechnung der VAN DER WAALSSchen Konstante b liefert als Anzahl der Atome im Phosphormolekül 4,26, d. h. zeigt eine geringe Assoziation bezüglich der Moleküle P_4 . Der Wert der Konstante in einer von VAN DER WAALS gegebenen Dampfdruckformel deutet eine Verschiedenheit der Molekulargröße im fl. violetten P und seinem Dampfe an. (Koninkl. Akademie van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 17. 973—82. 27/2. 1915. [24/12. 1914.] Amsterdam. Anorg.-Chem. Lab. d. Univ. Sep. v. d. Vff.)

BYK.

Fritz Hoffmann, *Über die Bildungswärme der bei der Vergasung von Kohlenstoff sich bildenden Verbindungen*. Es wird vorgeschlagen, für die Bildungswärmen der bei der trockenen oder nassen Vergasung von Kohlenstoff sich bildenden Verbb. an Stelle der bisher gebrauchten, nicht immer gut übereinstimmenden u. zuweilen nicht aus denselben Grundwerten abgeleiteten Zahlen solche Werte zu benutzen, die sich unter Anwendung der heute als wahrscheinlich am richtigsten zu betrachtenden experimentellen Grundzahlen aus allgemein gültigen physikalischen Gesetzen ableiten lassen. In 4 Zahlentafeln werden die entsprechenden Zahlenwerte zur Benutzung für theoretische und praktische Berechnungen auf feuerungstechnischem Gebiete zusammengestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 322—24. 20/7. [28/5.] Berndorf N.-Ö.)

JUNG.

Wilfrid Gustav Polack, *Das anodische Verhalten von alkalischen Borat- und Perboratlösungen*. Nach einer kritischen Besprechung der bisher ausgeführten Arbeiten über die elektrolytische Herst. der *Perborate* beschreibt der Vf. eigene Verss. mit Lsgg. von alkal. borsäuren Salzen verschiedener Zus. als Anodenflüssigkeit in geeigneten elektrolytischen Zellen. Temp. u. Stromdichte wurden vielfach variiert; als Anode diente u. a. ein von innen gekühlter Hohlkörper. Bei allen Verss., auch bei denen mit gekühlter Anode, trat keine oder höchstens spurenweise B. von Perboraten ein, solange verd., schwach alkalische Lsgg. (wie sie industriell für Bleichzwecke Verwendung finden könnten) benutzt wurden. Auch viel konzentriertere Lsgg. ergaben nur ganz geringe Perboratausbeute. Zwischen der B. von Perborat einerseits und dessen Wiederzerlegung andererseits stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Zerlegung ist auf H_2O_2 zurückzuführen, das bei der Hydrolyse entsteht, als Depolarisator wirkt und unter eigenem Zerfall das Anodenpotential herabsetzt. Messungen der wirklichen Potentiale, die an der Anode in bestimmten Fällen auftreten, sowie der Potentiale bei Zusatz von H_2O_2 zum Elektrolyten, führten zu Ergebnissen, die in gutem Einklang mit GRUBES Theorie der Überspannung an einer Platinanode und mit dem bekannten elektrochemischen Verhalten von H_2O_2 stehen. Schließlich wurde das Verf. zur Herst. von Perboraten nach POUZENC (Franz. Patent 411 [1910]) nachgeprüft; in keinem Fall konnten mit einem ähnlichen App., wie dem dort beschriebenen, auch nur Spuren von Perborat erhalten werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 253—67. 1/6. 1915. [25/5. 1914.] Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab.)

BUGGE.

Geoffrey Martin, *Darstellung von Siliciumchloriden*. Antwort auf die Ausführungen von KIPPING (S. 386). (Chem. News 111. 208. 30/4.)

JUNG.

L. M. Dennis und B. J. Lemon, *Die Elektrolyse von Lösungen von seltenen Erden*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 186—93. 16/2. 1915. [12/12. 1914.] — C. 1915. I. 1281.)

PFLÜCKE.

J. Arvid Hedvall, *Über die Reaktion zwischen Zinndioxyd und Kobaltoxydul bei höheren Temperaturen.* Die Temp. der beiden Erhitzungsreihen sind dieselben wie früher (vgl. S. 221) und die Bezeichnungen der verschiedenen Glühprodd. sind auch nicht verändert worden. Als Flußmittel wurde wieder Kaliumchlorid angewandt. — Aus den Analysen geht hervor, daß aus den verschiedensten Ausgangsmassen als Reaktionsprod. eine chemische Verb. Co_2SnO_4 gebildet wird. Das *Kobaltoorthostannat* wird leicht von SS. angegriffen (konz. H_2SO_4 löst aber selbst in der Wärme sehr langsam), von Alkalien aber viel schwerer. Es ist nicht gelungen, die Verb. in größeren Krystallen darzustellen. Die Krystalle sind nicht doppelbrechend; D.¹⁸, in Bzl. bestimmt, 6,30. Die reine Verb. ist dunkelgrünblau. Wenn sie mit Weiß verd. wird, kommt mehr u. mehr das Blaue zum Vorschein. Das auf solche Weise hergestellte technische Prod., welches früher in der Farbentechnik als *Coeruleum* oder *Bleu céleste* oder *Coelin* eine Rolle spielte, ist mit großen Mengen freier Zinnsäure u. Kieselsäure gemischt. Die Anwesenheit der letzteren erzeugt durch die B. von Co_2SiO_4 einen blauen Farbenton. Der färbende Bestandteil jenes Farbstoffs, der nach WAGNERS Chemischer Technologie als CoSnO_3 , also als *Kobaltmetastannat*, aufgefaßt wurde, ist also das *Kobaltoorthostannat*.

Kobaltmetastannat und seine Umwandlung bei höheren Temperaturen. Nach derselben Methode wie BERZELIUS, durch Fällung von K_2SnO_3 mit Kobaltnitratlösung, hat der Verfasser das Stannat von Kobalt als eine rotweiße amorphe Fällung erhalten, deren Farbe während des Trocknens durch Fleischrot — Rubinrot bis Schwarz geht. Die Substanz ist nach kurzem Rotglühen grün und wird, noch stärker erhitzt, grünblau. Unter dem Mikroskop erscheint die stark geglühte Substanz als kleine grüne Krystalle von demselben Aussehen wie die Orthostannatkrystalle, mit einer sehr großen Menge von freiem SnO_2 beigemischt. Diese Substanz wurde mit heißem W. gut gewaschen und analysiert. Das bei niedrigeren Temp. beständige Metastannat, Co_2SnO_3 , geht also bei starker Erhitzung in Orthostannat über. Die hellgrünblaue Farbe rührt von den großen Mengen von freiem, weißem SnO_2 , her. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 18. 7 Seiten. [14/10. 1914.] Uppsala. Chem. Lab.) BLOCH.

W. Heike und A. Leroux, *Das Erstarrungsbild der Silber-Arsen-Legierungen.* Die Vf. haben die Unterss. von K. FRIEDRICH und A. LEROUX (Metallurgie 3. 193; C. 1906. II. 414) vervollständigt und die früheren Ergebnisse nachgeprüft. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle, einer Kurve und durch Metallogramme wiedergegeben. Eine chemische Verb. von Ag und As besteht nicht. In einem Falle wurde an der Oberfläche eines Metallkönigs Haarsilber erhalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 119—26. 18/6. [14/4.] Metallogr. Inst. d. Kgl. Bergakad. Freiberg i. Sa.) JUNG.

George Shannon Forbes und Edward Payson Bartlett, *Das Stanni-Stannopotential.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2035; C. 1915. I. 600.) Berichtigung. Die EMK. ist bei 25° nicht 0,560, sondern 0,564 Volt. Die Formel für das Stanni-Stannopotential wird hiernach korrigiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1201. Mai.) BYK.

Wilhelm Prandtl, *Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. IV. Verbindungen, welche Vanadinsäure und Wolframsäure enthalten.* (Experimentell bearbeitet von Hans Hecht.) (Forts. von PRANDTL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 692; C. 1915. I. 1364.) Die *Vanadinwolframate* sind nach ihrer B., Zus. u. ihren Eigenschaften, wie dies früher schon FRIEDHEIM angenommen hat, als Verbb. von Vanadaten mit Wolframat aufzufassen. Auf Grund der Anschauungen von

PRANDTL (l. c.) über die Zus. u. Konstitution der Vanadate u. Wolframate lassen sich jedoch die Formeln der *Vanadatwolframate* einfacher und übersichtlicher gestalten. Vff. untersuchten zunächst die *Einw. von Essigsäure auf die Lsg. von Wolframsäure in Kali-, Natronlauge, resp. Ammoniak* und fanden in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur, daß bei alkal. Rk. *Monovanadate*, Me_3^1VO_4 (farblos), bei neutraler Rk. *Trivanadate*, $\text{Me}_3^1\text{V}_3\text{O}_9$ (farblos), bei schwach saurer Rk. *Hexavanadate*, $\text{Me}_4^1\text{V}_6\text{O}_{17}$ (gelbrot), bei stark saurer Rk. *saure Hexavanadate*, $\text{Me}_3^1\text{HV}_6\text{O}_{17}$ u. $\text{Me}_2^1\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$ (gelbrot bis braunrot), entstehen. Vanadatwolframate wurden nicht aus alkal., aber aus neutralen u. sauren Lsgg. erhalten.

1. *Verbindungen von Trivanadat mit saurem Monowolframat*: Natriumsalz $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_9 \cdot 18\text{NaHWO}_4 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (bezw. $\text{NaVO}_3 \cdot 6\text{NaHWO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (farblos) aus neutralen oder schwach alkal. Lsgg. — 2. *Verbindungen von Hexavanadat mit saurem Monowolframat*, $\text{Me}_4^1\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{Me}^1\text{HWO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (oder $5\text{Me}_2^1\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): Natriumsalz $\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{NaHWO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (gelbrot) aus ganz schwach sauren Lsgg. (an Stelle des von FRIEDHEIM und LÖWY dargestellten Salzes mit $35\text{H}_2\text{O}$). — Kaliumsalz $\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{KHO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (gelbrot). — 3. *Verbindungen von Hexavanadat mit Triwolframat*, $\text{Me}_4^1\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{Me}_2^1\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (oder $2\text{Me}_2^1\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{11} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (gelbrote Tafeln oder Nadeln) aus essigsaurer Lsg. (bereits von FRIEDHEIM und LÖWY dargestellt); das von ROSENHEIM beschriebene Salz $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{WO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ hat nach Vff. die Formel $(\text{NH}_4)_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Kaliumsalz $\text{K}_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{K}_2\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{11} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (orangefarben; nach ROSENHEIM mit $20\text{H}_2\text{O}$). — Natriumsalz $\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 4\text{Na}_2\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{11} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (lebhaft gelb bis orange; nach ROSENHEIM mit $38\text{H}_2\text{O}$). — Bariumsalz $\text{Ba}_2\text{V}_4\text{O}_{17} \cdot 4\text{BaH}_2\text{W}_3\text{O}_{11} \cdot 30$ oder $35\text{H}_2\text{O}$ nach ROSENHEIM, sowie FRIEDHEIM u. LÖWY. — *Verbindungen von Hexavanadat mit Hexawolframat*, $\text{Me}_2^1\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 2\text{Me}_3^1\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. In der Literatur wurden folgende Salze (dunkelrote oder granatrote Oktaeder) beschrieben: $4(\text{NH}_4)_3\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 2(\text{NH}_4)_3\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{K}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 2\text{K}_3\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot 2\text{Na}_3\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$; $4\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{BaH}_2\text{V}_6\text{O}_{17} \cdot \text{Ba}_3(\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21})_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 198—212. 29/6. [20/4.] München. Chem. Lab. d. bayr. Akad. d. Wissenschaften.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

J. D'Ans und A. Kneip, *Über organische Persäuren*. Die Verss. von D'ANS und FREY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1851; C. 1912. II. 418) zur Darst. der *Perameisensäure* werden fortgeführt. Das Prinzip der Darst. ist immer dasselbe. Zu reiner Ameisensäure und etwas Schwefelsäure als Katalysator wird 100% ig. Hydroperoxyd zugesetzt, das Gemisch eine Weile stehen gelassen, bis sich die Umsetzung bis nahe an den Gleichgewichtszustand vollzogen hat, und dann die Persäure im Vakuum überdestilliert. Entsprechend den bei den Verss. über die B. von Peressigsäure (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 145; C. 1914. I. 958) erhaltenen Ergebnissen werden auch die Verss. zur Gewinnung der Perameisensäure mit großen Schwefelsäuremengen angesetzt. Ferner hat sich ein Überschuß an H_2O_2 als günstig erwiesen. Bei der Dest. eines Gemisches von 20 g Ameisensäure 25 g H_2O_2 und 6,5 g H_2SO_4 , das 2 Stdn. gestanden hat, wird eine erste Fraktion von 10,6 g mit 89,9% Perameisensäure und 2,6% H_2O_2 erhalten. Die Persäure läßt sich durch Ausschleudern nicht weiter reinigen, da der F. des Gemisches zu tief liegt, und die Persäure schnell zersetzt wird. Die 90%ig. Perameisensäure ist eine farblose Fl., mit W., A., Ä. mischbar, in Chlf., Bzl. und anderen Lösungs-

mitteln zll. und leichter flüchtig als Ameisensäure. Ihre Haltbarkeit ist gering. Bei dem Zerfall der Persäure entsteht Wasserstoffsperoxyd, sowie CO_2 u. Sauerstoff. Höchst wahrscheinlich verläuft die spontane Zers. nach dem Schema: $\text{HCO} \cdot \text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, so daß der ganze Vorgang nur in einer Umlagerung der Persäure in die isomere Kohlensäure besteht. Dabei wird viel Wärme frei. Perameisensäure ist eine sehr stark endotherme Verb. Die hohe Endothermität der Perameisensäure äußert sich besonders darin, daß gewisse feste Stoffe den Zerfall bis zur Explosion beschleunigen können. Verschiedene Stoffe verhalten sich ganz verschieden; es kann kein direkter Zusammenhang zwischen ihrer Natur und ihrer katalytischen Wirksamkeit gefunden werden. Die Vf. geben eine Zusammenstellung der untersuchten Stoffe, auf die hier verwiesen werden muß. Erwähnt sei nur, daß z. B. Graphit, Silicium, Eisen ohne Wrkg. sind, während Magnesiumpulver, Nickelpulver etc. Zers. hervorrufen, Quecksilber, Thalliumpulver, kolloidales Ag u. Natriumperoxyd leicht Verpuffen bewirken, u. Zinkstaub, PbO , Mennige u. Natriumazid heftige Explosion veranlassen. Zu berücksichtigen ist, daß die Erscheinungen von den Versuchsbedingungen, wie Temp., Reinheit der Persäure, sehr abhängig sind. Diese Empfindlichkeit der Perameisensäure gegen feste Stoffe nötigt zur größten Vorsicht beim Experimentieren.

Konzentrierte Lsgg. von *Peressigsäure* werden zweckmäßig durch Wechselwrkg. von Essigsäureanhydrid mit reinem H_2O_2 erhalten. Man gewinnt so Lsgg., die an 50% Persäure neben Essigsäure und Spuren H_2O_2 enthalten. Werden die von D'ANS und FREY angegebenen Versuchsbedingungen nicht genau eingehalten, so entstehen leicht größere Mengen von Diacetylperoxyd. Die Vf. geben eine gegen die frühere etwas abgeänderte Darstellungsvorschrift der Peressigsäure. Die nach dem neuen Verf. dargestellten 50%ig. Lsgg. der Persäure sind sehr haltbar. Feste Körper rufen in den Peressigsäurelsgg., vorausgesetzt, daß sie mit der Persäure nicht in anderer Weise reagieren, nur unbedeutende katalytische Zerss. hervor, wie dies fast alle gegen Persäuren indifferenten Stoffe tun. Die Peressigsäure läßt sich vorteilhaft als Oxydationsmittel organischer Verbb. verwenden; sie kann in beliebiger Verdünnung und in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie W., A., Ä., Bzl. etc., benutzt werden; sie ist gut haltbar und wird in wss. Lsg. nur langsam hydrolysiert; es kann daher auch bei höherer Temp. gearbeitet werden. Die Oxydation von Aldehyden zu entsprechenden SS. verläuft in vielen Fällen quantitativ nicht nur in bezug auf den angewandten Aldehyd, sondern auch in bezug auf die Persäure. Formaldehyd, Önanthol, Benzaldehyd, Anisaldehyd o-Rhodanbenzaldehyd geben die entsprechende S.; dagegen liefert der p-Oxybenzaldehyd Hydrochinon, bezw. Chinhydrin und Chinon neben Ameisensäure. — Primäre Amine werden durch Peressigsäure in der Kälte zu Nitrosokörpern oxydiert. Arbeitet man in sehr konz. Lsg. ohne Kühlung, so entsteht auch die Nitroverb. Durch Variieren der Persäuremengen kann man auch die B. von Azoxy- u. Azokörpern begünstigen. Auffallend sind bei den Oxydationen mit Peressigsäure die verhältnismäßig großen Mengen von Azoxyverbb. Es wird die Oxydation von Anilin, p-Toluidin, m-Nitranilin, p-Nitranilin und Anthranilsäure beschrieben. — Azoverbb. werden sehr leicht in etwa 50° warmem Eg. mit etwa 50%ig. Peressigsäure bei Verwendung einer die berechnete etwas übersteigenden Menge zu den entsprechenden Azoxykörpern oxydiert. Thiopyrin läßt sich durch Peressigsäure in wss. Lsg. zu einem Thiopyrintrioxyd oxydieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1136—46. 10/7. [10/6.])

SCHMIDT.

P. B. Davis und Harry C. Jones, *Die Viscositäten der binären Gemische der assoziierten Flüssigkeiten Wasser, Ameisensäure und Essigsäure*. Nach JONES und MURRAY (BOLTZMANN-Festschrift 105; C. 1914. I. 1389) setzen Eisessig und W. sowie Eisessig und Ameisensäure ihre Assoziation in binären Gemischen gegen-

seitig stark herab. Hingegen lassen W. und Ameisensäure ihr Mol.-Gew. gegenseitig nahezu ungeändert. Da nach theoretischer Vorstellung eine Neuprüfung der molekularen Oberfläche die Viscosität vermehrt, so erwarten Vf. eine Vergrößerung der Viscosität der Gemische, in dem Maße wie das Mol.-Gew. durch Mischung sinkt. In der Tat ergaben die beiden ersten binären Systeme Maxima der Viscosität, während für das dritte die Viscosität als Funktion der Konzentration linear verläuft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1194—98. Mai. [16/3.] JOHNS HOPKINS Univ.)

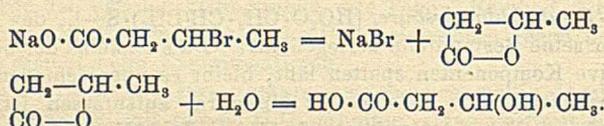
BYK.

J. M. Lovén und Hjalmar Johansson, *Einige schwefelhaltige β -Substitutions-derivate der Buttersäure*. Die Alkalisalze der β -Chlor- oder β -Brombuttersäure geben mit Kaliumxanthogenat die β -Xanthogenatbuttersäure. Durch Umsetzung des K-Salzes dieser S. mit NH_3 erhält man das K-Salz der β -Mercaptobuttersäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{SH})\cdot\text{CH}_3$. Letztere liefert bei der Oxydation mit Luft in alkal. Lsg. in Ggw. von Eisensalz ein Gemisch der beiden möglichen optisch inaktiven Formen der β -Bisulfidbuttersäure, $[\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{S}-]_2$, das sich mit Hilfe der Ba-Salze in seine Bestandteile zerlegen läßt. Da sich keins der beiden Bisulfide in optisch aktive Komponenten spalten läßt, bleibt es unentschieden, welches von ihnen als Racemform, und welches als Mesoform aufzufassen ist. Verss., aus β -chlorbuttersaurem Na und Natriumsulfid die β -Sulfidbuttersäure, $[\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)-]_2\text{S}$, darzustellen, führen lediglich zu zurückgebildeter Crotonsäure. Ein günstigeres Resultat wird durch Einw. von alkoh. Kaliumsulfid auf die Ester der β -Chlor- oder β -Brombuttersäure u. Verseifung des entstandenen schwefelhaltigen Esters erzielt. Auch hier entstehen zwei stereoisomere SS., von denen die eine durch ihr schwer l. Ba-Salz abgeschieden wird, die andere, deren Ba-Salz ll. ist, sich als Ca-Salz isolieren läßt. Über die Konfiguration dieser SS. läßt sich nichts angeben, da die Spaltungsverss. kein positives Resultat liefern.

β -Chlorbuttersäure. Man sättigt eine Lsg. von Crotonsäure in Salzsäure mit Chlorwasserstoffsäure, erhitzt im Rohr auf 80° u. wiederholt diese Operationen. Öl, Kp._{16} 108° . — *Äthylester*. Kp._{15} $65-65,5^\circ$. — *β -Brombuttersäure*. Aus Crotonsäure mittels HBr. Kp._{13} $117,5-118,5^\circ$. — Neutralisiert man die β -Chlor- oder β -Brombuttersäure mit einer ca. 35° warmen, wss. Sodalslg. und gibt Kaliumxanthogenat hinzu, so erhält man die rohe β -Xanthogenatbuttersäure. Aus dieser entsteht durch Lösen in konz. K_2CO_3 -Lsg. und Behandeln mit konz. NH_3 die β -Mercaptobuttersäure. Übersättigt man die rohe Mercaptosäure nach Zusatz von einigen Tropfen FeCl_3 -Lsg. mit NH_3 und setzt die Lsg. einige Tage der Einw. der Luft aus, so erhält man ein Gemisch der β -Bisulfidbuttersäuren. Dieses neutralisiert man mit Barytwasser und läßt die Lsg. bei Zimmertemp. abdunsten, wobei sich das Ba-Salz der *I*- β -Bisulfidbuttersäure ausscheidet. Aus der Mutterlauge des Ba-Salzes erhält man durch Fällen mit verd. HCl und Umkrystallisieren die *II*- β -Bisulfidbuttersäure. — *I*- β -Bisulfidbuttersäure. Blätter aus W., F. 117° ; wl. in W. (ca. 1 : 300), ll. in A., Aceton. — $\text{K}_2\cdot\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln, zerfließt an feuchter Luft. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Tafeln oder abgestumpfte Pyramiden; l. in W. bei Zimmertemp. ca. 5 : 100; verwittert an trockener Luft. — *II*- β -Bisulfidbuttersäure. Schuppen aus Aceton + W., F. $117-119^\circ$. — $\text{K}_2\cdot\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$. Nadeln; ist zerfließlich. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$. Weiße, kugelige Aggregate. — *I*- β -Sulfidbuttersäure. Man setzt β -Chlorbuttersäureäthylester mit alkoh. Kaliumsulfid um oder erwärmt β -Brombuttersäureäthylester mit alkoh. Kaliumhydrat auf dem Wasserbade, verseift den erhaltenen Ester mit alkoh. KOH, neutralisiert nach Zugabe von W. und Verjagen des A. mit HCl , fügt Chlorbarium hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, wobei sich das Ba-Salz der S. niederschlägt. Prismen, F. $84-85^\circ$; l. in etwa dem doppelten Gewicht W. bei Zimmer-

temp. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$. Körniger Nd. — *II- β -Sulfidibuttersäure*. Aus der Mutterlauge des Ba-Salzes der I-Säure durch Regenerierung der S., entsprechende Reinigung und Fällung mit CaCl_2 . Lanzettförmige Krystalle aus CCl_4 , F. 62–64°, sl. in W. — *I- β -Sulfo-dibuttersäure*, $[\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{SO}_2$. Aus dem Na-Salz der I- β -Sulfidibuttersäure mittels KMnO_4 . Tafeln aus W., F. 169,5–171°; wl. in k. W. — *Saures K-Salz*, $\text{K} \cdot \text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_6\text{S}$. Blättrige Krusten; sl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1254–62. 24/7. [16/6.] Lund. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Hjalmar Johansson, *Über β -Butyrolacton*. Der Vf. hat die Umwandlungen der β -brombuttersauren Salze in wss. Lsg. untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die Bromabspaltung aus dem Na-Salz in neutraler Lsg. eine Rk. erster Ordnung ist, und daß die Bromionkonzentration sehr viel schneller als die Acidität zunimmt. Dieser Reaktionsverlauf ist am einfachsten durch das Auftreten eines β -Lactons als erste Stufe bei dem Übergang der β -halogensubstituierten S. in die Oxysäure zu erklären:



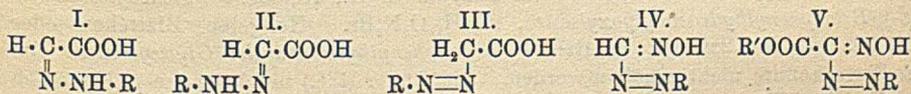
Im vorliegenden Falle hat sich in der Tat ein Prod. isolieren lassen, das nach den Analysen und den bis jetzt untersuchten chemischen Eigenschaften, sowie mit Rücksicht auf die B. aus β -Brombuttersäure als β -Butyrolacton aufzufassen ist. — *β -Butyrolacton*. Man neutralisiert β -Brombuttersäure mit Sodalsg., hält die Lsg. auf 40–45°, kühlt etwa jede halbe Stunde auf Zimmertemp. ab und schüttelt mit Ä. aus. Leichtflüssiges Liquidum von acetonähnlichem Geruch, Kp._{20} 72–74°; ll. in W. Orientierende Messungen über die Hydrolyisierungsgeschwindigkeit in reiner und in alkal. Wasserlsg. bei 25° haben ergeben, daß der Geschwindigkeitskoeffizient bei der wss. Verseifung einen schwachen, aber ausgeprägten Gang aufweist, indem er allmählich kleiner wird; dies erscheint merkwürdig, da man wegen Autokatalyse das entgegengesetzte Verhalten erwarten sollte. Offenbar sind Parallel- oder Folgereaktionen höherer Ordnung (z. B. Addition der neugebildeten Oxysäure an unverändertes Lacton) mit im Spiel. Die alkal. Verseifung des β -Lactons scheint eine Rk. zweiter Ordnung zu sein, deren Geschwindigkeit von der Natur des anwesenden Kations unabhängig ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1262–66. 24/7. [28/6.] Lund. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Joh. Pinnow, *Verteilungskoeffizient und Extraktionsgeschwindigkeit einiger organischer Säuren*. Es werden die Verteilungskoeffizienten zwischen W. und Ä. für Essigsäure bei 15°, für Bernsteinsäure bei 15, 20 und 25,5°, für Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und Oxalsäure bei 15° und 25,5–27,5° im letzten Fall auch bei Ggw. von H_2SO_4 bestimmt. Ferner wird die Extraktionsgeschwindigkeit der genannten SS. aus wss. Lsg. unter Wechsel des Volumens durch Ä., eventuell auch bei Ggw. von H_2SO_4 , in PARTHEIL-ROSEschen App. ermittelt. Die Extraktion folgt im wesentlichen der Formel für monomolekulare Rkk., ist innerhalb gewisser Grenzen dem extrahierten Vol. umgekehrt proportional und in erster Annäherung umgekehrt proportional auch dem Verteilungskoeffizienten für 27°. Dividiert man den Verteilungskoeffizienten der genannten SS. für 27° durch 0,04, so erhält man die Zeit in Minuten, die für praktisch vollständige Extraktion (nämlich zu 99%) aus 30 ccm Lsg. im PARTHEIL-ROSEschen App. genügt. Oxalsäurelsgg. sind mit H_2SO_4 bis $\frac{1}{6}$ molar zu versetzen; ein geringer H_2SO_4 -Zusatz empfiehlt sich auch für die anderen SS. Bei der Extraktion der Essigsäure ist für möglichste Ver-

dünnung des extrahierten Äthers zu sorgen und seine Überhitzung zu vermeiden.
(Ztschr. f. anal. Ch. 54. 321—45. 23/6.)

JUNG.

M. Busch, Friedr. Achterfeldt und Rud. Seufert, *Isomere Hydrazone der Glyoxylsäure*. Während bei dem Phenylhydrazon der o-Nitrophenylglyoxylsäure zum ersten Male zwei Isomere aufgefunden worden sind, wurde das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure immer nur in einer Form erhalten. Nur beim o-Bromphenylhydrazon (Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 121; C. 1907. I. 1035) konnten zwei Formen isoliert werden. Im Anschluß an diese Beobachtung haben die Vff. versucht, die günstigsten Bedingungen für die B. der einen oder der anderen Hydraxonform festzustellen und eventuell die Konfiguration solcher Isomeren zu bestimmen. Es zeigt sich, daß bei der Darst. aus Dichloressigsäure und Arylhydrazin bei Gew. von Alkalicarbonat oder Bicarbonat vorzugsweise die als α -Form bezeichnete in Bzl. wl. Form, bei Ggw. von freiem Alkali dagegen die in Bzl. ll. β -Form entsteht. Substitution im Kern des Phenylhydrazins übt nur in o-Stellung einen merkbaren Einfluß aus, und zwar derart, daß die α -Form mehr oder weniger zurücktritt. Wirken beide der β -Form günstigen Momente zusammen, so entsteht diese allein oder doch vorwiegend. Für die Natur der vorliegenden Isomerie ist Dimorphie ausgeschlossen. Es kann nur Stereoisomerie im Sinne der Formeln I. und II. oder Desmotropie im Sinne der Formeln II. und III. vorliegen. Die vorliegende Unters. ergab folgendes. Die Isomerie bleibt auch bei den Salzen, Estern und Benzoylverb. erhalten. Alle Verb., die keine auxochrome Gruppe im Phenylhydrazinkern enthalten, sind farblos bis schwachgelb u. zeigen keine Unterschiede zwischen beiden Isomeren. Die SS. sind ziemlich stabil. Die β -Form wird durch SS., die α -Form nur unter besonders günstigen Bedingungen durch Alkali isomerisiert. Die Ester lagern sich im Schmelzfluß wechselseitig ineinander um. Durch Essigsäureanhydrid entstehen aus beiden Formen die Acetylverb. der α -Form. Zinkstaub in Eg. greift keines der beiden Isomeren an. Salpetrige S. reagiert mit beiden Formen der SS. unter B. des gleichen Azoformaldoxims (IV.) oder garnicht; bei den Estern greift salpetrige S. nur die α -Formen an, wobei Azoformaldoximcarbonsäureester (V.) resultieren. Dialkylhydrazone, $R_2N:N:CH\cdot COOH$, aus asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen und Dichloressigsäure konnten nur in einer Form gewonnen werden. Die β -Formen der SS. sind stärker sauer als die Isomeren. Die elektrische Leitfähigkeit des α -Glyoxylsäurephenylhydrazons übertrifft z. B. die der β -Verb. um das $2\frac{1}{2}$ -fache. Aus den angeführten Tatsachen läßt sich schließen, daß in den isomeren Glyoxylsäurehydrazonen Stereoisomere vorliegen, und daß die α -Formen der Konfiguration I., die β -Formen der Konfiguration II. entsprechen. Unaufgeklärt bleibt noch das verschiedene Verhalten der Isomeren gegen salpetrige S., das weiter studiert werden soll.



Experimentelles. *Dichloressigsäure* liefert mit Phenylhydrazin zwei stereoisomere Phenylhydrazone der *Glyoxylsäure*. Bei Ggw. von Alkalicarbonat oder der berechneten Menge Alkalihydroxyd entsteht die schon bekannte (l. c.) α -Form, bei ständiger Ggw. von überschüssigem Alkali daneben die β -Form. — α -Glyoxylsäurephenylhydrazon (I.) (l. c.). Krystalle aus A., F. unscharf gegen 138° ; bei 142 bis 143° lebhaftes Zers., ll. in sd. A., Eg., l. in Ä., swl. in Bzl. und Chlf., $K = 1,34\cdot 10^{-4}$. Die sauren Alkalisalze sind swl. in k. W. und werden erst durch stark überschüssige Mineralsäure zerlegt. — $NH_4C_2H_7O_2N_2$. Gelbliche Blättchen oder

Prismen, die an der Luft verwittern u. NH_3 verlieren. F. gegen 175° unter Zers. — $\text{NaC}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$. Farblose Blättchen, ll. in W. und A. Sintert gegen 250° unter Dunkelfärbung. Bei 300° noch nicht geschm. — β -Glyoxylsäurephenylhydrazon, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (II.). Gelbliche Nadeln aus A. Sintert gegen 125° und zers. sich dann, F. 128 — 129° unter Zers. beim Eintauchen in das h. Bad, zll. in Bzl. In den meisten Lösungsmitteln etwas leichter l. als das α -Isomere. Lagert sich in methylalkoh. H_2SO_4 zum größten Teil in die α -Form um. $K = 3,31 \cdot 10^{-4}$. — $\text{NaC}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$. Schwach gelbliche Blättchen, sll. in W. Sintert gegen 230° , F. ca. 273° unter Zers. — *asymm. m-Xylylhydrazon der Glyoxylsäure*. α -Form [I. R = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2,4}$]. Hellgelbe Blättchen, F. 125 — 126° unter Zers., ll. in A., Eg., zwl. in Ä., swl. in Bzl. und Chlf. — β -Form, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ [II. R = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2,4}$]. Gelbe Nadelchen aus A. oder Bzl., F. 110° unter Zers. beim Eintauchen in das h. Bad, zll. in Bzl. und Chlf. Lagert sich im methylalkoh. H_2SO_4 teilweise in die α -Form um. — *vic. m-Xylylhydrazon der Glyoxylsäure*. α -Form, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ [I. R = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2,6}$]. Schwach gelbliche, würfelähnliche Krystalle, F. 142 — 144° unter Zers. — β -Form, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ [II. R = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2,6}$]. Schwefelgelbe, flache Nadelchen, F. 115 — 117° unter Zers. Löslichkeit beider Formen wie bei vorstehender Verb. — *ps-Cumylhydrazon der Glyoxylsäure*. Aus ps-Cumylhydrazin u. Dichloressigsäure. — α -Form, [I. R = $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3^{2,4,5}$]. Gelbliche Blättchen aus A. und Bzl., F. 144 — 145° . — β -Form, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ [II. R = $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3^{2,4,5}$]. Grüngelbliche Nadeln mit Bzl. oder A., F. 127° unter Zers., zwl. in sd. Bzl., ll. in h. A., Eg. und Chlf. — *o-Anisylhydrazon der Glyoxylsäure*. β -Form (l. c.). Die α -Form konnte nicht erhalten werden. — *o-Chlorphenylhydrazon der Glyoxylsäure*. α -Form, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Gelbliche Nadeln, F. 153 — 154° unter Zers., swl. in Bzl. und Chlf, ll. in sd. A. — β -Form (l. c.). F. 142 — 143° unter Zers., l. in 50 Tln. sd. Bzl. — *o-Bromphenylhydrazon der Glyoxylsäure*. α -Form (l. c.). Entsteht neben der β -Form bei Ggw. von Pottasche. F. 160° . Lagert sich in alkoh. KOH in die β -Form um. — β -Form (l. c.). Entsteht bei Ggw. von Kalilauge als einziges Prod., F. 147 — 149° . Lagert sich in methylalkoh. Schwefelsäure langsam in den Ester der α -Form um. — *o-Bromphenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters*. α -Form. Nadelchen aus verd. A., derbe Kryställchen aus Bzl. + PAe, F. 139° , ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer PAe. — *m-Bromphenylhydrazon der Glyoxylsäure*. Aus Dichloressigsäure und m-Bromphenylhydrazin. α -Form. Gelbe Blättchen aus verd. A., F. unscharf 136 — 139° , swl. in Bzl. — β -Form. Hellgelbe Nadelchen, F. 122° , l. in w. Bzl. — *p-Bromphenylhydrazon der Glyoxylsäure*. α -Form. Hellgelbe Nadeln. Bräunt sich gegen 130° , F. 137° unter Zers. — β -Form. Hellgelbe Blättchen aus Bzl., F. 121° unter Zers. beim Eintauchen in das h. Bad.

Benzoylverb. der α -p-Bromphenylhydrazonglyoxylsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br} = \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Mit Benzoylchlorid in wss. Pyridin. Hellgelbe Blättchen aus verd. A., F. 175 — 176° , wl. in Bzl., ll. in A., Ä., Eg. — *Benzoylverb. der β -p-Bromphenylhydrazonglyoxylsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$. Hellgelbe Blättchen oder Nadelchen, F. 123° , zll. in Bzl. — *o-Jodphenylhydrazon der Glyoxylsäure*. Die α -Form konnte nicht erhalten werden. Die früher (l. c.) beschriebene β -Form ließ sich nicht umlagern. — *p-Jodphenylhydrazon der Glyoxylsäure*. α -Form, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$. Orangegelbe Nadelchen aus verd. A., F. 155° unter Zers., swl. in Bzl., ll. in Aceton, zll. in h. A., zwl. in Ä. — β -Form. Strohhelbe Nadelchen aus Bzl., F. ca. 135° unter Zers., l. in sd. Bzl. und Ä., ll. in h. A. — *Methylphenylhydrazon der Glyoxylsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Aus Dichloressigsäure und Methylphenylhydrazin. Konnte nur in einer Form erhalten werden, die wahrscheinlich die β -Form ist. Farblose Blätter aus A. oder Ä. + PAe. Nadeln aus Bzl., F. 165 — 167° unter Zers., l. in sd. A., Bzl., Ä., Chlf. und h. W., ll. in Aceton, wl. in PAe. — *Äthylphenylhydrazon der Glyoxylsäure*. Analog mit Äthylphenyl-

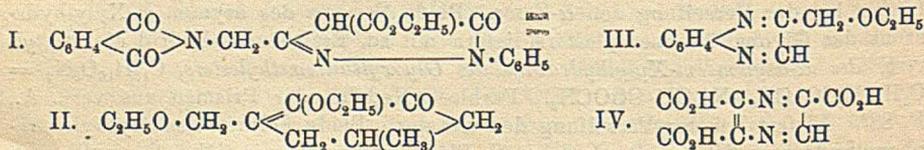
hydrazin. Konnte nur in der einen schon bekannten Form erhalten werden. — *Semicarbazon der Glyoxylsäure*, $C_3H_5O_2N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOH$. Aus Dichloressigsäure und Semicarbazid. Konnte nur in einer Form erhalten werden. Farblose Blättchen aus W., F. 202—203°. — *Brenztraubensäurephenylhydrazon*. Aus α -Dibrompropionsäure und Phenylhydrazin. Konnte nur in der einen schon bekannten Form erhalten werden.

α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOCH_3$. Aus α -Glyoxylsäurephenylhydrazon und Methylalkoh. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. Farblose Nadeln oder Blättchen aus A., Nadeln aus Bzl., F. 136 bis 137°, ll. in w. A. und Bzl., sl. in Ä. und Eg. Lagert sich bei 145—150° teilweise in die β -Form um. — *β -Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters*. Aus dem Ag-Salz der β -Phenylhydrazonglyoxylsäure mit Methyljodid oder aus der S. mit Dimethylsulfat u. Soda. — *asymm. m-Xylylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters*. *α -Form*, $C_8H_9 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOCH_3$. Aus der β -asymm. m-Xylylhydrazonglyoxylsäure mit Methylalkoh. Schwefelsäure unter gleichzeitiger Umlagerung. Farblose bis schwach gelbliche Nadeln aus Bzl. oder A., F. 142—143°, l. in sd. Bzl., ll. in h. A., swl. in sd. PAe. — *β -Form*. Aus der β -Hydrazonsäure mit Dimethylsulfat und Sodaslg. Nadeln aus A. Rhomboederähnliche Krystalle aus PAe., F. 69°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Bei 150—160° lagern sich beide Formen teilweise ineinander um, ebenso beim Stehen mit Methylalkoh. H_2SO_4 . — *ps-Cumylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters*. *α -Form*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Aus der β -Hydrazonsäure mit Methylalkoh. Schwefelsäure. Hellgelbe Nadeln, F. 175°, ll. in Chlf. und Aceton, zll. in sd. A. und Ä., zwl. in h. Bzl., swl. in h. PAe. Lagert sich bei 175° größtenteils in die β -Form um. — *β -Form*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Aus der β -Hydrazonsäure mit Dimethylsulfat. Gelbrötliche, derbe Krystalle aus PAe. Nadeln oder Säulen aus A., F. 86°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *p-Bromphenylhydrazone des Glyoxylsäuremethylesters*. *α -Form*, $C_6H_4BrO_2N_2$. Aus der α -Hydrazonsäure mit Dimethylsulfat. Nadeln aus A. oder Bzl., F. 191—192°. Entsteht auch aus beiden Formen der Hydrazonsäure beim Stehen mit Methylalkoh. Schwefelsäure. — *β -Form*. Aus der β -Hydrazonsäure mit Dimethylsulfat. Blättchen aus verd. A., F. 102°. — *Methylphenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters*, $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)(C_6H_5)N \cdot N : CH \cdot COOCH_3$. Konnte nur in einer Form erhalten werden. Gelbliche Platten oder Säulen aus A., F. 61—62°, ll. in A., Ä., Bzl.

Das α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters oder der freien S. liefert beim Stehen mit sehr konz. alkoh. Salzsäure anscheinend das *Benzolazoacetylphenylhydrazon des Glyoxylsäureäthylesters*, $C_{18}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot COOC_2H_5$. Orangefarbene Krystalle aus absol. A., F. 154°, wl. in A., ll. in Bzl. und Chlf. Liefert beim Verseifen mit verd. Kalilauge das *Benzolazoacetylphenylhydrazon der Glyoxylsäure*, $C_{16}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot N : NC_6H_5) \cdot N : CH \cdot COOH$. Orangefarbene Nadeln aus absol. A., F. 225° unter Zers. Beide Formen des Phenylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters liefern mit sd. Essigsäureanhydrid die *Acetylverb. des α -Phenylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters*, $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2) \cdot N : CH \cdot COOCH_3$. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 105°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer PAe., l. in sd. W. Liefert bei der Verseifung den α -Ester. Beide Formen des asymm. m-Xylylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters liefern mit sd. Essigsäureanhydrid die *Acetylverb. des α -asymm. m-Xylylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters*, $C_{13}H_{16}O_3N_2 = C_8H_9 \cdot N(CO \cdot CH_2) \cdot N : CH \cdot COOCH_3$. Farblose Nadeln oder Prismen aus verd. A., F. 88°. Liefert bei der Verseifung den α -Ester. Beide Formen des Glyoxylsäurephenylhydrazons liefern mit salpetriger S. *Phenylazoformaldoxim* (IV.). Das α -Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters liefert mit salpetriger S. *Benzolazoformaldoximcarbonsäuremethylester*, $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(OH)COOCH_3$. Rubin-

rote Krystalle aus verd. A., F. 136°, zll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer PAe. Konz. Salzsäure löst mit blauvioletter, allmählich verschwindender Farbe. Die α -Form des asymm. m-Xylylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters liefert mit salpetriger S. *asymm. m-Xylozazoformaldoximcarbonsäuremethylester*. Rubinrote Krystalldrusen aus A., F. 152°. Dunkelblau l. in konz. Salzsäure. Die entsprechende β -Form liefert diese Verb. nicht in isolierbarer Menge. Die α -Form des ps-Cumylhydrazons des Glyoxylsäuremethylesters liefert mit salpetriger S. *ps-Cumylazoformaldoximcarbonsäuremethylester*. Dunkelrote Spieße aus A. Erweicht über 165°, F. 170°. Die β -Form desselben Hydrazons wird von salpetriger S. nicht merklich angegriffen. Brenztraubensäurephenylhydrazon liefert mit salpetriger S. das schon bekannte *Phenylazacetaldoxim* vom F. 117—118°. — *Diphenylsemicarbazon des Glyoxylsäuremethylesters*, $C_{16}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot COOCH_3$. Aus dem Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters und Phenylcyanat bei 120°. Farblose Nadeln aus A., F. 159°, ll. in A. und Bzl., zwl. in Ä., wl. in PAe. Liefert mit verd. alkoh. Kalilauge das *Diphenylsemicarbazon der Glyoxylsäure*, $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot COOH$. Farblose Nadeln aus A., F. 191° unter Zers. — *Dichloracetanilid* liefert mit Phenylhydrazin bei Ggw. von Pyridin oder Pottasche in sd. A. *Formazywasserstoff*, $C_{13}H_{12}N_4 = CH(N \cdot NHC_6H_5)(N : NC_6H_5)$. Rote Nadeln aus A., F. 115—116°. Entsteht auch aus Phenylhydrazonglyoxylsäure mit Phenylhydrazin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 1—39. 8/7. Erlangen. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) POSNER.

John Bradshaw, Henry Stephen und Charles Weizmann, *Kondensation von Säurechloriden mit den Äthylestern der Cyanessigsäure, Malonsäure und Acetessigsäure*. Teil II. *Einige Versuche mit Phthaliminoacetessigsäureäthylester und γ -Äthoxyacetessigsäureäthylester*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 103. 1855; C. 1914. I. 342.) *Bisphthaliminoacetylmalonsäureäthylester*, $C_{27}H_{22}O_{10}N_2 = [C_6H_4 < (CO)_2 > N \cdot CH_2 \cdot CO]_2(CO_2C_2H_5)_2$, aus Phthaliminoacetylchlorid und Natriummalonester neben dem Phthaliminoacetessigester, weiße Nadeln aus Essigester, F. 176°, wl. in A., l. in Aceton; beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure entsteht *1-Phenyl-3-phthaliminomethyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureäthylester*, $C_{21}H_{17}O_5N_2$ (l.), gelbliches Pulver aus Eg., F. 215°, der auch aus Phthaliminoacetylmalonsäureester entsteht, u. *Phthaliminoacetylphenylhydrazid*, $C_{16}H_{13}O_3N_3 = C_6H_4 < (CO)_2 > N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 199°, das auch aus Phthaliminoacetylchlorid und Phenylhydrazin erhalten wird. — *1-Phenyl-3-phthaliminomethyl-5-pyrazolon*, $C_{18}H_{13}O_3N_3$, aus der Enol- oder Ketoform des Phthaliminoacetessigsäureäthylesters u. Phenylhydrazin, Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 192° (Zers.), liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH *1-Phenyl-3-phthalaminomethyl-5-pyrazolon*, $C_{18}H_{15}O_4N_3$, gelbes Krystallpulver aus verd. Essigsäure, F. 164° (Zers.), das auch aus der *1-Phenyl-3-phthalaminomethyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure*, gelbes Krystallpulver, F. 120°, beim Schm. entsteht. — α -Oximino- γ -phthaliminoacetone, $C_{11}H_8O_4N_2 = C_6H_4 < (CO)_2 > N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : NOH$, aus 10 g Phthaliminoacetylmalonester, 7 g KOH in 250 cem W. u. 2,8 g $NaNO_2$ beim Ansäuern nach 24-stdg. Stehen, Prismen aus Bzl., F. 156° (Zers.).



Äthylidenbis- γ -äthoxyacetessigsäureäthylester, $C_{18}H_{30}O_8 = CH_2 \cdot CH[CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5]_2$, aus 35 g γ -Äthoxyacetessigester und 4,5 g Acetaldehyd in Ggw.

von 2 g Diäthylamin in 5 Tagen, Nadeln aus Methylalkohol, F. 96°; liefert bei 20-stdg. Kochen mit verd. H_2SO_4 oder 12-stdg. Stehen einer mit HCl gesättigten Lsg. in Bzl. *1-Äthoxy-4-methyl-2-äthoxymethylcyclohexen-6-on*, $C_{12}H_{20}O_3$ (II.), Öl, Kp.₁₆ 157°, dessen *Semicarbazon*, $C_{13}H_{23}O_3N_3$, Tafeln aus Methylalkohol, F. 232° (Zers.), bildet. — γ -Äthoxy- α -methylacetessigsäureäthylester, $C_9H_{16}O_4 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus γ -Äthoxyacetessigester, Natriumäthylat in A. u. CH_3J , farblose, bald gelblich werdende Fl., Kp.₁₈ 115°. — γ -Äthoxy- α -äthylacetessigsäureäthylester, mittels C_2H_5J dargestellt, gelbliche Fl., Kp.₁₅ 124°. — γ -Äthoxy- α -propylacetessigsäureäthylester, $C_{11}H_{20}O_4$, farblose Fl., Kp.₁₈ 137°. — γ -Äthoxy- α -isopropylacetessigsäureäthylester, $C_{11}H_{20}O_4$, Kp.₁₈ 131°. — γ -Äthoxy- α -isobutylacetessigsäureäthylester, $C_{12}H_{22}O_4$, Kp.₁₀ 128°. — α -Äthoxybutan- β -on, aus γ -Äthoxy- α -methylacetessigester bei 2-stdg. Erhitzen mit 10%ig. wss. KOH oder 1-stdg. Erhitzen mit W. auf 210° in geringer Ausbeute, Öl, Kp. 146°; ebenso erhält man α -Äthoxy-pentan- β -on, Öl, Kp. 167°, aus γ -Äthoxy- α -äthylacetessigester; bei den höheren Homologen tritt hauptsächlich Säurespaltung ein. — Äthoxyacetamid, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, aus Äthoxyacetylchlorid und NH_3 in Ä., Nadeln aus Bzl., F. 80–82°. — 2 Äthoxymethylchinoxalin, $C_{11}H_{12}ON_2$ (III.), aus 13,2 g α -Oximino- γ -äthoxyacetone, 10,8 g o-Phenylendiamin und 12 g Eg. in 200 ccm W. beim Erwärmen, gelbliche Fl., Kp.₇₆₀ 237°, Kp.₁₈ 144°, mit W. mischbar; $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbes Krystallpulver, zers. sich bei 250°; Pikrat, gelbes Pulver aus Methylalkohol, F. 216°. — Pyrazin-2,5,6-tricarbonsäure, $C_7H_4O_6N_2$ (IV.), aus 5 g 2-Äthoxymethylchinoxalin in 500 ccm W., 35 ccm n. KOH und 32,5 g $KMnO_4$ in 1,5 l W. bei etwa 2-stdg. Erwärmen, Nadeln aus W., F. 191° (Zers.); $Cu_3 \cdot (C_7HO_6N)_2$, grünes Krystallpulver aus sehr verd. Methylalkohol. — Das bei der Reduktion von α -Oximino- γ -äthoxyacetone mit $SnCl_2$ in saurer Lsg. entstehende α -Amino- γ -äthoxyacetone konnte wegen der allzu geringen Beständigkeit nicht isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 803–13. Juni. [15/4.] Manchester. Univ.)

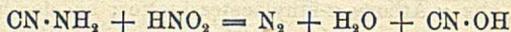
FRANZ.

Emil Alphonse Werner, *Die Konstitution der Harnstoffe*. Teil II. *Die Beziehung des Cyanamids zum Harnstoffe*. *Die Konstitution des Cyanamids und der Mechanismus seiner Polymerisation*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 105 923; C. 1914. II. 317.) Die von MORRELL und BURGEN (Journ. Chem. Soc. London 105. 576; C. 1914. I. 1743) festgestellte Beständigkeit des Cyanamids in neutraler Lsg. beruht wahrscheinlich auf einem Gleichgewicht zwischen einer sauren und einer basischen Form: $NH : C : NH \rightleftharpoons CN \cdot NH_2$. Diese Annahme ermöglicht zugleich eine Erklärung der Polymerisation des Cyanamids, die der der Cyansäure (Journ. Chem. Soc. London 103. 1017; C. 1913. II. 1133) verwandt ist. Wenn nämlich das durch Zusatz einer S. oder Base gestörte Gleichgewicht wiederhergestellt werden soll, entstehen je nach der Richtung der Reaktion die beiden Zwischenphasen $NH_2 \cdot C(\dots) : N \dots$ und $NH : C(\dots) \cdot NH \dots$, aus denen die tautomeren Formen (I, II) des Dicyandiamids hervorgehen. Letzteres ist aber ein völlig neutraler Stoff (CARO, GROSSMANN, Chem. Ztg. 33. 734; C. 1909. II. 593) und kann daher auch nicht

Endprod. bei dem Bestreben zur Herstellung des neutralen Gleichgewichts sein. Durch SS. wird es denn auch schnell in das stark basische Dicyandiamidin verwandelt; die Umwandlung in eine S., wahrscheinlich Amidodicyansäure, erfolgt dagegen viel langsamer, so daß Dicyandiamid in Ggw. von Alkali erhalten werden kann. Die Abnahme der Geschwindigkeit der Polymerisation des Cyanamids (MORRELL, BURGEN) wird durch die B. einer S. erklärt. Da die saure Natur des Cyanamids viel stärker ausgeprägt ist, als die basische, müßte eine schwache Base das Gleichgewicht der beiden Cyanamidformen viel mehr stören als eine entsprechend schwache

Base, was dadurch bestätigt wird, daß bei 100° $\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure in 5 Stdn. die Polymerisation nicht einmal halb so weit bringt wie $\frac{1}{7}$ -n. NH_3 in 1 Stde. Eine Verschiebung des Gleichgewichts durch Erhöhung der Temp. muß ebenfalls zur Polymerisation führen. Die zusammengesetztere Polymerisation oberhalb 200° zum stark basischen *Melamin* beruht auf der Dissoziation des Dicyandiamids zur Diiminform des Cyanamids, aus welcher die Zwischenform $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\dots):\text{N}\dots$ hervorgeht, von denen je drei zu Melamin zusammentreten. Geringe Mengen Melamin entstehen auch stets bei der Polymerisation von Cyanamid durch SS. , niemals in Ggw. von Basen.

In Ggw. von Essigsäure ist keine Rk. zwischen Cyanamid und HNO_2 zu beobachten, was nicht zu erwarten wäre, wenn Cyanamid nur in der Form $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ existierte. Wird NaNO_2 aber durch H_2SO_4 zers., so wird sofort etwa die Hälfte der durch die Gleichung:



verlangten Menge N entwickelt; hieran schließt sich eine langsame Entw. von CO_2 , die aus der Cyansäure stammt, während das übrige Cyanamid trotz der vorhandenen HNO_2 nur langsam weiter zers. wird, entsprechend der langsamen Umwandlung der Diiminform in die Aminform. In einer n. Cyanamidlg. besteht das Gleichgewicht nach Verss. mit HNO_2 bei 15° zu etwa 60% aus Diimin u. 40% Amin. — Das Verhältnis des Cyanamids zum *Harnstoff* kann nicht das eines Nitrils zum Amid sein, da Cyanamid selbst bei 3 stdg. Erhitzen mit W. auf 120 — 130° keinen Harnstoff gibt. Bei der von BAUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 1373) untersuchten B. von Harnstoff aus Cyanamid in Ggw. von HNO_2 entsteht Harnstoff nur so weit, wie sein Nitrat entstehen kann; durch rauchende HCl wird Cyanamid in feuchtem Äther innerhalb 24 Stunden nicht verändert. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt darin, daß Harnstoff, obwohl er beständiger als Cyanamid ist, aus diesem im allgemeinen nicht erhalten werden kann, weil er in der Isoform entsteht, die viel weniger beständig als Cyanamid ist. Die B. des Harnstoffnitrats erfolgt analog der B. der Isoharnstoffe aus Cyanamid und Alkoholen in Ggw. von HCl . — *Melaminpikrat*, gelbliche Fasern, zers. sich bei etwa 268° . — *Dicyandiamidpikrat*, dunkelgelbe Prismen, F. 265° . (Journ. Chem. Soc. London 107. 715—28. Juni. [13/4.] Dublin. Trinity College. Allgem. Chem. Lab.)

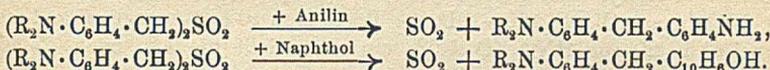
FRANZ.

Gustav Heller, *Bemerkung über die beste Darstellung des Phenolblaus*. Die Darst. von *Phenolblau* aus BINDSCHEDLERSchem Grün nach den Angaben von WIELAND (S. 322) ist wohl nicht ganz einwandfrei, da eine Einw. von k. NaOH auf das Phenolblau nicht ausgeschlossen erscheint. Beim Arbeiten nach der GNEHM-schen Methode konnte unter Anwendung von ganz reinen Reagenzien ein Phenolblau vom F. 167° erhalten werden (vgl. HELLER, LIEBIGS Ann. 392. 47; C. 1912. II. 1544). — *p-Aminodimethylanilin* wird durch Reduktion von salzsaurem Nitrosodimethylanilin in wss. Lsg. mit Zinkstaub bei 40° ohne Säurezusatz dargestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1288—89. 24/7. [7/7.] Leipzig. Lab. f. ang. Chem. u. Pharm.)

SCHMIDT.

A. Binz, O. Limpach und W. Janssen, *Über Sulfone aus Rongalit*. 9. Mitteilung zur Kenntnis der Sulfoxyilverbindungen. (8. Mitteilung. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2350; C. 1910. II. 1203.) Das von BINZ u. ISAAC (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3381; C. 1908. II. 1807) durch Mischen von Rongalit (formaldehydsulfoxylsaures Na), -salzsaurem Dimethylanilin u. Formaldehyd in wss. Lsg. erhaltene Tetramethyldiaminobenzylphenylsulfon enthält die Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ zwei-

mal; es liegt demnach ein *Tetramethyldiaminodibenzylsulfon* vor. Bei Anwendung von Anilin an Stelle des Dimethylanilins entsteht nach primärem Eingriff in die Aminogruppen bei Ggw. von überschüssiger HCl infolge einer Art Benzidinumlagerung das *p₂-Diaminodibenzylsulfon*. Die dargestellten Sulfone können als Abkömmlinge des hypothetischen Dioxydimethylensulfons, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, aufgefaßt werden. Das *Tetramethyl-p₂-diaminodibenzylsulfon* zeigt keine Reaktionsfähigkeit bezüglich Oxydation in Farbstoffbildung. Wird das Sulfon in der Siedehitze mit Aminen oder Phenolen behandelt, so treten unter SO_2 -Abspaltung die freiwerdenden $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$ unter B. von Diphenylmethanderivaten in die Amine und Phenole ein:



I. Darstellung der Sulfone. *p₂-Tetramethyldiaminodibenzylsulfon*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, Darst. durch Erwärmen von Rongalit, Formaldehyd, Dimethylanilin u. HCl in W., Nadeln vom F. 198° aus A. oder Aceton; sein *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, $2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$, gelbe Krystalle vom F. 170° aus A.; mit Dimethylsulfat in Chlf. erwärmt, gibt das Sulfon die *Verb.* $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OCH}_3$, glänzende Schuppen vom F. 259° aus A. — *p₂-Tetramethyldiaminodinitrodibenzylsulfon*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2$, durch Nitrierung des *p₂-Tetramethyldiaminodibenzylsulfons* erhalten, gelbbraune Nadeln vom F. 191° aus Eg.; durch Reduktion mittels Zinn u. HCl entsteht das entsprechende *Tetramethyltetraaminodibenzylsulfon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$, Nadeln vom F. 184° aus Alkohol. — *Monochlor-p₂-tetramethyldiaminodibenzylsulfon*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, durch Behandeln von Tetramethyldiaminodibenzylsulfon mit HCl und Perhydrol, glänzende Nadeln vom F. 162 bis 164° aus A. — *p₂-Tetraäthyldiaminodibenzylsulfon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, Darst. analog dem Tetramethylprod. mit Diäthylanilin, Blättchen vom F. 162 — 163° ; dasselbe gibt, mit konz. HCl und Perhydrol behandelt, *Dichlor-p₂-tetraäthyldiaminodibenzylsulfon*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Nadeln vom F. 97 — 98° aus A. — *p₂-Diaminodibenzylsulfon*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, Darst. aus Rongalit, Formaldehyd, konz. HCl und Anilin, ließ sich nicht krystallinisch erhalten und wurde identifiziert durch Überführung in das *p₂-Diacetyldiaminodibenzylsulfon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, Krystalle aus Eg. vom F. 281° . — *p₂-Diaminodi-o-tolylsulfon*, analoge Darst. wie oben mit o-Toluidin, ließ sich nicht umkrystallisieren; das *Diacetyl-p₂-diaminodi-o-tolylsulfon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, seidenglänzende Nadelchen aus Eg. vom F. 274° . — *p₂-Diaminodianisylsulfon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, gelbgrüne Prismen vom F. 184 bis 185° aus Bzl., in verd. S. ll.

II. Aufspaltung der Sulfone durch Verkochen mit Aminen und Phenolen. *Asymmetrisches Dimethyl-p₂-diaminodiphenylmethan*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, erhalten durch Erhitzen von Tetramethyldiaminodibenzylsulfon mit Anilin und Anilinchlorhydrat, Krystalle vom F. 90 — 91° aus A.; durch Erwärmen mit Benzaldehyd in Alkohol erhält man das *Benzylidendimethyldiaminodiphenylmethan*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$, schwachgelbe Nadeln vom F. 90° aus A. — *Asymm. Dimethyl-p₂-diaminophenyl-o-tolylmethan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$, analoge Darst. mit salzsaurem o-Toluidin, seidenglänzende Nadeln vom F. 93 — 94° aus A. — *Asymm. Diäthyl-p₂-diaminophenyl-o-tolylmethan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$, aus Tetraäthyldiaminodibenzylsulfon u. salzsaurem o-Toluidin, Prismen vom F. 59 — 60° aus A. — *Dimethyl-p-aminophenyl- α -oxynaphthylmethan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$, erhalten durch Erhitzen von Tetramethyldiaminodibenzylsulfon mit α -Naphthol in Cumol, Nadeln vom F. 149° aus Bzl. — *Dimethyl-p-aminophenyl- β -oxynaphthylmethan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$; F. 144 — 145° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1069 bis 1077. 26/6. [14/6.] Chem. Inst. d. Handelshochschule Berlin.) PFLÜCKE.

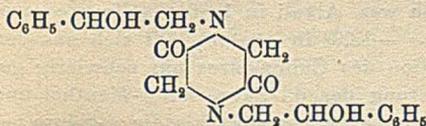
John Lionel Simonsen und Mudlagiri Nayak, *Die Nitrierung des 3-Acetyl-amino-2-methoxytoluols*. In der Absicht, die Konstitution der drei Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäuren (CAIN, SIMONSEN, Journ. Chem. Soc. London 105. 156. 1335; C. 1914. I. 877; II. 487) sicherzustellen, wurde 3-Acetylamino-2-methoxytoluol nitriert, wobei alle drei möglichen Monoderivate erhalten wurden, die 4-Nitroverb. allerdings in ungenügender Menge. Die Konstitution der Nitroaminomethoxytoluole wurde durch Überführung in die Diamine u. in die Nitromethoxytoluole ermittelt. Der Zweck der Unters. wurde aber vorläufig nicht erreicht, da die NH_2 -Gruppe der Nitroaminomethoxytoluole nicht durch $\text{HO}\cdot$ ersetzt werden konnte. — Experimentelles. *3-Acetylamino-2-methoxytoluol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus dem Amin und Acetylhydrid, Nadeln aus W., F. 100—101°. — Trägt man 10 g 3-Acetylamino-2-methoxytoluol bei 0° in 20 ccm HNO_3 (D. 1,52) ein und gießt die Lg. nach 15 Min. auf Eis, so erhält man ein durch Krystallisation der Acetylverb. u. der daraus gewonnenen Amine zu trennendes Gemisch der drei Isomeren. — *6-Nitro-3-amino-2-methoxytoluol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$, gelbliche, rhomboidische Krystalle aus Methylalkohol, F. 103°, ll. in vielen organischen Fll., ziemlich schwache Base; bei der Reduktion mit Sn u. HCl entsteht ein p-Diamin. — *6-Nitro-3-acetylamino-2-methoxytoluol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$, Nadeln aus sehr verd. A., F. 119—120°. — *6-Nitro-2-methoxytoluol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, aus diazotiertem 6-Nitro-3-amino-2-methoxytoluol beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 , Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 52—53°; als Nebenprod. entsteht etwas *6-Nitro-o-kresol*, Nadeln aus W., F. ca. 147°, das mit Methylsulfat und Alkali 6-Nitro-2-methoxytoluol gibt. — *5-Nitro-3-acetylamino-2-methoxytoluol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$, Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus A., zers. sich bei 127°, schm. wasserfrei bei 141—142°; bei der Hydrolyse mit konz. HCl entsteht *5-Nitro-3-amino-2-methoxytoluol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$, schwefelgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 113°, das durch Sn und HCl zu einem sehr unbeständigen m-Diamin reduziert wird. — *5-Nitro-2-methoxytoluol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, aus diazotiertem 5-Nitro-3-amino-2-methoxytoluol beim Kochen mit Zn-Staub oder aus 5-Nitro-o-kresol beim Methylieren, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 63°. — *4-Nitro-3-amino-2-methoxytoluol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$, orange Nadeln aus Methylalkohol, F. 72°, ll. in organischen Fll., etwas mit Dampf flüchtig, schwache Base. — *Acetylderivat*, sechsseitige Prismen aus W., F. 170—171°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 828—34. Juni. [26/4.] Madras. The Presidency College.) FRANZ.

Robert Meldrum, *Thymol: sein Schmelz- und Erstarrungspunkt*. Der Erstarrungspunkt von Thymol schwankt zwischen 48,2 und 49,2°. Die Schwankung ist abhängig von der Weite des Versuchsröhrchens u. der Absorption von Feuchtigkeit von Thymol. Der höhere Wert ist als der richtigere anzunehmen, da er sich mehr dem Schmelzpunkt anschließt. (Chem. News 111. 193—95. 23/4.) JUNG.

C. Mannich und E. Thiele, *Über Phenyl-1-äthanol-1-amin-2 und verwandte Verbindungen*. Die von GABRIEL und ESCHENBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1126) bei der Reduktion des Aminoacetophenons beobachtete Abspaltung der Aminogruppe als NH_3 läßt sich, wie Vff. gefunden haben, vermeiden, wenn man als Reduktionsmittel metallisches Pd u. H verwendet. Für die technische Ausführung der Reduktion erwies es sich als vorteilhaft, nicht kolloidale Palladiumslgg. zu benutzen, sondern das Metall auf Tierkohle niederzuschlagen. Die Herst. des Katalysators erfolgt in der Weise, daß man fein gepulverte, gereinigte Tierkohle in W. suspendiert, Palladiumchlorürlsg. hinzugibt und durch die Fl. etwa 20 Min. lang H hindurchleitet. Die palladiumhaltige Tierkohle wird sodann abgessaugt, ausgewaschen und getrocknet. — Das durch Einw. von Dichloressigester u. Cyanessigester auf Phenyläthanolamin entstehende Dichloracet-, bezw. Cyanacetylphenyläthanolamin ließ sich nach dem Verf. von PICTET u. GAMS nicht in das betreffende

Isochinolinderivat verwandeln. Monochloressigester reagiert im Gegensatz zum Dichlor- und Cyanessigester mit dem Phenyläthanolamin in der Weise, daß hier die Aminogruppe nicht mit der Carboxäthylgruppe, sondern mit dem Chloratom in Rk. tritt. Der sich offenbar zunächst bildende Phenyläthanolaminoessigester kondensiert sich sofort zu einem Diketopiperazin.

Experimenteller Teil. *Phenyläthanolamin*, $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus dem nach der Methode von MANNICH u. HAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1542) erhältlichem Gemisch von brom- und chlorwasserstoffsauerm ω -Aminoacetophenon und H in Ggw. von 2%ig. Palladiumtierkohle und Zers. des Chlorhydrats mittels Na-Äthylat, glänzende, weiße Nadeln aus A.-Ä. + PAe., F. ca. 40°, sll. in W., zieht unter Verlust des Glanzes begierig CO_2 aus der Luft an. Ziemlich beständig gegen SS. und Alkalien. Das krystallinische Carbonat ist in W. wl. $C_8H_{11}ON \cdot HCl$, derbe, weiße Krystalle aus sd. Aceton, sintert bei 136°, schm. bei 211°, sll. in W., ll. in A., unl. in Chlf.; die wss. Lsg. gibt mit ammoniakalischer Kupfersulfatlg. einen blauen, krystallinischen Nd. — *N-Benzoylphenyläthanolamin*, $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, erhalten nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN, F. 146°. — *O-Acetyl-N-benzoylphenyläthanolamin*, $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus dem Benzoat und Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat, Nadeln aus verd. A., F. 112–113°. — *N-Carbäthoxyphenyläthanolamin*, $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$, aus Phenyläthanolaminchlorhydrat, $NaHCO_3$ und Chlorkohlensäureester, weiße Schüppchen aus Essigester, F. 87–88°. — *Phenyläthanolharnstoff*, $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus Phenyläthanolaminchlorhydrat und Kaliumcyanat, Krystalle aus W., F. 95°, ll. in A. und Essigester, unl. in Ä. und Toluol. — *Dichloracetylphenyläthanolamin*, $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$, aus Phenyläthanolamin und Dichloressigester, Blättchen aus 33%ig. A., F. 91°, unl. in W., verd. SS. und Alkalien, l. in organischen Lösungsmitteln. —



Cyanacetylphenyläthanolamin, $C_{11}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$, aus Phenyläthanolamin u. Cyanessigester, weiße Nadelchen aus W., F. 111°, ll. in Essigester, Aceton, schwerer in Toluol,

unl. in Ä. — *N,N'-Bisphenyläthanol-diketopiperazin*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$ (nebensteh.), aus Phenyläthanolamin und Chloressigester, weiße Krystalle aus Essigester, F. 121°.

p-Methoxyphenyläthanolamin, $C_9H_{13}O_2N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus *p*-Methoxy- ω -aminoacetophenon und H in Ggw. von 2%ig. Palladiumtierkohle. $C_9H_{13}O_2N \cdot HCl$, Krystalle aus A., sintert bei 168°, zers. sich bei 202°, sll. in W. und A., unl. in Essigester, Chlf., Aceton, bildet mit Pikrinsäure und $PtCl_4$ gelbe Salze. — *N-Benzoyl-p-methoxyphenyläthanolamin*, $C_{16}H_{17}O_3N$, Nadeln aus Alkohol, F. 151–152°. — *O-Acetyl-N-benzoyl-p-methoxyphenyläthanolamin*, $C_{18}H_{19}O_4N$, Nadeln aus A., F. 139°. — *N-Carbäthoxy-p-methoxyphenyläthanolamin*, $C_{12}H_{17}O_4N$, Blättchen aus verd. A., F. 95°. — *p-Methoxyphenyläthanolharnstoff*, $C_{10}H_{14}O_3N$, Krystalle aus A., F. 122–123°.

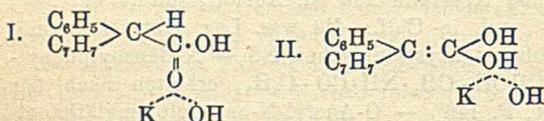
p-Oxy- ω -aminoacetophenonchlorhydrat, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$, durch Erhitzen der *p*-Methoxyverb. mit HJ, D. 1,70, am Rückflußkühler, F. 242°. — *p-Oxyphenyläthanolamin*, $C_9H_{11}O_2N$, Nadeln aus A., F. 157–158° unter Gelbfärbung, spaltet beim Kochen mit Natronlauge kein NH_3 ab. $C_9H_{11}O_2N \cdot HCl$, weißes Krystallpulver aus A. + Ä., F. 172° unter Zers., sll. in W., ll. in A., unl. in Aceton u. Essigester; die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung, mit Kaliumwismutjodid keine Alkaloidrk., mit Pikrinsäure, $AuCl_3$ und $PtCl_4$ keine wl. Salze, mit NH_3 und Sodalsg. keine Ndd. — *Dibenzoyl-p-oxyphenyläthanolamin*, $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblose Blättchen aus Eg., F. 215°. —

Acetyldibenzoyl-p-oxyphenyläthanolamin, $C_{24}H_{21}O_2N$, harte Krystallkörner aus A., sintern bei 155° , schmilzt oder schmelzen bei 170° . (Arch. der Pharm. 253. 181 bis 195. 3/6. [8/4.] Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Alex. Mc Kenzie und Sibyl Taite Widdows, *Die Racemisierung der Phenyl-p-tolylessigsäure*. Phenyl-p-tolylessigsäure ist ein weiteres Beispiel für die Racemisierung von aktiven SS., die am α -ständigen asymm. C ein H besitzen, durch Alkali. Die hierfür durch die Annahme des Gleichgewichts:



gegebene Erklärung ist aber unbefriedigend, um so mehr, als bisher ein solches Gleichgewicht noch in keinem Falle nachgewiesen werden konnte. Richtiger dürfte es sein, zuvor die B. einer Additionsverb. (I.) anzunehmen, welche dann umgelagert (II.)



wird. Dasselbe Schema kann auch auf die Ester übertragen werden, da diese bei unvollständiger Hydrolyse ebenfalls zum Teil racemisiert werden. Bisher kann man drei Arten von Racemisierung unterscheiden: Racemisierung durch Erhitzen, durch Katalyse und bei Substitutionen.

Experimentelles. *d,l*-Phenyl-p-tolylessigsäure, in Anlehnung an GYR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4321; C. 1909. I. 148) dargestellt, Krystalle aus verd. Eg., F. $115-116^\circ$, gibt bei der Krystallisation des Cinchonidinsalzes aus A. das *Cinchonidinsalz der d-Säure*, Nadeln aus A., F. $204-205^\circ$ (Zers.), $[\alpha]_D^{16} = -35^\circ$ ($c = 3,025$ in Chlf.). — *d*-Phenyl-p-tolylessigsäure, $C_{15}H_{14}O_2$, Nadeln aus verd. A., F. $83-84^\circ$ nach vorherigem Erweichen, sl. in A., Bzl., Chlf., Eg., $[\alpha]_D^{19,4} = +14,6^\circ$ ($c = 4,214$ in Aceton), wird bei 100° durch wss. Alkali in 1 Stde. teilweise racemisiert. — *l*-Phenyl-p-tolylessigsäure, $[\alpha]_D = -13,9^\circ$ in Aceton, läßt sich aus den Rückständen der *d*-Säure durch Krystallisation des Chininsalzes nur schwierig gewinnen. — Bei der fraktionierten Veresterung der *d,l*-Säure mit *l*-Menthol und H_2SO_4 bei 100° wird die *l*-Säure etwas schneller verestert als die *d*-Säure. — *d,l*-Phenyl-p-tolylessigsäure-*l*-menthylester, $C_{25}H_{32}O_2$, aus dem mittels $SOCl_2$ dargestellten Säurechlorid und *l*-Menthol in Bzl. in Ggw. von Pyridin, rechtwinklige Krystalle aus verd. A., F. $54-55^\circ$, $Kp_{12} 250^\circ$, $[\alpha]_D^{15,6} = -59,2^\circ$ ($c = 5,625$ in Aceton), partiell racemisch; bei fraktionierter Verseifung erhält man eine schwach links drehende Säure. — *d*-Phenyl-p-tolylessigsäure-*l*-menthylester, $C_{25}H_{32}O_2$, aus dem *d*-Säurechlorid, Nadeln aus verd. A., F. $53-54^\circ$, $[\alpha]_D^{14} = -53,0^\circ$ ($c = 5,746$ in Aceton); wird durch sd. alkoh. KOH nur langsam hydrolysiert unter B. des zum Teil racemisierten Esters u. der praktisch inaktiven S. — *l*-Phenyl-p-tolylessigsäure-*l*-menthylester, $C_{25}H_{32}O_2$, Krystalle aus verd. A., F. $57-58^\circ$, gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH die *d,l*-Säure.

d,l-Phenyl-p-tolylessigsäure-*l*-bornylester, $C_{25}H_{30}O_2$, aus dem Säurechlorid und *l*-Borneol in Bzl. u. Pyridin, Öl, $Kp_{13} 249^\circ$, ist frisch destilliert, hellblau, gibt bei fraktionierter Verseifung die *d,l*-Säure. — *d*-Phenyl-p-tolylessigsäure-*l*-menthylester, $C_{25}H_{30}O_2$, Öl, $Kp_{13} 240^\circ$, gibt beim Kochen mit alkoh. KOH *d,l*-Säure, bei 7-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. eine schwach rechtsdrehende S. — *d*-Phenyl-p-tolylessigsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_2$, mittels A. und HCl dargestellt, Nadeln aus verd. A., F. $39-40^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = +10,4^\circ$ ($c = 8,231$ in Aceton); sd. alkoh. KOH erzeugt *d,l*-Säure. — *d,l*-Phenyl-p-tolylacetophenon, $C_{21}H_{18}O = C_7H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus *d,l*- oder *d*-Phenyl-p-tolylacetylchlorid und Bzl. in CS_2 in Ggw. von $AlCl_3$ in 2 Tagen, sechsseitige Tafeln aus Bzl. + PAe., F. $159-160^\circ$. (Journ. Chem. Soc.

London 107. 702—15. Juni. [8/4.] St. Andrews. Univ. Dundee. Univ. College. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

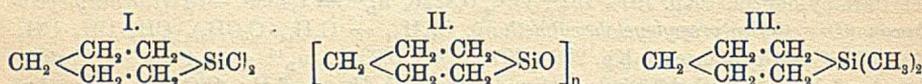
O. M. Halse, *Über einige höhere Homologen des Cyclohexans*. Vf. hat die früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 451; C. 1914. II. 23) beschriebenen höheren Benzolhomologen nach dem Verf. von WILLSTÄTTER in Eg. bei Ggw. von Platin-schwarz mit Wasserstoff hydriert. Die Werte der Brechungsindices liegen bei den hydrierten KW-stoffen bedeutend niedriger als bei den Benzolhomologen. Sie sinken durchschnittlich von 1,495 auf 1,460; entsprechend sinken die D.D. von 0,88 auf 0,83. Sämtliche hydrierten KW-stoffe sind farblose Fll. von schwach benzinartigem Geruch. Sie sind l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer in Eg.

Tertiärbutylcyclohexan (*Trimethylcyclohexylmethan*), $C_{10}H_{20} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_3$. Aus Tertiärbutylbenzol. Kp. 166—167°, D.¹⁶₄ 0,8305, $n_D^{16} = 1,45562$. — *Tertiär-amylicyclohexan* (*Dimethyläthylcyclohexylmethan*), $C_{11}H_{22} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. Aus Tertiärämylbenzol. Kp. 191—192°, D.¹⁶₄ 0,8226, $n_D^{16} = 1,4538$. — *Tertiärhexylcyclohexan* (*Dimethyl-n-propylcyclohexylmethan*), $C_{12}H_{24} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Tertiärhexylbenzol. Kp. 206—207°, D.¹⁶₄ 0,8372, $n_D^{16} = 1,4670$. — *Tertiärhexylcyclohexan* (*Methyläthylcyclohexylmethan*), $C_{12}H_{24} = C_6H_{11} \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Aus Tertiärhexylbenzol. Kp. 207—208°, D.¹⁶₄ 0,8310, $n_D^{16} = 1,4574$. — *Tertiärheptylcyclohexan* (*Triäthylcyclohexylmethan*), $C_{13}H_{26} = C_6H_{11} \cdot C(C_2H_5)_3$. Aus Tertiärheptylbenzol. Kp. 222—223°, D.¹⁶₄ 0,8388, $n_D^{16} = 1,4658$. — *Tertiärheptylcyclohexan* (*Dimethylisobutylcyclohexylmethan*), $C_{13}H_{26} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Aus Tertiärheptylbenzol, Kp. 220—221°, D.¹⁶₄ 0,8304, $n_D^{16} = 1,4580$. — *Tertiärheptylcyclohexan* (*Methyläthyl-n-propylcyclohexylmethan*), $C_{13}H_{26} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Tertiärheptylbenzol. Kp. 224—226°, D.¹⁶₄ 0,8406, $n_D^{16} = 1,4646$. — *Tertiäroctylcyclohexan* (*Dimethylisoamylcyclohexylmethan*), $C_{14}H_{28} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_5H_{11}$. Aus Tertiäroctylbenzol. Kp.₃₀ 134—135°, D.¹⁹₄ 0,8512, $n_D^{23} = 1,4685$. — *Tertiäroctylcyclohexan* (*Methyl-di-n-propylcyclohexylmethan*), $C_{14}H_{28} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Tertiäroctylbenzol. Kp.₁₃ 115—116°, D.¹⁹₄ 0,8483, $n_D^{19} = 1,4717$. — *Tertiäroctylcyclohexan* (*Diäthyl-n-propylcyclohexylmethan*), $C_{14}H_{28} = C_6H_{11} \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Tertiäroctylbenzol. Kp.₁₃ 114—116°, D.¹⁹₄ 0,8547, $n_D^{23} = 1,4754$. — *Tertiärnonylcyclohexan* (*Methyläthylisoamylcyclohexylmethan*), $C_{15}H_{30} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})$. Aus Tertiärnonylbenzol. Kp.₁₀ 120—121°, D.¹⁹₄ 0,8717, $n_D^{23} = 1,4871$. — *Tertiärnonylcyclohexan* (*Äthyl-di-n-propylcyclohexylmethan*), $C_{15}H_{30} = C_6H_{11} \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. Aus Tertiärnonylbenzol. Kp.₁₃ 129—130°, D.¹⁹₄ 0,8376, $n_D^{23} = 1,4598$. — *Tertiärdecylcyclohexan* (*Methyläthylisobutylcyclohexylmethan*), $C_{16}H_{32} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)C_4H_9$. Aus Tertiärdecylbenzol. Kp.₁₁ 133—135°, D.¹⁹₄ 0,8396, $n_D^{23} = 1,4622$. — *Tertiärdecylcyclohexan* (*Tripropylcyclohexylmethan*), $C_{16}H_{32} = C_6H_{11} \cdot C(C_3H_7)_3$. Aus Tertiärdecylbenzol. Kp.₁₁ 133—135°, D.¹⁹₄ 0,8382, $n_D^{23} = 1,4606$. — *Tertiärundecylcyclohexan* (*Di-n-propylisobutylcyclohexylmethan*), $C_{17}H_{34} = C_6H_{11} \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot C_4H_9$. Aus Tertiärundecylbenzol. Kp.₁₀ 148—150°, D.¹⁹₄ 0,8441, $n_D^{23} = 1,4658$. — *Tertiärdodecylcyclohexan* (*Methyläthylisoamylcyclohexylmethan*), $C_{18}H_{36} = C_6H_{11} \cdot C(CH_3)(C_5H_{11})_2$. Aus Tertiärdodecylbenzol. Kp.₁₂ 156—158°, D.^{20,5}₄ 0,8440, $n_D^{20} = 1,4666$. — *Tertiärtridecylcyclohexan* (*Äthyläthylisoamylcyclohexylmethan*), $C_{19}H_{38} = C_6H_{11} \cdot C(C_2H_5)(C_5H_{11})_2$. Aus Tertiärtridecylbenzol. Kp.₁₀ 162—164°, D.^{20,5}₄ 0,8681, $n_D^{20} = 1,4789$. — *Tertiärtetradecylcyclohexan* (*n-Propyläthylisoamylcyclohexylmethan*), $C_{20}H_{40} = C_6H_{11} \cdot C(C_3H_7)(C_5H_{11})_2$. Aus Tertiärtetradecylbenzol. Kp.₁₇ 190—192°, D.^{20,5}₄ 0,8421, $n_D^{20} = 1,4646$. — *Tertiärpentadecylcyclohexan* (*Isobutyläthylisoamylcyclohexylmethan*), $C_{21}H_{42} = C_6H_{11} \cdot C(C_4H_9)(C_5H_{11})_2$. Aus Tertiärpentadecylbenzol. Kp.₆ 162—163°, D.^{20,5}₄ 0,8797, $n_D^{20} = 1,4905$. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 40—48. 8/7. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Robert Meldrum, *Menthol: sein Schmelzpunkt und sein Erstarrungspunkt*. Menthol erstarrt unterhalb seines normalen Erstarrungspunktes wegen seines kolloidalen Zustandes, welcher der Krystallisation vorausgeht. Der E. schwankt, da auch der kolloidale Zustand veränderlich ist. F. ist konstant 42°, hingegen schwankt der E. um 3,3° bei Anwendung guter Methoden. (Chem. News 111. 229—31. 14/5.)

JUNG.

Artur Bygdén, *Über einige heterocyclische Organosiliciumverbindungen*. Um heterocyclische Verbb. zu gewinnen, die einen nur aus Silicium- und Kohlenstoffatomen bestehenden Ring enthalten, hat der Vf. durch eine Synthese, bei der eine offene fünfgliedrige Kohlenstoffkette mittels eines Siliciumatoms zu einem sechsgliedrigen Ringsystem zusammengeknüpft wird, das *Cyclopentamethylensiliciumdichlorid* (I.) dargestellt. Die Hydrolyse dieser Verb. führt zu einem wahrscheinlich polymeren Kondensationsprod., dem *Cyclopentamethylensilicon* (II.). Beim Ersatz der beiden am Si gebundenen Chloratome durch Methylgruppen wird das *Dimethylcyclopentamethylensilican* (III.) erhalten.



Cyclopentamethylensiliciumdichlorid (I.). Man setzt 1,5-Dibrompentan mit Mg in fast völlig entwässertem Ä. in Ggw. von etwas J zunächst unter Kühlung und schließlich unter Erwärmen auf dem Wasserbade um (vgl. HILPERT, GRÜTTNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 177; C. 1914. I. 751) und läßt auf die mit absol. A. verd. GRIGNARDSche Lsg. Siliciumtetrachlorid einwirken. Stechend riechende Fl., Kp₇₆₄ 169,5—170,5° (korr.); D₄²⁰ 1,1560; n_D^{20,2} = 1,46700; n_D^{20,2} = 1,46973; n_B^{20,2} = 1,47634; n_γ^{20,2} = 1,48191; verbrennt mit leuchtender, grünesäumter Flamme unter Abscheidung von Siliciumdioxid. — *Cyclopentamethylensilicon* (II.). Bei der Einw. von W. auf das Chlorid. Gelbbraune M. — *Dimethylcyclopentamethylensilican* (III.). Aus dem Chlorid und Methylmagnesiumbromid in Ä. Leicht entzündliche Fl. von schwach campherartigem Geruch; Kp_{752,9} 133—134° (korr.); D₄²⁰ 0,8039; n_D^{20,1} = 1,43684; n_D²⁰ = 1,43940; n_B^{20,1} = 1,44575; n_γ^{20,1} = 1,45100. — Bei der Umsetzung von Diäthylsiliciumdichlorid mit der aus 1,5-Dibrompentan erhaltenen GRIGNARDSchen Lsg. entsteht ein Prod., aus dem sich das erwartete Diäthylcyclopentamethylensilican nicht in reinem Zustand isolieren läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1236—42. 24/7. [28/6.] Experimentalfaltet bei Stockholm.) SCHMIDT.

W. Tschelinzew und **B. Tronow**, *Magnesiumderivate des Piperidins, des Tetrahydrochinolins und des Hydroacridins nebst einer Theorie, welche die relative Fähigkeit dieser Verbindungen, Komplexe zu bilden, erklärt* (vergl. S. 470). Vff. untersuchten das Verhalten der Mg-Verbindungen des Piperidins, Tetrahydrochinolins und des Acridins gegen Wasser und deren Tendenz zur Bildung von Komplexverb. Die Darstellung und die thermische Untersuchung der Mg-Verbb. erfolgte unter den l. c. beschriebenen Bedingungen. Die Vers. wurden in Bzl. ausgeführt. Lösungswärme des Piperidins in Bzl. —0,34 Cal.; des Tetrahydrochinolins —0,17 Cal.; des Hydroacridins —1,63 Cal. Einwirkungswärme der Verb. auf das Gemisch MgJ₂ + Mg(OH)₂ mit W.: für Piperidin 5,98 Cal., für Tetrahydrochinolin +0,05 Cal., für Hydroacridin 0 Cal. Piperidin und Tetrahydrochinolin bilden mit Organomagnesiumverb. Komplexverb. unter größerer Wärmeentw.; Hydroacridin ist nicht befähigt, derartige Komplexe zu bilden, verhält sich also in dieser Beziehung wie die Pyrrolabkömmlinge. — Verhalten der Mg-Derivate des Piperidins usw. gegen W. Versuche mit Piperidin. Die Mg-Verb. bildet ein weißes Pulver; wird durch W. rasch zers.

$C_8H_{10}NMgJ$					W.	$t_n - t_o$ + ($\Delta t - st$)	q	Versuch Q g-Mol.	
Mg	C_8H_7J	C_8H_8	$C_8H_{11}N$	H_2O				cal.	Cal.
0,6130	4,30	22	2,17	25	822	1,171	+40,5	922,1	36,60
0,6018	4,24	24	2,13	25	827	1,059	-20,0	895,9	36,22
								im Mittel 36,41.	

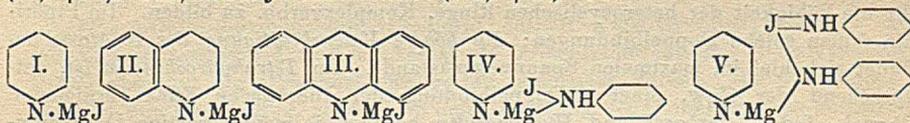
Versuche mit Tetrahydrochinolin. Die Mg-Verb. bildet einen orange gefärbten Nd.; wird durch W. noch schneller zers., als das Piperidinderivat.

$C_9H_{10}NMgJ$					W.	$t_n - t_o$ + ($\Delta t - st$)	q	Versuch Q g-Mol.	
Mg	C_9H_7J	C_9H_8	$C_9H_{11}N$	H_2O				cal.	Cal.
0,6040	4,25	22	3,32	25	822	1,294	+2,5	1061,5	42,76
0,6073	4,28	23	3,34	25	825	1,272	+3,2	1045,8	41,90
								im Mittel 42,33.	

Versuche mit Hydroacridin:

$C_{13}H_{10}NMgJ$					W.	$t_n - t_o$ + ($\Delta t - st$)	q	Versuch Q g-Mol.	
Mg	C_9H_7J	C_8H_8	$C_{13}H_{11}N$	H_2O				cal.	Cal.
0,3485	2,54	20	2,53	25	830	0,848	+5,0	698,6	48,77
0,3489	2,54	18	2,55	25	823	0,855	+5,1	699,1	48,75
								im Mittel 48,76.	

Bildungswärme der Piperidinverb. (I.) +32,7 Cal.; der Tetrahydrochinolinverb. (II.) +26,8 Cal.; der Hydroacridinverb. (III.) +20,3 Cal.



Tendenz des Piperidins, Tetrahydrochinolins und Dihydroacridins zur Komplexbildung mit Organomagnesiumverb. Vff. untersuchten das Verhalten der drei Verb. gegenüber den Mg-Verb. I., II. und III. Die in der Calorimeterkammer hergestellten Mg-Derivate wurden mit Piperidin, Tetrahydrochinolin usw. behandelt; die entwickelten thermischen Effekte wurden gemessen. Je 1 Mol. der Mg-Verb. wurde nacheinander mit je 3 Mol. Piperidin usw. behandelt. Die Wärmeentw. kommt nach Zugabe des dritten Mol. zum Stillstand.

Versuche mit Piperidin.

$C_8H_{10}NMgJ$					W.	$t_n - t_o$ + ($\Delta t - st$)	q	Versuch Q g-Mol.	
Mg	C_8H_7J	C_8H_8	$C_8H_{11}N$	$C_8H_{11}N$				cal.	Cal.
0,5897	4,15	12	2,12	2,12	823	0,446	-1,9	369,4	15,24
0,6018	4,24	12	2,13	2,13	823	0,462	-1,7	381,9	15,44
								im Mittel 15,34.	
$C_8H_{10}NMgJ \cdot C_8H_{10}NH + C_8H_{10}NH$									
0,5897	4,15	15	4,24	2,12	827	0,061	-1,9	52,3	2,16
0,6018	4,24	15	4,26	2,13	825	0,060	-1,6	51,4	2,08
								im Mittel 2,12.	

$C_9H_{10}NMgJ$						$t_n - t_o$	q	Q Versuch g-Mol.	
Mg	C_9H_7J	C_6H_6	$C_9H_{11}N$	$C_5H_{11}N$	W.	$+$ $(\Delta t - st)$		cal.	Cal.
$C_9H_{10}NMgJ \cdot 2 C_5H_{10}NH$						$+ C_5H_{10}NH$			
0,5897	4,15	18	6,36	2,12	829	0,004	+3,3		0,14
0,5897	4,15	18	6,36	2,12	829	0,004	+3,3		0,14

Versuche mit Tetrahydrochinolin.

$C_9H_{10}NMgJ$						$t_n - t_o$	q	Q Versuch g-Mol.	
Mg	C_9H_7J	C_6H_6	$C_9H_{11}N$	$C_9H_{11}N$	W.	$+$ $(\Delta t - st)$		cal.	Cal.
$C_9H_{10}NMgJ$						$+ C_9H_{10}NH$			
0,6071	4,26	12	3,34	3,34	820	1,120	+2,4	96,0	3,85
0,6073	4,26	11	3,34	3,34	820	0,109	+1,1	88,4	3,54
im Mittel 3,70.									
$C_9H_{10}NMgJ \cdot C_9H_{10}NH$						$+ C_9H_{10}NH$			
0,6071	4,26	15	6,68	3,34	822	0,040	+2,6	30,3	1,21
0,6073	4,26	14	6,68	3,34	823	0,038	-1,2	32,5	1,30
im Mittel 1,26.									

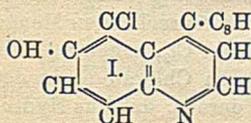
Für $C_9H_{10}NMgJ \cdot 2 C_9H_{10}NH + C_9H_{10}NH$ ist der thermische Effekt gleich 0. Piperidin bildet demnach Mono- und Diamine, vielleicht auch Triamine. Tetrahydrochinolin bildet Mono- und Diamine. Hydroacridin bildet keine Komplexverbindungen. Für die *Mono- und Diamine* ergeben sich die Formeln IV. und V. (für Piperidin). Für die Triamine müßte man fünfwertiges J annehmen. Die Ggw. einer in α -Stellung zum N befindlichen Doppelbindung ist ausschlaggebend für die Fähigkeit der heterocyclischen Ringe, Komplexverb. zu bilden. Im Piperidin fehlen solche Doppelbindungen; die *höhere Valenzbetätigung des N-Atoms* befindet sich hier im maximalen Spannungszustande. Im *Tetrahydrochinolin* ist, entsprechend der Ggw. einer α -Doppelbindung der thermische Effekt erniedrigt. *Pyrrrol*, *Indol*, *Carbasol* und *Hydroacridin* besitzen je zwei derartige Doppelbindungen; die Verb. äußern dementsprechend keine höhere Valenzbetätigung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1886—98. 10/1. Organ.-chem. Lab. Univ. Moskau.)
SCHÖNFELD.

A. Christensen, Über die Einwirkung des Chlors auf Chinin. Wird Chininchlorhydrat in äquimolekularen Mengen von HCl und Eg. gelöst, und die Lsg. mit der für 2 Atome Chlor berechneten Menge Chlorgas behandelt, so entsteht *Chinindichlorid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2$, amorphes, weißes Pulver, F. 97°, unl. in W., ll. in A. u. Chlf., swl. in Ä., etwas l. in sd. Bzl., l. in verd. H_2SO_4 , HCl, Oxalsäure mit bläulicher Fluorescenz, gibt die Thalleiochink., bildet einen Herapatit und ein orangefarbenes Perbromid, geht bei energischer Behandlung mit alkoh. Kalilauge unter Verlust von 2 Mol. HCl in *Dehydrochinin*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, über. $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$, weiße, mkr. Prismen, $[\alpha]_D = -169,3^\circ$ (0,6905 g gel. zu 25 cem). $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 \cdot 2HNO_3$, farblose, sechsseitige Prismen aus W. oder A., swl. in k., leichter in h. W. und A. $C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 \cdot 2HBr \cdot Br_2$, aus der freien Base, HBr + Brom in Eg.-Lsg., orangefarbenes, krystallinisches Pulver. $4C_{20}H_{24}O_2N_2Cl_2 \cdot 3H_2SO_4 \cdot 2HJ \cdot J_4$, aus den Komponenten in berechneter Menge, cantharidengrüne Krystalle aus A., enthält 7 oder 8 Mol. Krystallwasser.

Wird eine Lsg. von Chininchlorhydrat in verd. HCl mit der berechneten Menge frisch bereiteten Chlorwassers (auf 1 Mol. Chinin 2 Atome Cl) versetzt, so entsteht *Chininoxychlorid*, $C_{20}H_{24}O_3N_2Cl$, weißes, amorphes Pulver, F. 110°, ll. in A., swl. in

\bar{A} , $[\alpha]_D = -131,35^\circ$ (0,8838 g gel. zu 25 ccm eines Gemisches aus 2 Vol. Chlf. u. 1 Vol. A.). $C_{20}H_{25}O_3N_2Cl \cdot 2HNO_3$, kristallisiert zum Teil sofort, zum Teil erst nach längerem Stehen der Fl. aus, was darauf schließen läßt, daß die Anlagerung der HOCl nach 2 Richtungen: $C_{18}H_{21}O_3N_2 \cdot CHO \cdot CH_2Cl$ und $C_{18}H_{21}O_2N_2 \cdot CHCl \cdot CH_2OH$, erfolgt ist.

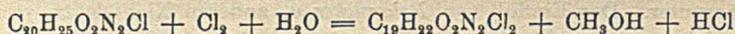
Wird zu einer salzsauren Lsg. von Chininchlorhydrat Chlorwasser im Verhältnis von 4 Cl auf 1 Chinin gegeben, so entsteht unter Austritt von CH_3OH 5-Chlor-6-oxycinchoninoxchlorid, $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl_2 + 4H_2O$ (L.), möglicherweise in zwei Isomeren (Anlagerung von HOCl im Sinne $-CHOH \cdot CH_2Cl$ und $-CHCl \cdot CH_2OH$), von



denen das letztere durch Kochen mit HCl in das beständigere erstere übergeht. Das durch NaCl aus der Reaktionsflüssigkeit aussalzbare Chlorhydrat enthält etwas weniger (2,5 Mol.)

Krystallwasser, als das nach dem Neutralisieren des Filtrats auskristallisierende (+ 3 Mol. Krystallwasser). Weiße, mkr. Nadeln aus verd. A., F. 172—173° (MAQUENNEScher Block), swl. in W., ll. in A. mit gelber Farbe, ll. in ätzenden u. kohlen-sauren Alkalien. $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl_2 \cdot 2HCl + 2,5H_2O$, schwach gelbe Prismen, wl. in k. W., sll. in h. W., swl. in A., unl. in \bar{A} , ll. in überschüssigem NH_3 , freien und kohlen-sauren Alkalien mit gelber Farbe. Die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ gelbbraun gefärbt, sie gibt mit Chlorwasser und Ammoniumnitrat einen weißen Nd. von Nitrat, in der Wärme mit A. und JÖRGENSEN'schem Reagens cantharidengrüne Herapatitkristalle. Reduziert in alkal. Lsg. ammoniakal. Silberlsg. und in geringem Maße auch FEHLING'sche Lsg. $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl_2 \cdot HNO_3 + 3H_2O$, hell-schwefelgelbe, mkr. Nadeln. $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl_2 \cdot HJ + 4H_2O$, lebhaft gelb gefärbte Krystalle.

Das 5-Chlor-6-oxycinchoninoxchlorid enthält 3 OH-Gruppen, denn es liefert mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ein Triacetylderivat, mit Benzoylchlorid u. $NaOH$ aber nur ein Dibenzolat, ein weißes, amorphes Pulver. Die OH-Gruppe ist nicht in den Pyridinring, sondern in den Benzolring der Chinolingrouppe eingetreten. Bei der Oxydation mit HOCl nimmt das Alkaloid analog dem α -Oxychinolin ein aktives Chloratom auf und liefert die Verb. $C_{19}H_{21}O_3N_2Cl_3$ (s. u.), bei der Oxydation mittels HNO_3 wie das Chinin selbst *Cinchomeronsäure*. Daß in dem Alkaloid die OH-Gruppe an die Vinylgruppe als $Cl \cdot OH$ addiert ist, wird durch das gleiche Verhalten des Hydrochlorchinins gegenüber Chlorwasser bewiesen. Dieses liefert in analoger Weise im Sinne der Gleichung:



5-Chlor-6-oxycinchoninhydrochlorid, $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl_2 + 4H_2O$, weiße Prismen, F. 174 bis 175° (MAQUENNEScher Block). $C_{19}H_{22}O_2N_2Cl_2 \cdot 2HCl + 3H_2O$, gelbe Prismen, gleicht im übrigen dem Chlorhydrat des 5-Chlor-6-oxycinchoninoxchlorids, $C_{19}H_{22}O_3N_2Cl_2 \cdot 2HCl + 2,5$ bis $3H_2O$. Daß schließlich bei der Abspaltung von CH_3OH an den doppelt gebundenen C-Atomen 5 u. 6 des Benzolkernes des Chinolinrestes gleichfalls HOCl angelagert, aber keine Ketoverb., sondern unter Wanderung eines H-Atoms und Beibehaltung der Doppelbindung ein Phenol gebildet wird, weist Vf. durch Behandlung von *p-Methoxychinolin* mit Chlorwasser in salz-saurer Lsg. nach. Hierbei entsteht 5-Chlor-6-oxychinolin, F. 198°.

Wird Chininchlorhydrat in salz-saurer Lsg. mit einer 6 Atomen Chlor entsprechenden Menge Chlorgas oder Chlorwasser behandelt, und die Fl. sodann mit KNO_3 -Lsg. versetzt, so fällt das Nitrat des 5-Dichlor-6-ketocinchoninoxchlorids, $C_{19}H_{21}O_3N_2Cl_2 \cdot HNO_3$, aus. Harte, dichte Sphärite (aus Chlorgas) oder dünne, farb-

lose, meistens sechsseitige Blätter (aus Chlorwasser), swl. in W., leichter in A., noch leichter in Methylalkohol. Ist in trockenem Zustande geruchlos, während die wss. Lsg. nach HOCl riecht. Macht in alkoh. Lsg. aus KJ Jod frei, gibt in wss. Lsg. mit Ammoniakflüssigkeit die Thalleiochinreaktion, bildet mit Anilin eine braune Verb. Das Nitrat ist schwer rein zu erhalten und gegen Licht und Luftfeuchtigkeit nicht beständig. Dieselbe Verb. entsteht durch Auflösen des 5-Chlor-6-oxycinchoninoxylchloridchlorhydrats in W. und Zusatz einer 2 Atomen Chlor entsprechenden Menge Chlorwasser; andererseits wird sie durch Behandeln mit SO₂-Wasser zum 5-Chlor-6-oxycinchoninoxylchlorid reduziert. Das 5-Dichlor-6-ketocinchoninoxylchloridnitrat wird jedoch auf diesem Wege ebensowenig völlig rein erhalten, wie aus Chininoxylchlorid und einer 4 Atomen Chlor entsprechenden Menge Chlorwasser. Daß das 5-Dichlor-6-ketocinchoninoxylchlorid nicht Cl₂, sondern ClOH bei der Vinylgruppe addiert hat u. folglich die beiden anderen Chloratome in der Chinolingruppe bei den C-Atomen 5 u. 6 enthält, ergibt sich daraus, daß aus Hydrochlorchinin, welches bei der Vinylgruppe HCl addiert hat, bei der Einw. von 4 Chloratomen 5-Dichlor-6-ketocinchoninhydrochloridnitrat, C₁₉H₂₁O₂N₂Cl₄·HNO₃, entsteht; weiße, mkr., nahezu quadratische Tafeln, etwas leichter l. in W. als das 5-Dichlor-6-ketocinchoninoxylchloridnitrat, gleicht im übrigen aber diesem in seinen Rkk., ist, gegen Licht u. Feuchtigkeit geschützt, beständig. Auch Chinindichlorid bildet mit 4 Atomen Chlor ein entsprechendes weißes Nitrat, welches aber 4 Atome Chlor enthält, von denen eines KJ gegenüber aktiv ist. Die Verb. C₁₉H₂₀O₂N₂Cl₄·HNO₃, bildet farblose, mkr., krummflächige Krystalle und zeigt das gleiche chemische Verhalten wie das aus Hydrochlorchinin u. Chinin (oder Chininoxylchlorid) erhaltene Nitrat, C₁₉H₂₁O₂N₂Cl₃·HNO₃, bezw. C₁₉H₂₁O₃N₂Cl₃·HNO₃. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 256—81. [22/2.] Kopenhagen.)

DÜSTERBEHN.

Fred W. Upson und J. W. Calvin, *Über die kolloidale Quellung von Weizen-gluten*. Das Gluten wurde durch Behandlung von Weizenmehl mit destilliertem W. gewonnen u. die zwischen Glasplatten gepreßten Körner mit einem Korkbohrer zu gleichmäßigen Scheibchen ausgestanzt. Diese wurden gewogen, 2 Std. in die die Quellung bewirkende Lsg. gebracht und nach dem Absaugen der Fl. wieder gewogen. Das Gluten nimmt W. auf aus Lsgg. von *Milchsäure*, *Essigsäure*, *Salzsäure*. Bei diesen SS. existiert eine optimale Konzentration für die Quellung. Zusatz von Salzen wie K₂C₄H₄O₆, K₂HPO₄, KCl, CaCl₂ setzt die Quellung herab. Sie ist reversibel, so daß das in der S. gequollene Gluten an die Salzlsg. nachträglich W. abgibt. *Glykokoll* wirkt ähnlich wie die Salze. Die Quellung nimmt mit zunehmender Temp. zu, wss. Auszüge von Mehl und Kleie setzen die Quellbarkeit herunter. Der Einfluß von *Rohrzucker* u. anderen Nichtelektrolyten ist in dieser Beziehung außer für sehr hohe Konzentration nur gering. Die Verss. sind von Interesse für den Mechanismus der Wasserabsorption und Wassersekretion in lebenden Pflanzen und für die Theorie des Mahlens und Backens. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1295—1304. Mai. 1/3. Lincoln, Nebraska. Lab. f. Agrikulturchemie.)

Byk.

Physiologische Chemie.

J. Brandl, *Über die wirksame Substanz von Baccharis coridifolia (Mio-Mio)*. (Vorläufige Mitteilung.) Mitbearbeitet von G. Schaertel. Der wss. Auszug der in Argentinien einheimischen Pflanze wirkt auf Kaninchen giftig; die Tiere gingen an hämorrhagischer Gastroenteritis zugrunde. — Wurde der wss. Auszug nach P. ARATA unter Zusatz von Ca(OH)₂ und MgO zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Amylalkohol ausgekocht, so konnten weiße, ungiftige Krystalle

isoliert werden, welche keine Alkaloidrkk. gaben. Die gelbgrüne Mutterlauge erwies sich als giftig. Der in dem wss. Auszug durch Bleiacetat erzeugte Nd. war gleichfalls giftig. Bei der Extraktion der getrockneten Pflanze mit PAe. wurden aus 2 kg Droge 10 g giftiges, gelbgrünes *Baccharisöl*, 1,9 g einer ungiftigen, weißen, krystallinischen *Verb.*, $C_{20}H_{41}OH$, F. 80°, beständig gegen alkoh. Kalilauge, $KMnO_4$, CrO_3 , Acetylierungsmittel und naszierendes Brom, sowie 2 g eines nicht giftigen, gelbgrünen Harzes isoliert. Der giftige Bestandteil des Öles wird durch Behandeln mit verd. Natronlauge zerstört. SZ. des Öles 7,19, VZ. 66,99, SZ. der flüchtigen Fettsäuren 2,5, Jodzahl eines älteren Öles 93,56, eines frisch dargestellten Öles 81,60. 5,2608 g Öl enthielten 3,22 g Unverseifbares. (Arch. der Pharm. 253. 195—201. 3/6. München. Pharmakol. Inst. d. tierärztl. Fak. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

W. Kopaczewski, *Der Einfluß der Säuren auf die Wirksamkeit der dialysierten Maltase*. (Ann. Inst. Pasteur 29. 157—64. März. — C. 1915. I. 684.) SPIEGEL.

Horace A. Slippy, *Die Frucht von Clintonia Borealis*. Die getrockneten tiefblauen Beeren wogen je im Mittel 0,0858 g, das Gewicht der frischen Frucht beträgt etwa das Vierfache. Die getrockneten Früchte enthielten (%): Asche 4,87, N 1,05, Zucker (Glucose u. Fructose) 13,20, Öl 4,22. An SS. wurden nachgewiesene Citronen- u. Weinsäure in geringen Mengen. Die Asche bestand aus (% der Asche): SiO_2 0,81, Al_2O_3 2,29, Fe_2O_3 2,82, CaO 9,14, MgO 7,66, K_2O 19,26, Na_2O 17,66, SO_3 5,85, P_2O_5 25,73, MnO 0,26, Cl 7,18, CO_2 in geringer, nicht bestimmter Menge. Das Öl war nach der Reinigung seiner äth. Lsg. mit Tierkohle hellgelb, D. ^{15,5} 0,897, VZ. 418. Es gelang nicht, sämtliches Öl aus den Früchten zu extrahieren. (Chem. News 111. 2—3. 1/1. 1915. [6/11. 1914.] Cornell College.) RÜHLE.

Hubert William Bentley Clewer, Stanley Joseph Green und Frank Tutin, *Die Bestandteile von Gloriosa superba*. Die Knollen von *Gloriosa superba* enthalten ein Enzym, das Amygdalin spaltet, u. erhebliche Alkaloidmengen. Der alkoh. Extrakt der Knollen gibt bei der Dest. mit Dampf eine kleine Menge eines äth. Öles, Kp_{15} 150—250°, das Furfuraldehyd enthält u. Palmitinsäure abscheidet; die mit Dampf nichtflüchtigen Stoffe lösen sich teils in W., teils bleiben sie als ein dunkles Harz zurück. Dem äth. Extrakt der wss. Lsg. entzieht HCl das Alkaloid $C_{33}H_{38}O_9N_2$ oder $C_{15}H_{17}O_4N$, blaßgelbe Blättchen aus Essigester, F. 177 bis 178°, das nur in sehr geringer Menge erhalten wurde; hierauf entzieht wss. $(NH_4)_2CO_3$ der äth. Lsg. *Benzoessäure*, *Salicylsäure* und *2-Oxy-6-methoxybenzoessäure*, $C_8H_8O_4$, Krystalle aus Chlf. + Bzl., F. 135°; letztere wurde als *2,6-Dimethoxybenzoessäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_4$, Nadeln aus PAe., F. 88°, identifiziert, der auch bei energischer Methylierung des bei 120—130° aus Resorcin und wss. $(NH_4)_2CO_3$ entstehenden Prod. durch Methylsulfat u. Alkali erhalten wird u. von dem gleichzeitig entstandenen Ester der 2,4-Dimethoxybenzoessäure durch fraktionierte Verseifung befreit werden kann. Dann entzieht Amylalkohol oder besser Chlf. der wss. Lsg. *Colchicin*, $C_{22}H_{25}O_6N$, blaßgelbliche Nadeln aus Essigester, F. 155—157°, $[\alpha]_D^{16,5} = -121,3^0$ (0,1759 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.), $[\alpha]_D = 429,0^0$ (0,3543 g in 20 ccm wss. Lsg.), zieht nach dem Trocknen im Vakuum Feuchtigkeit an, das zu 0,3% in der Droge vorkommt. Ferner konnten in der wss. Lsg. viel *Glucose* und sehr wenig *Cholin* nachgewiesen werden.

Dem Harz entzieht PAe. eine kleine Menge des Alkaloids $C_{33}H_{38}O_9N_2$, ein *Phytosterolin*, $C_{33}H_{56}O_6$, farblose, mkr. Krystalle aus verd. Pyridin, F. 293°, wahrscheinlich ein Gemisch von *Stigmasterin*- u. *Sitosterin*glucosid, u. Fettsäuren, von denen Palmitinsäure, Öl- und Linsolsäure erhalten wurden, während als weitere neutrale Stoffe ein fetter Alkohol, F. 77°, und ein KW-stoff, F. 63—65°, in sehr

kleinen Mengen, u. ferner *Stigmasterin* neben einem anderen Phytosterin gefunden wurden. Der äth. Extrakt des Harzes gibt an HCl Alkaloid ab, aus dessen äth. Lsg. anscheinend ein *Methylcolchicin*, $C_{23}H_{27}O_2N$, Nadeln aus Essigester, F. 267°, krystallisiert. (Journ. Chem. Soc. London 107. 835—46. Juni. [13/5.] London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

H. I. Waterman, *Die Bedeutung des Glykogens und der Stärke als Stoffwechselzwischenprodukte einiger Organismen*. Die Tatsache, daß beim Wachstum von *Aspergillus niger*, bei der Gärung usw. keine Gleichmäßigkeit besteht zwischen der Menge des verarbeiteten Zuckers und der gebildeten CO_2 , führt Vf. darauf zurück, daß er 2 Rkk. unterscheidet, und zwar die B. von Zwischenprodd. aus Zuckerarten und die Spaltung der Zwischenprodd. in Zucker, bzw. in $CO_2 + C_2H_5OH$: Zucker \rightarrow Zwischenprodd. \rightarrow Zucker \rightarrow CO_2, C_2H_5OH usw. Eine Spaltung der Stärke in Rohrucker, bzw. Invertzucker hat Vf. nicht nur in Kartoffeln (vgl. Chemisch Weekblad 11. 332; C. 1914. I. 2018), sondern auch beim Trocknen von Bananen bei niedriger Temp. wahrgenommen. Der Stärkegehalt von bei 105° getrockneten Bananen betrug 7,3%, bei 600° getrocknet 6,35%, während der Zuckergehalt um 1,4% gestiegen war. Bei 45° getrocknete Bananen enthielten auffallend wenig Zucker; Vf. führt dies auf eine Zers. der Zucker zurück. Auch bei anderen stärkehaltigen pflanzlichen Prodd. hat Vf. die gleiche Beobachtung gemacht. (Chemisch Weekblad 12. 552—56. 12/6. Dordrecht.) SCHÖNFELD.

Henri Agulhon und Thérèse Robert, *Beitrag zum Studium der Wirkung des Radiums und seiner Emanation auf die Keimung der höheren Pflanzen*. Die durch Glas hindurchgehenden Strahlen von 7,05 mg Ra in Form von $RaBr_2$ ließen bei doppelter Glaswand die Keimung von Samen unbeeinflußt; bei einfacher wirkten sie hemmend. Ra in Lsg. von 10^{-7} bis 4×10^{-7} g in l war ohne merkliche Wrkg. in einem oder dem anderen Sinne. Ra-Emanation wirkte begünstigend. Dabei konnte Ozon mit den empfindlichsten Reagenzien nicht nachgewiesen werden. (Ann. Inst. Pasteur 29. 261—73. Juni. Paris. Inst. PASTEUR. Lab. von GABRIEL BERTRAND.) SPIEGEL.

Adolf Oswald, *Über die Nichtexistenz der „Uroleucinsäure“*. Die von KIRK (Journ. of Anat. and Physiol. 23. 69) aus Alkaptonharn gewonnene und unter dem Namen „Uroleucinsäure“ beschriebene Säure, die auch HUPPERT (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 412; C. 97. II. 776) in einer Probe des KIRKschen Originalpräparates vorfand, ist, wie durch eingehende Unterss. der Originalpräparate festgestellt werden konnte, reine Homogentisinsäure (F. 148°). Der niedrige F. 131—133° den HUPPERT angibt, läßt sich nur so erklären, daß die untersuchten Präparate nicht ganz von Krystallwasser befreit waren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 307—15. 29/12. [17/11.] 1914. Zürich.) PFLÜCKE.

Adam Loeb, *Über die Acetessigsäurebildung aus Glykolsäure in der Leber*. Die verschiedenen Resultate der Arbeiten von EMBDEN und LOEB (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 254; C. 1914. I. 560), sowie von MOCHIZUKI (vgl. Biochem. Ztschr. 55. 443; C. 1913. II. 1816) und HONJIO (vgl. Biochem. Ztschr. 61. 286; C. 1914. I. 2065) können durch die verschiedene Größe des Glykolsäurezusatzes bedingt sein. MOCHIZUKI und ebenso HONJIO wandten nur 2 g bei ihren Durchblutungsverss. an, LOEB setzte 4 g hinzu. Zusatz von 4 g Glykolsäure steigert erheblich die Acetessigsäurebildung. Außerdem sind die Durchströmungsgeschwindigkeit und die Temp. des Durchblutungsblutes bei den Verss. von Einfluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 270—75. 29/12. [30/10.] 1914. Chem.-physiolog. Inst. d. Univ. Frankfurt.) PFLÜCKE.

Leon Asher und Gustav Ebnöther, *Das Zusammenwirken von Milz und Leber, ein Beitrag zur Lehre von der Funktion der Milz*. Sowohl die hämolysierende als die Hämoglobin zerstörende Funktion des Leberextraktes wird durch Milzextrakt verstärkt. Dabei handelt es sich um zwei verschiedene Funktionen, denn die hämolytische Wrkg. wird durch Kochen der Extrakte beseitigt, die Hämoglobin zerstörende nicht. — Milzextrakt für sich hat zuweilen hämolytische Wrkg., meist aber nicht. Die in A.-Ä. übergehenden Bestandteile von Milz und Leber hämolysieren nicht. — Der Abbau des Hämoglobins durch die Extrakte geht so weit, daß z. B. nach 24 stdg. Einw. auf 1%ig. Hämoglobinlg. im Brutschrank kein Hämin mehr dargestellt werden kann, aber nicht bis zum Auftreten von ionisiertem Fe. (Zentralblatt f. Physiol. 30. 61—64. 15/4. [22/3.] Bern. Physiolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Jakob Parnas, *Über das Wesen der Muskelerholung*. Durch vergleichende Verss. an s. Muskeln je eines Frosches mit und ohne Ermüdung wurde festgestellt, daß der O-Verbrauch während der Erholung dem für vollständige Verbrennung der bei der Ermüdung gebildeten Milchsäure entspricht, daß aber die dabei freier werdende Wärmemenge nur etwa die Hälfte der für diesen Vorgang berechneten beträgt. Die andere Hälfte wird also zur Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes des Gewebes, in dem es auf Reiz Energie frei werden läßt, verwendet und kann nach früheren Best. von HILL in ihrem vollen Betrage in potentielle mechanische Energie umgewandelt werden. Über die Art der Speicherung läßt sich bestimmtes noch nicht sagen. Vf. vertritt gegenüber der meist ausgesprochenen Ansicht, daß die Milchsäure bei der Erholung unter Aufnahme von Energie, die in daneben verlaufenden Oxydationen frei wird, in einen anderen, sie bei der Kontraktion regenerierenden Körper übergehe, diejenige, daß die Milchsäure tatsächlich verbrenne, u. hält für am wahrscheinlichsten, daß die Energiespeicherung in Wiederherstellung der physiko-chemischen Struktur des Muskels bestehe. — Die Best. der absoluten Größe der Energiespeicherung beseitigt die Anschauungen, nach denen die B. von S. die Verkürzung des Muskels auslöst, ihre Entfernung aber, durch Beeinflussung der Quellung von Strängen (FISCHER und STRIETMANN) oder durch Beeinflussung der Oberflächenspannung, den ursprünglichen Zustand herstellt. (Zentralblatt f. Physiol. 30. 1—18. 1/4. 1915. [4/12. 1914.] Straßburg i. E. Physiologisch-chemisches Inst.) SPIEGEL.

K. v. Körösy, *Über die Rolle des Pankreas bei der Zuckerresorption*. (Vorläufige Mitteilung.) Werden außer Darm, Lungen und Herz sämtliche Organe, auch der Pankreas, aus dem Blutkreislaufe ausgeschaltet, so steigt nach Injektion von 10%ig. Glucoselsg. der Blutzuckergehalt, während er in früheren Verss., bei denen der Pankreas im Kreislaufe belassen war (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 356; C. 1913. II. 1315), vermindert wurde. (Zentralblatt f. Physiol. 29. 5—6. 1/10. [23/8.] 1914. Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

G. Bikeles und L. Zbyszewski, *Über den Einfluß von Cocain auf die Erregbarkeit der psychomotorischen Region einerseits und der Kleinhirnrinde andererseits*. Es ergab sich ein wesentlicher Unterschied zwischen Groß- und Kleinhirnrinde. Örtliche Applikation von Cocain in 2- und noch mehr in 5%ig. Lsg. setzte die Erregbarkeit der psychomotorischen Region durch den elektrischen Strom deutlich herab, die der Kleinhirnrinde aber nicht oder nur ganz unbedeutend. 10%ig. Lsg. verhielt sich in beiden Fällen wesentlich ebenso wie 5%ige. (Zentralblatt f. Physiol. 29. 3—4. 1/10. [14/8.] 1914. Lemberg. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

F. Silberstein, *Einwirkung des Chinins auf den Stoffwechsel*. (Vorläufige Mitteilung.) Sowohl nach oraler, als nach subcutaner Beibringung von Chinin als Chlorhydrat steigt der Blutzuckergehalt außerordentlich an, und wird Zucker im Harn ausgeschieden. Die Größe des Blutzuckeranstieges scheint in erster Linie von der Chininmenge abhängig. Er macht sich schon nach Mengen bemerkbar, die noch keine deutliche Änderung der Temp. erzeugen. Wird die Dosis so gewählt, daß nach deutlicher Herabsetzung die Temp. wieder ansteigt, so nimmt auch der Blutzuckergehalt wieder ab, kehrt aber weit langsamer zur Norm zurück als die Temp.

Für die Erklärung des Vorganges kommen drei Möglichkeiten in Betracht, die besonderer experimenteller Prüfung bedürfen: 1. Chinin hemmt direkt die Glykolyse. — 2. Es setzt die gesamte Wärmeproduktion herab, und der Organismus mobilisiert seinen Kohlenhydratvorrat, um die Temp. konstant zu erhalten. — 3. Es wirkt auf den Gesamtstoffwechsel in der Weise ein, daß Stoffwechselprodd., die n. weiter abgebaut werden oder gar nicht auftreten, in die Zirkulation gelangen; diese könnten eine Ausschwemmung der gespeicherten Kohlenhydrate ins Blut bewirken. (Zentralblatt f. Physiol. 29. 413—21. 15/2. [8/1.] Wien. Inst. für allgemeine und experimentelle Pathologie.)

SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles Richet, *Anpassung der Mikroben (Milchsäureferment) an den Nährboden*. Für Verss. über Anpassung u. deren Vererbung sind einzellige Lebewesen besonders geeignet, weil sie in kurzer Zeit eine große Zahl von Generationen liefern. Die Milchsäurebacillen bieten den Vorteil, daß durch Best. der gebildeten S. eine zahlenmäßige Verfolgung der Veränderungen möglich ist. Es wurde Milch mit dem gleichen Volumen W. verd. und mit KOH gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, dann bei 110° sterilisiert. Durch Mischung dieses Normalnährbodens mit verschiedenen Volumen von Lsgg., die giftige Substanzen in bestimmten Mengen und stets $\frac{1}{2}$ ihres Volumens an Milch enthielten, wurden die ebenfalls genau zu neutralisierenden und zu sterilisierenden Vergleichslösungen gewonnen. Je 10 ccm wurden in U-Röhren gleicher Form mit Reinkultur eines Milchsäureferments beimpft und im Thermostaten in einem Gefäß mit W. gehalten, um die Gleichmäßigkeit der Temp. zu sichern. Als Giftsubstanzen kamen zur Verwendung K_2SeO_4 , K_2HPO_4 , KNO_3 , $CuSO_4$, $NaCl$, KBr , K_2HAsO_4 , $TiNO_3$ u. Saccharose. Die auf dem Normalnährboden u. auf solchen mit den genannten Zusätzen gewachsenen Kulturen wurden wieder auf jenen und auf Nährböden mit dem gleichartigen Zusatz in verschiedenen Konzentrationen überimpft. Nach bestimmten Zeiten wurden die Mengen S. bestimmt u. auf die von auf Normalnährboden gewachsener Kultur in dem betreffenden Nährboden gebildete Menge = 100 bezogen.

Es ergab sich, daß ausnahmslos die auf Nährböden mit Zusatz gezüchteten Kulturen in ihm höhere Säuremengen erzeugten, als die n., und fast immer im Normalnährboden geringere. Diese Gewöhnung tritt nicht bei allen Konzentrationen gleichmäßig ein. Von einer Nichtgewöhnung an irgendwelche Zusätze würde man daher erst dann sprechen können, wenn man Verss. mit sehr verschiedenen Konzentrationen angestellt hat. — Die Methode soll weiterhin zur Lsg. verschiedener Einzelfragen bezgl. der Vererbung benutzt werden. (Ann. Inst. Pasteur 29. 22—54. Januar 1915. [März 1914.]

SPIEGEL.

Max Oppenheimer, *Über Brenztraubensäure als Aktivator der alkoholischen Gärung*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 45; C. 1914. I. 1018.) Die Trauben-

zuckervergärung durch Hefemacerationssaft wird sowohl bei Zimmertemp. wie bei 28° durch Zusatz von *Brenztraubensäure in Form ihres Alkalisalzes* in hohem Maße beschleunigt. Die Beschleunigung der Angärung beträgt je nach der Gärkraft bis zu mehreren hundert Prozent; der optimale Zusatz ist etwa 1‰ der Substanz, berechnet auf unverd. Hefesaft, welcher durch die Lösungsmittel noch um 10–20% verd. wird. — *Freie Brenztraubensäure* zeigt nach anfänglicher Hemmung unter denselben Versuchsbedingungen ebenfalls eine Beschleunigung der Traubenzuckervergärung bis zu etwa 50%. Das Optimum des Zusatzes liegt bei ca. 1% der Substanz im obigen Sinne. Vor allem bei lebender Hefe ist die freie Brenztraubensäure mit Hefemacerationssaft nicht nur leicht vergärbar, sondern die CO₂-Entw. ist auch lange anhaltend und übertrifft diejenige aus gleichen Mengen brenztraubensaurem Salz und Traubenzucker. Eine Enzymschädigung durch freie Brenztraubensäure scheint unwahrscheinlich. — Die Stimulierung der Traubenzuckervergärung wird, wenn auch in wesentlich geringerem Maße, ebenfalls erzielt durch dem Hefesaft zugesetzten *Acetaldehyd*, optimal bei einem Zusatz von ca. 1 : 200 000. Es ist demnach nicht ausgeschlossen, daß der bei der Brenztraubensäurevergärung durch Carboxylase sich bildende Acetaldehyd in statu nascendi katalytisch auf die Gärung wirkt. — Ebenso wie die Traubenzuckervergärung wird auch die *Dioxyacetonvergärung*, allerdings in geringerem Umfange, durch brenztraubensaures Alkali beschleunigt. Eine Beschleunigung in der *Glycerinaldehydvergärung* war nur andeutungsweise wahrnehmbar. Außerdem wurde festgestellt, daß Brenztraubensäure und ihre Salze eine Stimulierung der Vergärung von Milchsäure durch Hefemacerationssaft herbeiführen, welche ohne diesen Zusatz nicht nachweisbar ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 235—61. 29/12. [30/10.] 1914. Chem.-physiolog. Inst. d. Univ. Frankfurt.) PFLÜCKE.

Max Oppenheimer, *Über die Bildung von Milchsäure bei der alkoholischen Gärung*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 45; C. 1914. I. 1018.) Polemische Entgegnung an NEUBERG u. KERB (vgl. Biochem. Ztschr. 62. 489; C. 1914. II. 153). (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 262—69. 29/12. [30/10.] 1914; 94. 78. 15/5. [22/4.] Chem.-physiolog. Inst. d. Univ. Frankfurt.) PFLÜCKE.

Ét. Burnet, *Die angebliche Zerstörung der Kochschen Bacillen im Bauchfell der tuberkulösen Meerschweinchen*. Die von einigen Autoren behauptete Zerstörung der in das Bauchfell tuberkulöser Meerschweinchen injizierten Tuberkelbacillen, entsprechend dem bekannten PFEIFFERSchen Phänomen bei Cholera, findet nicht statt. Die veränderten Formen finden sich auch bei dem erstmalig infizierten Tiere und auch in den Kulturen. Die aus dem Exsudat verschwundenen Bacillen sind nicht zerstört, sondern fast völlig phagocytiert und auf dem Epiploon fixiert; ein Teil wandert durch die Lymphwege ins Blut. Beide Erscheinungen sind beim tuberkulösen Tiere stärker ausgesprochen als beim neuen. Diejenigen, die den Eingriff überleben, zeigen enorme Schädigungen auf dem Epiploon, und die Serosa zeigt das gleiche Verhalten, wie bei Erstimpfung. Auch ist das Exsudat stets virulent. Soweit überhaupt Zerstörung von Bacillen im Gefolge der Wiederimpfung stattfindet, erfolgt sie durch Phagozytose, auf dem Wege langsamer Verdauung. (Ann. Inst. Pasteur 29. 119—38. März 1915. [Juli 1914.] Paris. Lab. v. METCHNIKOW.) SPIEGEL.

Oscar von Friedrichs, *Über die Einwirkung von Schimmelpilzen auf den Alkaloidgehalt des Opiums*. Die Unterss. ergaben, daß *Penicillium viridicatum* und *Citromyces glaber* auf den Gehalt des Opiums an *Narkotin*, *Morphin* und *Kodein* keinerlei Wrkg. ausüben. *Aspergillus niger* greift *Narkotin* und *Kodein* an, Mor-

phin nicht, während der auf dem levantischen Opium gefundene *Aspergillus Ostianus* alle drei Alkaloide (Morphin nur unbedeutend) angreift. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 276—82. 29/12. [8/11.] 1914. Stockholm.) PFLÜCKE.

M. Nicolle, E. Césari und Fr. A. Raphael, *Studien über den Vibrio septicus und das „Bacterium chauvoei“*. Die Vermutung von ROUX, daß beide Arten identisch seien u. ihr Infektionsvermögen von der Giftbildungsfunktion abhängt, wird als zutreffend erwiesen. (Ann. Inst. Pasteur 29. 165—77. April.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. H. van der Laan, *Das osmotische Gleichgewicht zwischen Blut und Milch*. Vf. untersuchte im BECKMANN'Schen App. die Gefrierpunktsdepression von Blut und Milch desselben Tieres, den Einfluß der Fütterung, der Euterkrankheiten auf die Gefrierpunktserniedrigung usw. Die Ergebnisse waren folgende: Der E. der Milch ist identisch mit dem E. des (defibrinierten) Blutes desselben Tieres, d. h. Milch u. Blutserum desselben Tieres befinden sich im vollkommenen osmotischen Gleichgewicht. Die Gefrierpunktsdepression von Rinderblut beträgt im Mittel 0,55° (0,53—0,57°). Hunger oder Nährstoffaufnahme sind ohne Einfluß auf die Gefrierpunktserniedrigung.

Künstliche Verdünnung oder Konzentrationserhöhung des Verdauungskanales können die osmotische Konzentration des Blutes ändern; der E. der Milch ändert sich aber in gleicher Weise. Euterkrankheiten, welche keinen allgemeinen Krankheitszustand des Tieres und keine Gewebeseinschrumpfung zur Folge haben, üben auf den E. des Sekretionsprod. keinen Einfluß aus. Die bei einigen euterkranken Kühen gefundene Gefrierpunktsdepression der Milch war durch bakterielle Umsetzungen verursacht. (Chemisch Weekblad 12. 522—41. 5/6. Utrecht. Lab. des Gemeindeuntersuchungsamtes.) SCHÖNFELD.

Orla-Jensen, Betzy Meyer und Anna D. Orla-Jensen, *Chemische Untersuchungen über die Gerinnung der Milch und über die Löslichkeit des Gerinnsels in Salzwasser*. Das Casein der Milch wird im Gegensatz zu dem der reinen Dicalciumcaseinat/lsgg. erst in der Wärme von Chlorcalcium gefällt. Dies ist dem Gehalt der Milch an Citraten u. anderen Salzen zuzuschreiben. Die mit der Labwrkg. einhergehende Eiweißspaltung ist nicht von einer Erhöhung des Formoltiters der Milch begleitet. Die Koagulation der Milch mit S. beginnt bei 35°, bevor das Casein völlig entkalkt ist. Die bei höherer Temp. stattfindende Säuregerinnung der schwach sauren Milch dürfte durch Kalksalze hervorgerufen werden. Calciumcaseinate u. -paracaseinate bilden mit Salzwasser klare Lsgg., indem sie in Natriumcaseinate umgewandelt werden. Die in der Milch vorkommenden l. Kalksalze hindern die Lsg. der Dicalciumsalze, so daß nur Monocalciumcaseinat und -paracaseinat in Lsg. gehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 93. 283—306. 29/12. [9/11.] 1914.) PFLÜCKE.

Medizinische Chemie.

George-E. Coleman, *Die Buttersäure und die Sklerose*. Ausgehend von der Ansicht METCHNIKOWS, daß die vorzeitigen Alterserscheinungen durch chronische Vergiftung infolge ständiger Absorption von Prodd. der Darmfäulnis bedingt seien, wurde versucht, an Meerschweinchen durch Buttersäure, die bei der Darmfäulnis auftritt, sklerotische Erscheinungen hervorzurufen. Die Verss. wurden dadurch

erschwert, daß die Tiere die freie S. nur in sehr kleinen Mengen vertragen, ihre Deutung dadurch, daß auch bei n. Tieren Sklerose, mit oder ohne Atherom, recht häufig sich findet. Immerhin glaubt Vf., durch Einführung des Ca-Salzes in der Aorta u. anderen Organen allgemeine Sklerose, allerdings kein eigentliches Atherom, hervorgerufen zu haben. (Ann. Inst. Pasteur 29. 139—56. März. Lab. v. METCHNIKOW.) SPIEGEL.

E. Debains und F. Jupille, *Über die Serodiagnose der Tuberkulose*. Das (in Eierbouillon gebildete) Tuberkulin Besredka bindet Alexin in Ggw. von Tuberkulöserum aus fast allen Formen der Tuberkulose. Diese bemerkenswert beständige und empfindliche Rk. entspricht Läsionen, die in der Entw. oder schon auf einer gewissen Höhe sind, ohne durch Zwischenaffektionen merklich beeinflußt zu werden. Sie ist im Gegensatz zur Cutanreaktion von großem klinischen Werte und gestattet, die Diagnose zu sichern, wenn die klinischen Symptome noch unmerkbar oder zweifelhaft sind. Bei Schwerkranken und in Heilung Begriffenen wird sie oft nur zum Teil positiv oder sogar negativ, so daß sie in gewissem Grade auch für die Prognose verwertet werden kann. (Ann. Inst. Pasteur 29. 182—89. April 1915. [Januar 1913—Juni 1914.] Paris und Versailles. Lab. von METCHNIKOW und des Bürgerhospitals.) SPIEGEL.

Kobzarenko, *Untersuchungen über die Fixierung der Toxine durch die Leukocyten*. Leukocyten des Pferdeblutes vermögen bei mindestens 4-stdg. Einw. im Brutschrank Diphtheriegift zu neutralisieren, wobei nicht der physikalisch-chemische Zustand, sondern der Lebenszustand die Wrkg. bedingt. Gegen Tetanustoxin sind jene Leukocyten selbst in 12 Stdn. ohne Wrkg., dagegen zeigten Kaninchenleukocyten (aus Peritonealexsudat), die 15—20% Makrophagen enthielten, eine wenn auch wenig ausgesprochene Wrkg. gegen dieses Toxin. Vf. schließt aus diesen Ergebnissen, daß die Leukocyten die Verteidiger des Organismus im Kampfe sowohl gegen die Krankheitserreger, als auch gegen ihre Toxine sind und die natürliche Immunität gegen diese bedingen. (Ann. Inst. Pasteur 29. 190—211. April. Paris. Lab. von METCHNIKOW.) SPIEGEL.

L. Launoy und M. Lévy-Bruhl, *Über die Widerstandsfähigkeit der Hühner gegen die Infektion durch „Spirochaeta gallinarum“ nach Thyroidektomie oder Splenektomie*. Die vorherige Entfernung der Schilddrüse sowohl als der Milz beeinträchtigt beim erwachsenen Huhn weder die Widerstandsfähigkeit, noch die Ausbildung einer Immunität gegen den genannten Erreger. Auch die Entw. der Spirillose zeigt nach Entfernung der Schilddrüse keine merkliche Änderung; nach derjenigen der Milz erscheint die Septicämie merklich stärker, das klinische Bild der Krankheit aber weit gutartiger, und sind die Vergiftungssymptome sehr wenig ausgesprochen. (Ann. Inst. Pasteur 29. 213—20. Mai 1915. [Juni 1914.] SPIEGEL.

Agrikulturchemie.

Th. Remy und J. Vasters, *Weitere Beobachtungen über die Unkrautbekämpfung durch Kainit und einige andere chemische Mittel*. (Vgl. Landw. Jahrb. 46. 627; C. 1914. II. 656.) Durch weitere Verss. wurden die früheren Beobachtungen vollauf bestätigt. *Eisenvitriol* u. *Kalkstickstoff* blieben in bezug auf Wrkg. hinter dem Kainit zurück. (Landw. Jahrb. 48. 137—69. 8/7. Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre, Bonn-Poppelsdorf.) SCHÖNFELD.

J. G. Maschhaupt, *Über die Löslichkeit der Thomasmehlphosphorsäure bei wiederholter Extraktion mit kohlenstoffhaltigem Wasser*. Die Menge P_2O_5 , welche beim Verrühren von Thomasmehl mit CO_2 -haltigem W. in Lsg. geht, ist in hohem Grade von dem Verhältnis Thomasmehl : W. abhängig. Je enger dieses Verhältnis, um so stärker äußert sich der Einfluß des im Thomasmehl vorkommenden freien CaO und des Ca-Silicats auf die Löslichkeit der Phosphorsäure.

Thomasmehle mit verschiedener Citronensäurelöslichkeit zeigen auch eine verschiedene Löslichkeit der Phosphorsäure. Aus den durch höhere Citronensäurelöslichkeit gekennzeichneten Proben wird bei den ersten Extraktionen mehr P_2O_5 gelöst. Nach einer bestimmten Anzahl von Extraktionen verschwindet der Unterschied verschiedener Thomasmehle bezüglich der Löslichkeit der Phosphorsäure. Die Menge des nicht an Phosphorsäure gebundenen Ca scheint in den untersuchten Proben gleich groß zu sein. Der Gehalt an freiem Kalk, bestimmt durch Extraktion mit einer Rohrzuckerlsg., war um so höher, je niedriger die Citronensäurelöslichkeit, während der Gehalt an Ca-Silicat in den Proben mit höherer Citratlöslichkeit höher war. Der wechselnde Gehalt an freiem Ca ist nur zum geringen Teil die Ursache der verschiedenen Citronensäurelöslichkeit. Entfernt man nämlich den freien Kalk, so ist die Löslichkeit der Phosphorsäure bei Extraktion mit CO_2 -haltigem W. oder mit 2%ig. Citronensäure nach WAGNER zwar gestiegen, die Löslichkeitsunterschiede sind aber nicht verschwunden. Auf Ca-Silicat können diese Unterschiede nicht zurückgeführt werden. Die Ursache ist also im Ca-Phosphat selbst zu suchen, vielleicht in Doppelverb. von Ca-Phosphat mit Ca-Silicat. Die gefundene Beziehung zwischen der Citronensäurelöslichkeit und der Löslichkeit in CO_2 -haltigem W. beweist noch nicht, daß die Citronensäurelöslichkeit zur Bewertung von Thomasmehlen herangezogen werden kann; der in CO_2 -haltigem W. l. Teil wird aber auch durch den Boden gel. und dient den Pflanzen als Nährstoff. Weitere Unterss. ergaben, daß trotz geringer Unterschiede in Citronensäurelöslichkeit bedeutende Unterschiede in der Löslichkeit bei der ersten Extraktion mit CO_2 -haltigem W. auftreten können. (Verlagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1915. [April.] Sep. vom Vf. 41 SS. Groningen.) SCHÖNFELD.

William H. Ross, *Die Verwendung radioaktiver Substanzen als Düngemittel*. In letzter Zeit sind die Mineralrückstände von der Uraniumgewinnung u. uranium-radiumarme Mineralien als Dünger verwendet worden, deren Wrkg. man auf ihre Aktivität zurückführt. Es ist aber in Anbetracht des geringen Radiumgehaltes und der Kosten des Radiums ausgeschlossen, daß ein solcher Dünger landwirtschaftlich ökonomisch wertvoll sein kann. Besonders ist ausgeschlossen, daß überhaupt ein solcher Dünger durch seine Aktivität wirkt, da durchschnittlich eine Bodenfläche selbst schon 100 mal soviel Radium enthält, als ihr gewöhnlich durch Düngung mit solchem radioaktiven Dünger zugeführt wird. Aus Verss. über die Einw. radioaktiver Substanzen auf das Wachstum von Pflanzen ist zu erkennen, daß bei botanischen Verss., wobei die Kosten keine Rolle spielen, die radioaktiven Substanzen von großem Werte sind. Die Wrkg. des aktiven Düngers ist demnach nicht auf den Ra-Gehalt, sondern auf seine chemischen Eigenschaften, besonders den Gehalt an Uranium und nicht radioaktiver Substanzen, wie l. Salze und freier SS., zurückzuführen. (Chem. News 111. 233—35. 4/5. u. 242—45. 21/5.) JUNG.

A. Müntz und E. Lainé, *Studien über den agronomischen Wert des von den Wasserläufen der Alpen und der Pyrenäen fortgeführten Schlammes*. Es werden Zahlen über die Änderung der physikalischen Eigenschaften des Bodens unter dem Einfluß der Bewässerung, bezw. Schlammdüngung mitgeteilt. Insofern die physi-

kalischen Eigenschaften in erster Linie die Fruchtbarkeit bedingen, ergeben sich daraus Schlüsse, wo u. wie die Bewässerung anzuwenden ist. Dieselbe verspricht nur Erfolg bei Böden mit ausreichender Kapazität für W. und Luft und mittlerer Durchdringlichkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 491—95. [19/4.*]) ETZOLD.

W. M. H. Waggaman, *Die Darstellung und der Düngewert von citronensäurelöslicher Phosphorsäure und Pottasche*. Es ist eine Methode zur gleichzeitigen Gewinnung citronensäurelöslicher Phosphorsäure und von Pottasche ausgearbeitet worden. Sie besteht darin, daß Phosphatgestein mit Feldspat unter Zusatz geringer Mengen von Eisenoxyd und Mangan zur Erniedrigung des F. der Schlacke zusammengemischt werden. Die M. wird dann auf etwa 1400° ungefähr 20 Minuten erhitzt. Das entstehende Prod. ist nicht nur in einer 2%ig. Citronensäurelsg. l., sondern auch ll. in mit SO₂ gesättigtem W. Verss. mit typischen Böden zeigten, daß das Prod. das Wachstum von Weizenpflanzen fördert, indessen war das Ergebnis nicht so befriedigend wie bei Anwendung noch leichter l. Formen von Phosphat und Pottasche. Immerhin hat das Schlackenprod. einen hohen Wert als Düngemittel. (Chem. News 111. 260—62. 28/5. u. 268—70. 4/6. U. S. Departm. of Agriculture.) JUNG.

Eva Mameli, *Einfluß des Phosphors und des Magnesiums auf die Bildung von Chlorophyll*. Parallele Kulturverss. mit Mais- u. Buchweizenpflanzen in Nährlsg. mit und ohne Phosphorsäure und Mg-Salz ergaben die B. von Chlorophyll in P₂O₅-freier Lsg., dagegen einen erheblichen Rückgang der Chlorophyllbildung in Mg-freier Lsg. Die Verss. widersprechen der Lecithintheorie der Chlorophyllsynthese nach STOKLASA, stützen die WILLSTÄTTERSche Behauptung der Ggw. von Mg und Abwesenheit von P₂O₅ im Chlorophyllmolekül. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 755—60. 6/5. [April.] Pavia. Botan. Inst. der Univ.) GRIMME.

H. Brand, *Ölkuchen als Kraftfuttermittel*. Angaben über die Zus. und den Futterwert von *Leinkuchen*, *Raps-*, *Erdnußkuchen* usw. (Seifensieder-Ztg. 42. 597 bis 598. 14/7. 621. 21/7.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Duparc, R. Sabot, M. Wunder, *Beitrag zum Studium der Pegmatitminerale von Madagaskar. Einige Mineralien von Ambatofotsikely*. (Vgl. Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 5; C. 1913. I. 987.) *Hämatit* (Blutstein) findet sich in Gestalt großer, brüchiger, schlecht meßbarer Krystalle in den Muscovitlamellen der Pegmatite. — *Spessartin* kam bloß in gelbbraunlichen Fragmenten zur Beobachtung. In kleinen Stückchen durchscheinend. D. 4,1577. $n_{Li} = 1,8088$, $n_{Na} = 1,8142$, $n_{Ti} = 1,8172$. Analyse 1. — *Gahnit* (Zinkspinell) ist ziemlich selten, glasglänzend, schwarzgrün. Härte 8, D. 4,6024. Zus. 2. Formel $90,6 Al_2O_3 ZnO, 8,5 Al_2O_3 FeO, 0,9 Fe_2O_3 MnO$. $n_{Li} = 1,6486$, $n_{Na} = 1,6529$, $n_{Ti} = 1,6584$. — *Ilmenit*, braunschwarze Klumpen mit muscheligen Bruch, undurchsichtig, unvollkommen metallglänzend, braunschwarz, Strich blauschwarz. Härte 5—6. D. 4,7106. Zus. 3. — *Roter Ocker*, D. 4,1698, Härte 2—3. Zus. 4. — *Zirkon* dunkelbraun oder bernsteinfarben, in dünnen Lamellen durchsichtig. Deutliche Spaltbarkeit nach (101). Muscheliger Bruch. Optisch positiv. D. 4,5834, Härte 7—8. Zus. 5. — *Roteisen* von Betaimby. Platten, bestehend aus Lamellen, auf denen die Spuren der drei rhomboedrischen Spaltbarkeiten sichtbar sind. Stark magnetisch(!). Metallglänzend, stahlgrau gefärbt, rotbrauner Strich auf Porzellan. D. 5,1726. Zus. 6. Aus diesem

Roteisen entsteht zweifellos ein Teil der schwarzen Sande. — *Magnetit*, ein Hauptbestandteil der schwarzen Sande, D. 4,967. Weder im Magnetit, noch im Roteisen ließ sich Pt nachweisen, was neuerdings von Madagaskar viel genannt wird.

	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	ZnO	MnO	CaO	MgO	U ₃ O ₈	Glühverl.
1.	36,31	—	—	20,39	1,26	15,02	—	25,24	0,83	0,15	—	—
2.	—	—	—	54,92	4,80	—	39,86	0,33	—	—	—	—
3.	0,16	51,32	—	—	2,10	42,38	—	3,37	—	—	0,20	—
4.	1,95	0,14	—	2,66	86,50	1,41	—	—	—	—	—	7,80
5.	28,45	—	71,80	—	0,05	—	—	0,18	—	—	—	—
6.	0,25	0,83	—	—	99,63	0,63	—	Sp.	—	Sp.	—	—

(Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 19—30. Jan. 1914.)

ETZOLD.

G. Murgoci, *Über den Rhodisit und den Abriachanit*. Bei dem Ves., die blauen Hornblenden zu klassifizieren, konstatierte Vf., daß sich bei den sesquioxydreichen Natronamphibolen die optischen Eigenschaften dem Verhältnis $Fe_2O_3 : Al_2O_3$ entsprechend ändern. Ein Glaukophan mit $mFe_2O_3 : nAl_2O_3 = 1 : 2$ wird einachsig, $n_g = n_m : c = ca. 10^0$; ist dasselbe Verhältnis ≥ 1 , so wird die optische Achsen-ebene senkrecht zu $g^1(010)$, das optische Zeichen ist immer negativ, $n_m : c = 16$ bis 30^0 . In demselben Sinne variieren die Intensität des Pleochroismus, die Absorption, der Auslöschungswinkel, die Dispersion und die D. Als Bezeichnungen für die eisenreichsten, tonerdefreien oder -armen, faserigen, mehr oder minder blau-violetten Endglieder der Glaukophanreihe akzeptiert Vf. die Namen *Rhodisit* und *Abriachanit*. Diese Endglieder entsprechen denen der Riebeckite, beim Rhodisit ist die optische Achsen-ebene parallel, beim Abriachanit senkrecht zu $g^1(101)$ wie beim Osannit. Zum Abriachanit würde der *Tschernischewit* gehören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 631—33. [10/5. *])

ETZOLD.

W. E. Ford und W. M. Bradley, *Die Identität des Footeits und Connellits und zwei neue Fundorte dieses Minerals*. Die Nachprüfung ergab, daß KÖNIG bei seinem „Footeit“ von Bisbee, Arizona, die Schwefelsäure übersehen u. das Krystall-system verkannt hat, indem das Mineral hexagonal ist, also vollständig mit dem Connellit übereinstimmt, so daß der Name Footeit fallen gelassen werden muß. Weiterer Connellit wurde in der Czarmin (Bisbee) gefunden, wo er feine bis haar-artige, radiär gestellte Säulchen in Höhlungen von Cuprit bildet. Der optisch positive Charakter, die Brechungsindices ($\omega = 1,730$, $\varepsilon = 1,754$), das hexagonale System und die Zus. 1 wurden festgestellt. Vollkommen hiermit übereinstimmendes, stengelig struirtetes Material wurde in der Grand Central Mine, Eureka, Utah, gefunden (2). Aus der theoretischen Zus. 3 leiten Vff. die Formel: $16CuO \cdot 2CuCl_2 \cdot 1Cu[SO_4, (NO_3)_2] \cdot 19H_2O$ oder bei Vernachlässigung des NH_3 : $16CuO(OH)_2 \cdot 2CuCl_2 \cdot 1CuSO_4 \cdot 3H_2O$ her. Wenn diese Formel auf den ersten Blick stark von der durch PENFIELD für den Connellit von Cornwall ermittelten $(Cu_{16}(Cl \cdot OH)_4)SO_{16} \cdot 15H_2O$ oder $12CuO \cdot 2Cu(Cl \cdot OH)_2 \cdot 1CuSO_4 \cdot 15H_2O$ abzuweichen scheint, so zeigt die theoretische Zus., daß die Abweichung nicht so stark ist, auch ist zu bedenken, daß PENFIELD nur wenig Material hatte. Der neuen Formel dürfte der Vorzug zu geben sein.

	CuO	Cl	SO ₃	N ₂ O ₆	H ₂ O	Summe	O = Cl	Summe
1.	73,38	6,82	3,15	0,72	17,13	101,20	1,53	99,67
2.	73,41	7,05	3,84	0,30	16,81	101,41	1,59	99,82
3.	73,98	6,93	3,92	—	16,73	101,56	1,56	100,00

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 670—76. SHEFFIELD Scientific School. YALE Univ. New Haven.)

ETZOLD.

M. Rózsa, *Zusammenfassende Übersicht der in den Kaliumsalzlagern stattgefundenen chemischen Umwandlungsprozesse*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 299; C. 1915. I. 1338.) Die in den Kaliumsalzlagern stattgefundenen chemischen Umwandlungsprozesse abgelagerter Salze können in folgende Gruppen zusammengefaßt werden: 1. Umwandlungsprozesse ohne Zwischenphasen (Hydrometamorphose, hydrothermale Metamorphose, Thermometamorphose); 2. Umwandlungsprozesse mit einer Zwischenphase (Thermometamorphose mit der Zwischenphase einer vorherigen Hydrometamorphose, Hydrometamorphose mit der Zwischenphase einer hydrothermalen Metamorphose); 3. Umwandlungsprozesse mit zwei Zwischenphasen (Hydrometamorphose, die in drei Stufen, Hydrometamorphose, hydrothermale Metamorphose und rezidive Hydrometamorphose, verläuft). (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 297 bis 300. 29/6. [19/4.] Budapest II. Städt. chem. Lab.) GROSCHUFF.

Const. A. Kténas, *Über die Eisenerzlager vulkanischen Ursprunges in Ostgriechenland und über deren Umwandlungen*. Die Erzlager sind aus Magnetit- und Hämatitanreicherungen im Peridotit, namentlich an dessen Kontakt mit Sedimenten hervorgegangen. Ursprünglich lag, wie sich in Palacomylos und Dentre erweisen läßt, titan- und nickelführender, kompakter oder schlackiger Magnetit und Hämatit nebst Spinellen vor, deren Chromgehalt den ökonomischen Wert der Erze herabdrückt. Durch die in situ erfolgte Umwandlung entstanden Limonitkörnchen, bisweilen mit firnisartig glänzender Oberfläche, welche in wechselnder Menge in einer aus verschiedenen Eisen- und Tonerdehydraten, sowie krystallinen oder kolloidalen kieseligem Prodd. zusammengesetzten Grundmasse liegen. Diese jedenfalls durch besondere klimatische Verhältnisse hervorgerufene Umwandlung hat die Lager in ihrer gesamten Mächtigkeit ergriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 633—35. [10/5.*].) ETZOLD.

Friedrich Raefler, *Die Galmeilagerstätten Oberschlesiens*. Eine geologisch-genetische Beschreibung des Zinkdistriktes, welcher zahlreiche, über die Verteilung des Zinks in den Dolomiten Aufschluß gebende Analysen beigelegt sind. (Metall und Erz 12. 283—90. 22/7. Breslau.) ETZOLD.

L. Duparc und H. Sigg, *Über ein Turmalinlager in einem Serpentin des Urals*. 2 km nördlich der Hütte Sewersky enthält der Serpentin nahe am Kontakt mit unterdevonischem Kalk, auf einer etwa 10 qm großen Fläche Prismen und Nadeln ohne Endflächen von Turmalin, welche bis 10 cm Länge und 1,5—2 cm Durchmesser erreichen. Soweit der Turmalin reicht, ist der Serpentin vollständig umgewandelt, sein Antigorit durch große Chloritlamellen, spärliche kleine Biotitblättchen u. kleine Magnetithäufchen ersetzt. Dieser Chlorit ist fast einachsiger, positiv, sehr wenig doppelbrechend, grün gefärbt und polychroitisch (grasgrün—fast farblos). Der Biotit ist braun gefärbt, einachsiger, positiv, stark polychroitisch (rotbraun bis schwach gelblichbraun). Die Turmaline sind gut ausgebildet, wo sie einzeln liegen, bei dichter Lagerung aber gestaltlos, wie gegeneinander gepreßt, mitunter durch einige Muscovitblättchen verbunden, welche mit Epidot- und namentlich Titaniteinschlüssen durchspickt sind. Der Turmalin ist optisch negativ, Doppelbrechung $n_o - n_p = 0,024$, Polychroismus stark (n_o tief grünbraun, n_p licht gelbbraunlich). Zus. unten. Das Vorhandensein des Turmalins beweist, daß das in Serpentin umgewandelte basische Magma von denselben Mineralisatoren begleitet war, die in den sauren Magmen reichlich sind.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃	F	H ₂ O
33,72	2,52	29,19	4,99	5,14	0,40	1,70	7,97	Sp.	0,22	1,04	8,73	0,50	2,40

(Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 14—19. Jan. 1914.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Bemerkenswerte Erscheinungen der Kontaktmetamorphose des Granits von Madagaskar*. Bei Ambatoarina enthalten die in Marmor umgewandelten gebänderten Kalke in gewissen Bänken einen neuen, als *Imerinit* eingeführten Amphibol (vgl. TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 32. 142; C. 1914. I. 1108). Derselbe steht chemisch (1) zwischen den Richteriten und Glaukophanen, während die optischen Eigenschaften (sehr starke Dispersion; $n_g:c = \text{ca. } 45^\circ$; optische Achsenebene g^1 ; optisch positiv; starker Pleochroismus: $n_g = \text{grünblau}$, $n_m = \text{blauviolett}$, $n_p = \text{grüngelb}$) ihn zu den Rhodusiten verweisen, von denen er sich besonders durch seine Armut an Sesquioxiden unterscheidet. In denselben Kalken tritt in Gestalt einige Zentimeter dicker Adern ein Gestein auf, das aus gleichen Mengen Calcit (manganführend), Cölestin und Quarz, vergesellschaftet mit wenig Ägirin, Biotit, Mikroklin, Apatit, Bleiglanz und einer stets großen Menge von *Monazit*, besteht. Nach der Analyse 2 von PISANI unterscheidet sich der letztere von allen anderen auf Madagaskar, die 9—10% führen, durch seinen niedrigen Thorgehalt.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	F	Summe
1.	53,73	0,41	2,72	4,72	4,70	20,60	2,73	7,42	1,82	0,85	0,92	100,62
	P ₂ O ₅	ThO ₂	Ce ₂ O ₃	(La,Di) ₂ O ₃	Fe ₃ O ₃	CaO	Glühverl.	Summe	D.			
2.	30,18	1,05	39,51	27,80	0,92	0,46	0,47	100,39	5,25			

(C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 724—29. [7/6.*].)

ETZOLD.

Albert Brun, *Wasserfreie und wasserhaltige Magmen. Der Fall des Kilauea*. (Vgl. DAY u. SHEPHERD, C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 958. 1027; C. 1914. I. 181, sowie Vf., C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 149; C. 1914. I. 914.) Je heißer ein Magma wird, desto geringer wird sein Wassergehalt, im geschmolzenen Zustand (Paroxysmus der Vulkane) sind daher Magmen als praktisch wasserfrei zu bezeichnen. Die Frage, unter welchen Umständen, und in welchen Grenzen die B. von W. in Magmen möglich ist, läuft auf die nach dem chemischen Gleichgewicht in Gasgemischen bei einer bestimmten Temp. hinaus. Unter dem Einfluß von C, S, Cl, N, KW-stoffen und freiem O ist im geschmolzenen Magma für das W. die Wahrscheinlichkeit größer, zerstört zu werden, als sich bilden zu können. Da Magmen ohne H explosiv werden können, da derselbe zu den KW-stoffen verbraucht wird u. stets nur in kleinen Mengen vorhanden ist, so ist in irgend einer Eruptionsphase stets kein W. vorhanden, so daß das eruptive Magma eben als anhydriisch bezeichnet werden kann. Sicher sind die Gase im Magma ungleichmäßig verteilt, so enthielt die an sich außerordentlich H-arme Lava des Chiniyero 1809 Einschlüsse mit reichlichen KW-stoffen. Wenn 1910 die Luft über dem Kilauea trockner war als in der Umgebung, und wenn DAY u. SHEPHERD 1912 aus 1000 l direkter Exhalationen etwa 300 g W. erhielten, so meint Vf., die Resultate von 1912 seien nicht auch auf das Jahr 1910 übertragbar, beide Tatsachen widersprechen sich nicht und stützten sich nicht. (Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 31—38. Januar 1914.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

K. Spiro, *Eine neue Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd*. Versetzt man eine verd. Phenollsg. mit einigen Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -n. H₂O₂-Lsg. und gibt dazu frisch bereitete $\frac{1}{100}$ -n. Eisenvitriollsg., so tritt intensive grüne Färbung ein, die bei Zusatz von verd. Alkali in Rotviolett und beim Ansäuern wieder in Grün umschlägt. Statt Phenollsg. kann man auch andere Monohydroxylderivate des Benzols anwenden.

Salicylsäure ist wegen der Färbung, die sie selbst mit Ferrisalzen gibt, nicht geeignet, indessen kann man Salicylaldehyd verwenden. Die Rk. ist sehr empfindlich, man erhält die Grünfärbung noch mit 1 ccm einer $\frac{1}{1000}$ -n. H_2O_2 -Lsg., d. h. mit 0,000017 g. Das Ferrosalz wird durch H_2O_2 oxydiert, gleichzeitig aber wird das Phenol in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe oxydiert, und das entstandene Brenzcatechin gibt mit dem Ferrichlorid die bekannte smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkali in Violett umschlägt. Die Rk. ist physiologisch-chemisch interessant, weil sich hieraus Beziehungen zwischen Tyrosin und Adrenalin herleiten lassen, und außerdem, weil diese Oxydation mit Ferrosulfat und H_2O_2 im Reagensglas genau so verläuft wie die Oxydation im Tierkörper. Bei Verwendung aromatischer Alkohole mit Eisensalzen zum Nachweis von H_2O_2 gelangt man zu Reagenzien von hoher Empfindlichkeit. Z. B. lassen sich durch eine Mischung von Guajacollsg. und Ferrosulfat noch 0,000017 g H_2O_2 nachweisen. Ähnliche Rkk. wie die Inositreaktion, die Färbung, die Weinsäure und Tartrate mit Eisensulfat und H_2O_2 geben, sowie Rkk. vieler Polyhydroxydverb. beruhen wahrscheinlich auf der gleichen Reaktionsweise. Die Rk. auf H_2O_2 wird natürlich durch alle Stoffe verhindert, die die Eisenionen zum Verschwinden bringen, d. h. mit Ferrosulfat komplexe Salze bilden, wie Seignettesalz oder Cyanide. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 345—47. 23/6. Physiolog.-chem. Inst. Univ. Straßburg i. E.) JUNG.

George S. Jamieson, *Die volumetrische Bestimmung von Polythionsäuren durch Kaliumjodat. Unterschweifige Säure und Tetrathionsäure* können in der gleichen Weise wie schweflige S. mit KJO_3 -Lsg. in Ggw. von HCl (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 38. 166; C. 1914. II. 1366) titriert werden, während Dithionsäure wegen ihrer Beständigkeit nicht auf diesem Wege bestimmt werden kann. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 639—42. Juni. SHEFFIELD Chem. Lab. YALE Univ.) JUNG.

F. P. Treadwell und **C. Mayr**, *Eine neue Methode zur jodometrischen Bestimmung der Rhodan- und Schwefelwasserstoffsäure*. Die Vf. beschreiben eine neue Methode zur Best. der Rhodan- und Schwefelwasserstoffsäure, die darauf beruht, daß man das Rhodan- oder das Sulfid mit naszierendem Br in saurer Lsg. oxydiert und das überschüssige Br zurücktitriert. Man erhält sowohl in verd. wie in konz. Lsg. exakte Resultate. Es dürfen weder Polysulfide, noch Sulfite oder Thiosulfate zugegen sein. Rhodanat und Sulfit, Rhodanat und Sulfid, sowie Rhodanat und Thiosulfat allein lassen sich bestimmen, indem man das Sulfit, bzw. Thiosulfat oder Sulfid jodometrisch bestimmt und in einer zweiten Probe den Gesamtschwefel nach der Bromatbromidmethode. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 127—34. 18/6. [8/4.] Anal. Lab. d. Eidg. Techn. Hochschule Zürich.) JUNG.

D. J. de Jong, *Quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels in pflanzlichen Stoffen*. 20 g der feingemahlten Substanz werden mit 80 ccm 1%iger KOH im bedeckten Becherglas 15 Minuten erwärmt; zur k. Lsg. gibt man unter Umrühren eine k. gesättigte Lsg. von 12 g $KMnO_4$ in 240 g W. Das Gemisch wird im Wasserbad ca. 10 Minuten erwärmt. Eindampfen in einer Ni-Schale (Spiritusflamme: 1 Teil CH_3OH , 2 Teile A.). Glühen auf einem Spiritusbrenner nach BARTHEL (Rotglut). Nach Verreiben wird die M. gänzlich verascht. Anfeuchten und Umgießen in einen Erlenneyerkolben, Versetzen mit 20 ccm eines Gemisches von 100 ccm 25%ig. HCl und 5 ccm gesättigtem Bromwasser (bis zur sauren Rk.), Erwärmen während einiger Stunden auf dem Wasserbade, Filtrieren. Nachwaschen mit HCl-haltigem W.; das Filtrat wird verdampft, 3 mal mit HCl eingedampft, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und von SiO_2 abfiltriert. Im Filtrat

wird SO_3 mit BaCl_2 gefällt. Zur Kontrolle wird der Mn-Oxydniederschlag in HCl gel. Das Filtrat wird mit HCl verdampft und filtriert; im Filtrat wird SO_3 mit BaCl_2 bestimmt. (Chemisch Weekblad 12. 626—34. 10/7. Groningen. Landw. Versuchsstation.) SCHÖNFELD.

D. J. de Jong, *Chlorbestimmung in pflanzlichen Stoffen*. 20 g (bei dunklen Proben), bezw. 10 g (bei hellen Proben) Substanz werden feingemahlen und mit 20 ccm einer 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. in einer Pt-Schale im Muffelofen verascht. Asche + Kohle werden mit W. versetzt und in einen 110 ccm-Kolben filtriert. Filter + Kohle werden im Muffelofen weiß geglüht und in den Kolben gespült. Ansäuern mit 50%ig. HNO_3 bei 60°, Aufkochen, Abkühlen, Auffüllen bis zur Marke, Titrieren (100 ccm, nach Filtration) nach VOLHARD. (Chemisch Weekblad 12. 592 bis 594. 26/6. Groningen. Landw. Versuchsstation.) SCHÖNFELD.

H. Reckleben, *Quantitative Bestimmung des Phosphorwasserstoffs*. II. *Gravimetrische und titrimetrische Methoden*. (Vgl. S. 99.) Die *gravimetrische Best. des Phosphorwasserstoffs* bietet meist keine Schwierigkeit, doch liefern die bisher angewandten Methoden mehr oder weniger ungenaue Resultate. Nur bei Verwendung von überschüssigem Cl, Br oder Permanganat geht der Phosphor sofort als Phosphorsäure in Lsg. und läßt sich in geeigneter Weise direkt fällen. Bei allen anderen Lsgg. ist mit der Absorption niemals auch sofort die Oxydation zu Phosphorsäure beendet, sondern dazu ist eine dem jeweiligen Absorptionsmittel angepaßte Behandlung des Reaktionsgemisches vor der Phosphatfällung notwendig. Anwendung eingestellter Lsgg. und Zurücktitrieren derselben bietet in keinem Falle eine bequeme und genaue Methode zur indirekten Best. Bei ammoniakalischer Ag-Lsg. und alkal. Kupferartrat läßt sich aus der Wägung des ausgeschiedenen Nd. in gewissem Maße ein Schluß auf die Menge des absorbierten Gases ziehen. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 308—21. 23/6. Lab. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.) JUNG.

Robert Gilmour, *Die Trennung der alkalischen Erdmetalle und der Alkalien*. Eine ausgezeichnete Methode zur Trennung der *alkal. Erden* und *Alkalien* beruht darauf, daß *Calciumferrocyankalium* swl. ist, während das entsprechende *Sr-Salz* sl. ist. (Chem. News 111. 217. 7/5. Chem. Department. Univ. of Edinburgh.) JUNG.

J. Gray Dinwiddie, *Die Trennung des Magnesiums von Lithium durch Ammoniumcarbonat in alkoholischer Lösung*. Die Bedingungen für die quantitative Trennung von Mg und Li durch Ammoniumcarbonat in alkoh. Lsg. (GOOCH u. EDDY, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 25. 444; C. 1908. II. 541) wurden untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die Trennung durch eine einmalige Fällung des Ammoniummagnesiumcarbonats vollkommen genug ist, sobald es sich um die Trennung von 0,2 g Magnesiumoxyd von höchstens 0,5 g Lithiumchlorid oder 0,083 g des Elementes handelt, daß dagegen das Ammoniummagnesiumcarbonat stark verunreinigt ist, wahrscheinlich durch Lithiumcarbonat, wenn die Lithiummenge beträchtlich größer ist. Durch doppelte Fällung lassen sich indessen noch 0,3 g Magnesiumoxyd von 0,2—0,3 g Lithium quantitativ trennen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 662—64. Juni. Kent. Chem. Lab. YALE Univ.) JUNG.

Robert Gilmour, *Eine neue Methode für die Analyse der Kupfer- und Zinngruppen*. Die neue Methode zur qualitativen Trennung der Metalle der *Kupfer- und Zinngruppe* umgeht die bei allen üblichen Methoden herrschenden Schwierigkeiten, indem weder Schwefeldioxyd, noch Ammoniumsulfid zur Anwendung kommen. Das Prinzip des Verf. besteht darin, daß die Metalle der 2. Gruppe wie üblich mit

H₂S gefällt u. die Sulfide mit sd. 5-n. HCl behandelt werden, wodurch alle Sulfide bis auf HgS, CuS u. As₂S₃ zers. werden. As₂S₃ wird durch Ausziehen des Rückstandes mit NaOH getrennt. Das Filtrat, welches die anderen Metalle der Gruppe enthält, wird zur Entfernung des H₂S gekocht, dann mit 15—20 cem H₂O₂ versetzt und fast zur Trockene eingedampft, um den Säureüberschuß zu beseitigen. Alles Stannozinn ist nunmehr zu Stannizinn oxydiert. Der Rückstand wird in W. gelöst, und die Metalle werden wieder als Sulfid gefällt. Sb₂S₃ und SnS₂ werden durch Extraktion mit NaOH entfernt. Bei der Trennung von Bi und Pb bedient man sich der Unlöslichkeit von Wismutdichromat und der Löslichkeit von Bleichromat in NaOH. (Chem. News 111. 206—8. 30/4. Chem. Departm. Univ. of Edinburgh.)

JUNG.

J. D. Fillipo und W. Adriani, *Aschenbestimmungen in Weißbrot*. Die üblichen *Aschen-* und *Chlorbestst. in Brot* liefern falsche Resultate, und zwar infolge der Flüchtigkeit des NaCl und der Umsetzungen während des Veraschens (B. von Na₂CO₃). Die Aschenbest. in Brot und wahrscheinlich in allen *NaCl-haltigen Nahrungsmitteln* sollte ersetzt werden durch die Sulfatmethode. Der NaCl-Gehalt in Brot soll in der Kalkasche (mit Kalk versetzte Asche) eventuell durch Titration nach VOLHARD bestimmt werden. Aus der Sulfatasche wird der Aschengehalt und die Qualität des verwendeten Weizenmehles abgeleitet durch Abziehen der dem NaCl entsprechenden Na₂SO₄-Menge und der der Hefe entsprechenden Aschenmenge und Multiplizieren mit 8/9. (Chemisch Weekblad 12. 570—76. 19/6. s'Grevenhage.)

SCHÖNFELD.

C. L. Jungius, *Bestimmung des Gehaltes an zugesetztem Zucker in Obstgelees*. Ist *a* die Menge des in der Frucht befindlichen Zuckers, ausgedrückt als Saccharose, so beträgt der Gehalt des zugesetzten Rohrzuckers $z = \frac{0,95x}{1 + a/100}$

(*x* = totaler Invertzuckergehalt). Mittelwerte für *a* sind für eine Reihe von Fruchtarten bereits festgestellt nach der Formel: $z = 1 + a/100$. Bei mit Stärkesirup versetzten Fruchtgelees ist die Formel nicht anwendbar. Nimmt man an, daß für 100 Tle. Frucht 100 Tle. Rohrzucker (*y*) + Stärkesirup (*z*) verwendet wurden, dann kommen auf 100 *z*/*y* + *z*-Tle. zugesetzten Rohrzucker *a*-Tle. Zucker der verwendeten

Früchte: $z = 0,95x \frac{100z}{y+z} / 100 \frac{z}{y+z} + a$ oder: $z = 0,95x - \frac{a}{100} y/z$. (Chemisch Weekblad 12. 612—13. 3/7. Amsterdam. Lab. des Dep. der Finanzen.)

SCHÖNFELD.

K. Landsteiner und H. Lampl, *Untersuchung der Spezifität von Serumreaktionen durch Einführung verschiedenartiger Gruppen in Eiweiß*. Nach dem Verf. von SCHOTEN-BAUMANN hergestellte Acidylprodd. (Acetyl-, Mono-, Di- und Trichloracetyl-, Valeryl-, Anisoyl- u. Cinnamoylderivate) verhielten sich serologisch, wie für Acetylderivate bereits von LANDSTEINER und JABLONS (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therap. I. 21. 193; C. 1914. I. 1591) angegeben. Durch Injektion dieser Substanzen hergestellte Immunsera waren voneinander deutlich unterscheidbar und reagierten bei Komplementbindung mehr oder minder spezifisch mit den einzelnen Stoffen. — Untersucht wurden ferner durch Kupplung von Eiweiß mit Diazokörpern nach H. PAULY (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 508; C. 1904. II. 1289) hergestellte gefärbte Derivate aus Pferdeserumeiweiß mit Diazokörpern aus Anilin, Sulfanilsäure, p-Aminobenzoessäure und Atoxyl. Die Artspezifität wird durch diese Veränderung herabgesetzt, und die neuen Substanzen wirken auch bei der Tierart, von der ihr Eiweiß stammt, als Antigene. Untereinander waren sie deutlich verschieden, durch Präcipitirkk. voneinander und einzelnen anderen un-

schwer zu unterscheiden. Dabei war es zuweilen vorteilhaft, die mit ihnen gewonnenen Immunsere auf Substanzen einwirken zu lassen, die auf gleichem Wege aus Rinderseerumweiß erhalten waren. (Zentralblatt f. Physiol. 30. 329—30. 15/7. Wien. Prosektur des K. K. Wilhelminenspitales.) SPIEGEL.

N. O. Engfeldt, *Die Anwendbarkeit der Frommer-Engfeldtschen Acetonprobe für klinische Zwecke.* (Vgl. S. 100.) Die Salicylaldehydprobe läßt sich bei Verwendung einer Vergleichsskala auch als quantitative colorimetrische Methode verwenden und wird hierdurch auch für klinische Zwecke brauchbar. — Bei der Unters. des Acetongehaltes eines Harnes wird folgendermaßen verfahren: 100 ccm Harn werden mit gleichen Teilen W. verd. und mit 1 ccm Eisessig angesäuert. Unter sorgfältiger Kühlung wird innerhalb einer $\frac{1}{4}$ Stde. das gesamte Aceton in eine gleichfalls gut gekühlte Vorlage von 20—25 ccm W. überdestilliert. Das Destillat wird mit W. auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lsg. prüft man nach FROMMER-ENGFELDT und vergleicht mit der Standardprobe eines vollkommen normalen Harnes. Zeigt das Untersuchungsobjekt einen anormalen Acetongehalt, so stellt man mit dem übrigen Teil des Destillats eine Serie verschiedener Verdd. mit W. her und führt mit diesen die Acetonrk. aus. Den Verdünnungskoeffizient der Probe, welche mit der Standardlsg. übereinstimmt, gibt an, um wieviel der Acetongehalt des geprüften Harns höher ist als der des normalen Harns. — Während im allgemeinen in der Literatur der Acetongehalt eines normalen Harns zu 6—7 mg pro l angegeben wird, hat Vf. denselben auf 2 mg pro l festgestellt. (Berl. klin. Wechschr. 52. 796. 26/7. Stockholm. Physiol.-chem. Inst. der tierärztl. Hochschule.) BORINSKI.

Gustav Emanuel, *Eine neue Reaktion zur Untersuchung des Liquor cerebrospinalis.* Die von LANGE angegebene Goldsolreaktion des Liquor cerebrospinalis kann infolge der Labilität und der dadurch bedingten Empfindlichkeit der kolloidalen Goldlsg. zu Täuschungen Anlaß geben. Vf. empfiehlt, die Goldlsg durch eine Mastixemulsion zu ersetzen, die sich leicht herstellen läßt, und deren Stammlsg. unbegrenzt haltbar ist. Die Herstellung der erforderlichen Lsgg. u. die Ausführung der Rk. wird beschrieben. — Aus den ausgeführten Unterss. geht hervor, daß die metaluetischen Erkrankungen und möglicherweise auch die Lues cerebrospinalis sich von andersartigen Affektionen des Nervensystems mit Hilfe der angegebenen Rk. scharf unterscheiden lassen. (Berl. klin. Wechschr. 52. 792—94. 26/7. Charlottenburg. EDELSche Heilanstalt f. Gemüts- u. Nervenkranken.) BORINSKI.

Technische Chemie.

William Ringrose Gelston Atkins und Edith Gertrude Wilson, *Die Darstellung wasserfreier, fester Stoffe.* Um feste Stoffe von jeder Spur Feuchtigkeit zu befreien, destilliert man sie mit einem Gemisch von Bzl. und A., wobei zuerst das ternäre Gemisch von W., A. und Bzl. übergeht; da auch A. oft festgehalten wird, verwendet man einen Überschuß von Bzl., da dem ternären Gemisch das binäre folgt, worauf erst Bzl. übergeht. Das Verf. ist für alle Stoffe zu empfehlen, die bei höherer Temp. leicht zers. oder oxydiert werden. Die Vf. haben es auf *Lävulose* u. *Maltose* angewendet und meinen, daß man es auch zum *Trocknen von Geweben* ohne Zerstörung vorhandener Enzyme benutzen kann. (Journ. Chem. Soc. London 107. 916—18. Juni. [3/6.] Dublin. Trinity College. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

J. Rodenburg, *Über die Löslichkeit des Bleies im Wasser der Enschedeschen Trinkwasserleitung.* Verss. über den Einfluß des O- und CO₂-Gehalts des Wassers

auf das Lösungsvermögen gegenüber Pb nebst einigen Analysen des Enschedeschen Trinkwassers. (Chemisch Weeblad 12. 494—97. 22/5. Enschede.) SCHÖNFELD.

Albert Reichard, *Studien über das Münchener Leitungswasser*. (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 309; C. 1913. II. 1344.) Die Kalkfällung beginnt in geringem Grade schon bei gewöhnlicher Temp. u. erreicht beim Kochen den Optimalpunkt. Die Dauer der Ausfällung ist umgekehrt proportional der Temp. Die Bicarbonate treten nicht gleichzeitig in Aktion, ebensowenig die bis zur B. von CaCO_3 entstandenen HCO_3' , CO_3'' , OH' und Ca'' . Die Zwischenstadien bei der B. von CaCO_3 sind bei jeder Temp. folgende: 1. Dissoziation des CaCO_3 , Verjagung der Lösungs- CO_2 — HCO_3 . 2. Hydrolyse des Bicarbonats und B. von OH' , die für die Freimachung der Fällungs- CO_2 (CO_3'') erforderlich sind (primäre Alkalität). 3. B. von CO_3'' u. CaCO_3 unter Abnahme der primären Alkalität. CaCO_3 entsteht als Kolloid und kann wieder gel. werden; existenzfähig wird es erst, wenn es eine gröbere Form angenommen hat. Unterbleibt die Zusammenflockung des CaCO_3 , so kann Lsg. bei erhöhter Temp. eintreten, verbunden mit Dissoziation u. Hydrolyse (sekundäre Alkalität). Die CaCO_3 -B. und Fällung wird begünstigt 1. durch künstliche Vermehrung von OH' ; 2. durch 1. Ca-Salze; 3. durch möglichst ununterbrochene und rasche B. von CaCO_3 -Teilchen; 4. durch Unterstützung der Vergröberung mittels Bewegung. Verzögernd wirken: 1. Löslichkeitserhöhung durch Salze, die kein gemeinsames Ion haben; Mg-Salze sind der Fällung hinderlicher, als Na-Salze; Sulfate sind hinderlicher als Chloride u. Nitrate. 2. Konzentrationsabnahme des zu fällenden CaCO_3 bei gleichem Volumen. Dies tritt ein: durch intermediäre Ausscheidung eines Teiles des $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, infolge Unterbrechung des Enthärtungsprozesses und Wiederaufnahme desselben im klaren W.; durch Umsetzung des $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ zu undissoziierten Salzen (Bindung von CO_3'' an Mg oder Ba und von Ca'' an SO_4 oder Cl). 3. Stabilisierende kolloide Stoffe. Die alkal. Wrkg. des Mg macht sich gegen Ende der Kalkfällung durch Hitze bemerkbar. Erhöhung der Alkalität erfolgt bei andauerndem Erhitzen des W., besonders nach klarem Absetzenlassen usw. ohne Zusätze. MgSO_4 [weniger MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$] bedingt eine dauernde Erhöhung der Alkalität. Na-Salze bewirken eine vorübergehende Alkalitätserhöhung beim Erhitzen. Ca-Salze setzen sie herab oder vernichten sie. Schutzkolloide für CaCO_3 bewirken eine Alkalitätsverstärkung, desgleichen Nachlieferung von OH' nach jedesmaliger Neutralisation (vgl. Pufferwrkg.). Betreffs Entcarbonisierung ergab sich folgendes: 1. Schutzkolloide, sowohl organische wie anorganische (z. B. in W. 1. verd. Ba-Salze) wirken am stärksten hemmend; das h. W. kann bei stark alkal. Rk. fast klar bleiben. 2. MgCO_3 erlangt in stärkerer Konz. kolloide Eigenschaften u. kann die Löslichkeit des CaCO_3 beeinflussen. 3. Hemmend wirken: Na-Salze, stärker Mg-Salze, ferner Unterbrechung des Erhitzens, Verd. des $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Ruhe der Fl. 4. Fördernd wirken: Ca-Salze, Rohrzucker, in W. 1. Ba-Salze in stärkerer Konz., angemessene Konz., Umrühren.

Zum Schluß wird auf die Bedeutung der erzielten Ergebnisse für die *Bierbrauerei* hingewiesen. Für sonstige Gebrauchswässer ergaben sich unter anderen folgende Schlüsse: Der Gehalt eines W. an Kolloiden muß auf dessen Bindungsfähigkeit für CO_2 einen günstigen Einfluß ausüben. Das in kolloider Dispersion vorhandene CaCO_3 kann als Adsorbens für CO_2 dienen u. entläßt sie erst dann, wenn es selbst in unl. Form ausfällt. Die Sulfate sind gegenüber Chloriden u. Nitraten in geringerem Grade ionisiert, desgleichen die Mg-Salze gegenüber den entsprechenden Na-Salzen. Bei MgSO_4 muß daher die Resorbierbarkeit schwieriger von statten gehen, als bei Na_2SO_4 .

Anhang von H. Lüers. Vf. versuchte, durch Leitfähigkeitsmessungen zu er-

gründen, ob die von REICHARD mitgeteilte Tatsache, daß eine $MgCO_3$ -Lsg. bei Zusatz von Ca-Salzen keinen Nd. zeigt, wohl aber eine Alkalitätsabnahme stattfindet, auf eine Umsetzung zurückzuführen sei bei gleichzeitiger B. von kolloidalem $CaCO_3$. Die Vers. bestätigten die Annahme. Aus den Dissoziationsrestkurven der CO_2 (vgl. L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914) ergibt sich, daß unter $p_H = 5$ die CO_2 sich im undissoziierten Zustande befindet; bei $p_H = 6,5$ sind 50% dissoziiert; bei $p_H = 8$ ist die ganze H_2CO_3 in H^+ u. HCO_3^- zerfallen. Im Carbonatwasser kann es erst dann zur Fällung von $CaCO_3$ kommen, wenn die H-Ionenkonzentration auf 10^{-9} bis 10^{-10} herabgedrückt wird. Dieses Zurückgehen der H^+ -Konzentration tritt bereits beim Stehen oder Schütteln, besonders aber beim Erwärmen ein. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 169—74. 29/5.; 179—82. 5/6.; 187—90. 12/6.; 193—96. 19/6.; 201—3. 26/6.; 209—12. 3/7.; 217—20. 10/7.; 226—29. 17/7.; 233—236. 24/7. Lab. für Spatenbrauerei München u. Weihestephan.)
SCHÖNFELD.

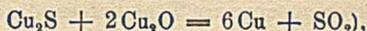
Ed. Donath, III. Zur Frage der Gewinnung von Ammoniak als Nebenprodukt der Zuckerfabrikation. Der Vf. behandelt die zur Lösung dieser Frage vorgeschlagenen Verff. und Patente. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 18. 112—14. 1/7. Chem.-techn. Lab. d. deutsch. Techn. Hochschule Brünn.)
JUNG.

Glasuntersuchungen. Bericht des vom „Council of the Institute of Chemistry“ ernannten Komitees für Glasunters., welches damit beauftragt war, geeignete Glassorten für Laboratoriumsglaswaren u. ähnliche Glassorten ausfindig zu machen. (Chem. News 111. 187—89. 16/4.)
JUNG.

Hugo Krueger, Beiträge zur Frage der Martinofenbeheizung. (Vgl. Diss. Breslau 1914.) Die zur Aufklärung der wärmetechnischen Bedeutung der Zers. von Koksofengas beim Erhitzen und des Einflusses derselben auf den Wärmehaushalt des Martinofens unternommenen Betriebsversuche des Vfs. bestätigten die Resultate von SIMMERSBACH (Stahl u. Eisen 31. 1993. 2094; 33. 239). Zur Ergänzung führte Vf. eingehend Erhitzungsverss. mit Leuchtgas, Koksofengas, sowie einer Mischung von Koksofengas und Generatorgas im Laboratorium aus. Infolge des endothermen Verlaufes der Zers. der KW-stoffe enthalten die Zersetzungsprodd. aus einem ccm Gas mehr Calorien als dieses selbst. Diese Zunahme an Wärmeeinheiten ist um so größer, je größer der Gehalt an KW-stoffen, je höher die Erhitzungstemp. und die Aufenthaltszeit im Wärmespeicher ist; die zur Spaltung notwendige Wärmeenergie wird der im Wärmespeicher vorhandenen Wärmemenge entnommen. Der größte Teil des bei der Zers. abgeschiedenen Kohlenstoffs gelangt mit dem Gasstrom in den Herdraum u. verbrennt hier, so daß die Gaszers. in wärmetechnischer Beziehung kaum einen Verlust bedeutet. Zuerst verbrennen im Martinofen die KW-stoffe, dann H_2 , zuletzt CO . Bei genügender Luftzufuhr verbrennen die KW-stoffe direkt zu CO_2 und W ., ohne daß vorher Abscheidung von Kohle erfolgt. Der erforderliche Luftüberschuß ist außer von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gases abhängig von der Länge des Herdes, den Neigungswinkeln der Gas- u. Luftzüge und dem Verhältnis dieser Neigungswinkel zueinander, sowie der absoluten und relativen Luft- und Gasgeschwindigkeit (d. h. den Austrittsquerschnitten). (Stahl u. Eisen 35. 697—706. 8/7. 728 bis 732. 15/7. Duisburg.)
GROSCHUFF.

W. Borchers, Bericht über W. Menzels Studien zur Frage der Verhüttung der sogen. melierten Erze, Kupfer, Blei und Zink führender sulfidischer Erze. (Vgl. MENZEL, Diss. Halle a/S.) Vf. berichtet über eine Vereinfachung der Verhüttung

Pb und Zn führender sulfidischer Erze durch Erhitzen der Sulfide bei Ggw. von metallischem Cu (entstanden aus dem Erz nach der Gleichung:



bezw. Fe oder Kohle, wobei eine technisch befriedigende Trennung von Cu, Pb und Zn erreicht wird. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 266—68. 8/7. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektromet.)

GROSCHUFF.

Gabriel Bertrand und Robert Sazerac, *Über die günstige Wirkung, die Mangan auf die Essiggärung ausübt.* (Ann. Inst. Pasteur 29. 178—81. — C. 1913. II. 1002.)

SPIEGEL.

Oskar Steiner, *Die Fett- und Seifenindustrie 1914.* Fortschrittsbericht. (Seifenfabrikant 35. 457—59. 26/5. 479—81. 2/6. 499—502. 9/6. 521—22. 16/6. 538—40. 23/6. Melle.)

SCHÖNFELD.

Bela Lach, *Schwierigkeiten bei der Verarbeitung einiger Abfallfettstoffe.* Vf. weist auf die Schwierigkeiten hin, welche dem Techniker bei der Verarbeitung von Raffinationsrückständen der Öle erwachsen. (Seifenfabrikant 35. 413—15. 12/5. 438—39. 19/5. Wien.)

SCHÖNFELD.

H. Schönfeld, *Über die Hydrierung von ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden mit Nickelborat als Katalysator.* Erwiderung an ERDMANN und RACK (Seifensieder-Ztg. 42. 3; C. 1915. I. 405) und an NORMANN (Seifensieder-Ztg. 42. 46; C. 1915. I. 406). (Seifensieder-Ztg. 42. 553—54. 30/6. 577. 7/7. Berlin-Wilmersdorf.)

SCHÖNFELD.

C. H. Keutgen, *Die Verarbeitung von Tranen, Fischfetten und Abfallprodukten in der Seifen-, Stearin- und Fettsäureindustrie.* Vf. bespricht die Verfahren zum Reinigen und Geruchlosmachen der Trane. Ausführlich wird eine Methode beschrieben, welche auf der Reinigung, Spaltung u. Dest. der Tranfettsäuren beruht. (Seifensieder-Ztg. 42. 552—53. 30/6. 573—74. 7/7. 594—95. 14/7. 617—18. 21/7.)

SCHÖNFELD.

Douglas, *Anilinfarben.* Geschichtliche Abhandlung. (Chem. News 111. 265. 4/6.)

JUNG.

P. Rohland, *Die Adsorptionsfähigkeit der Talke und Kaoline und ihre Verwendbarkeit in der Parfümerie- und Seifenfabrikation.* Kurze Besprechung der bei der Unters. über die Adsorption von Farbstoffen und Gerüchen durch Talke, Kaoline usw. erhaltenen Ergebnisse. (Seifenfabrikant 35. 459—61. 26/5. Stuttgart.)

SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 286410 vom 11/12. 1913. [6/8. 1915].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung echter brauner, oliver bis schwarzer Nuancen auf Textilfasern.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die verschiedenen Aminoderivate des Carbazols, dessen Homologen u. Derivate, wie z. B. Mono-, Di-, Tri-, Tetraaminocarbazol und die entsprechenden Derivate der N-Methyl-, bezw. N-Äthylcarbazole, ferner die verschiedenen Aminonitro- und Aminoxy-carbazole usw. nach den zur Oxydation

von Aminen, wie z. B. Anilin, p-Phenylendiamin, Aminophenol, Dianisidin usw., auf der Faser gebräuchlichen Verf. in Färberei u. Druck wertvolle gelbbraune bis tiefbraune, braunolive bis braunschwarze Töne liefern, die durch vorzügliche Wasch- und Lichtechtheit bei befriedigender Chlorechtheit ausgezeichnet sind.

Kl. 8m. Nr. 286411 vom 8/5. 1914. [6/8. 1915].

K. Hofmann, Charlottenburg, *Verfahren zum Färben tierischer Fasern*. Es wurde gefunden, daß man Wolle u. ähnliche tierische Fasern nach Vorbehandlung mit Kupferverb., wie ammoniakal. Kupferlsgg. oder Kupferacetat, oder Kupfersulfat u. Soda bei darauffolgender Behandlung mit *Acetylen* in gasförmigem oder gel. Zustand dauerhaft dunkel bis schwarz färben kann. Die Färbungen zeichnen sich durch große Wasch- u. Walkechtheit aus. Durch aufeinanderfolgende Nachbehandlung der so erhaltenen Färbungen mit verd. Ammoniak oder durch Behandlung mit warmer Salmiaklsg. werden die Färbungen noch weiter vertieft.

Kl. 12i. Nr. 286514 vom 28/10. 1913. [11/8. 1915].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von chemisch reinem Stickstoff* durch Erhitzen von Stickstoffverb. der Alkalimetalle, dadurch gekennzeichnet, daß die betreffende Stickstoffverb. im Gemisch mit *Tantalpulver* stark erhitzt wird. Das erhitzte Tantalpulver hat die Eigenschaft, Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf aufzunehmen, die sich etwa in den Gefäßen befinden sollten.

Kl. 12i. Nr. 286545 vom 23/4. 1914. [10/8. 1915].

Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Entwässern von gegebenenfalls noch feuchten Perboraten*. Man gelangt dadurch zu höherwertigen *Perboraten*, daß man die krystallwasserhaltigen Perborate in Ggw. von fl., die Perborate nicht lösenden und durch dieselben nicht oxydierbaren Substanzen erwärmt, welche die Eigenschaft haben, das beim Erwärmen sich absaltende W. von den Perboraten zu trennen und hierdurch eine Wiedervereinigung zu verhindern. Erwärmt man z. B. *Natriumperborat*, $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, mit etwa der zweifachen Menge eines absoluten oder nahezu absoluten Alkohols, z. B. Methylalkohols oder Äthylalkohols, auf Temp. von etwa 50–70°, wobei man zweckmäßig die M. durch Rühren o. dgl. in Bewegung hält, so ist nach kurzer Zeit das gesamte oder ein großer Teil des Krystallwassers abgespalten. Nach erfolgtem Abfiltrieren des Alkohols verbleibt ein rasch trocknendes Pulver von entwässertem Natriumperborat.

Kl. 12k. Nr. 286606 vom 30/9. 1914. [21/8. 1915].

Bergwerks-Gesellschaft Trier m. b. H., Hamm i. W., *Anwärm- und Heizvorrichtung für ätzende Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten, insbesondere für die Lauge bei der direkten Ammoniakgewinnung*. Es wird ein zum Anwärmen der Lauge dienendes Kupferrohr mittels Dampf geheizt, die Wärme aber durch Zwischenmittel auf die Lauge übertragen. Das Kupferrohr wird zu diesem Zweck mit einem Mantel aus Quarz umgeben, der gegen die ätzenden Stoffe unempfindlich ist, und aus welchem sich Behälter für eine Druckbeanspruchung von ungefähr 2 Atm. Überdruck herstellen lassen. Zwischen Kupferrohr u. Quarzrohr befindet sich ein Zwischenraum, der durch ein schwer sd. Öl oder ein anderes zweckentsprechendes Material ausgefüllt wird. Das Öl erhitzt sich bis auf etwa 150–200° u. gibt seine Wärme an das Quarzrohr ab, das nunmehr der Lauge die nötige Wärme gibt.

Kl. 12k. Nr. 286430 vom 10/9. 1911. [6/8. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 249447; C. 1912. II. 464.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Dar-*

stellung von Ammoniak aus seinen Elementen mit Hilfe von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Verwendung von Mischungen von Metallen, bezw. von Körpern, die unter den in Betracht kommenden Verhältnissen Metalle, bezw. Stickstoff- oder Wasserstoffverb. von Metallen liefern, die Mischungen so wählt, daß nebeneinander Metalle, bezw. Körper vorhanden sind, von denen die einen für sich vorwiegend oder ausschließlich Wasserstoff, die anderen für sich vorwiegend oder ausschließlich Stickstoff enthalten, bezw. aufzunehmen vermögen (wobei die Kombinationen Eisen-Molybdän, Nickel-Molybdän u. ferner ein Gemisch von Titan mit zur Platingruppe gehörigen Metallen ausgenommen werden sollen).

Kl. 12k. Nr. 286719 vom 15/1. 1914. [21/8. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285698; C. 1915. II. 292.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen. Es wurde gefunden, daß die Zersetzungsprodd. der Alkali- oder Erdalkalisalze von Eisencyanwasserstoffsäuren ein Stickstoff-Wasserstoffgemisch noch beträchtlich besser katalysieren, wenn sie bei niedrigeren als in den Beispielen des Hauptpatents angegebenen Temp. dargestellt worden sind. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, die Kontaktkörper bei hohen Drucken, zweckmäßig im Kontaktapparat selbst, herzustellen.

Kl. 12m. Nr. 286573 vom 2/4. 1914. [11/8. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284889; C. 1915. II. 250.)

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Edelmetalle. Es hat sich gezeigt, daß die Reaktionsdauer bedeutend abgekürzt werden kann, wenn die Temp. erhöht wird, und zwar nimmt erstere unverhältnismäßig rasch mit steigender Temp. ab, so daß, wenn beispielsweise bei 90° die Rk. nach 4 Stdn., bei 100° nach 1 Stde. beendet ist, ihr Ende bei 110° schon nach einer halben Stde. eintritt, u. die vollständige Umsetzung bei noch höherer Temp. als momentan bezeichnet werden kann. Arbeitet man mit wss. Lsgg., so können diese durch Erhöhung des Druckes über ihre Kpp. hinaus erhitzt werden. Ein weiteres Mittel, die Siedetemp. einer Lsg. zu erhöhen, besteht darin, daß man ihre Konzentration steigert, deren Maximum bei Anwendung der festen, eventuell krystallwasserhaltigen Salze, die bis zum F. erhitzt werden, erreicht wird.

Kl. 12n. Nr. 286414 vom 5/2. 1914. [10/8. 1915].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung therapeutisch wirksamer kolloidaler Quecksilberpräparate. Werden gewisse Albuminoide, wie Glutin (Gelatine), Gummiarten (Dextrin, arabischer Gummi) oder Pflanzenschleime, in Lsgg. mit Pyrogallol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Aminophenolen gemischt, und gibt man dieser Mischung Quecksilbersalze, wie z. B. HgCl_2 , zu, so entstehen weiße bis gelbe Ndd., die durch Zusatz von A. noch vermehrt werden können. Setzt man diesen Suspensionen Alkali zu, so erfolgt momentan Reduktion, u. das Quecksilber gelangt in kolloider Form zur Abscheidung, und zwar nahezu frei von Reaktionsnebenprodd. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß nur organische Reduktionsmittel, wie z. B. mehrwertige Phenole, zur B. von beständigen kolloiden Quecksilberpräparaten führen, während anorganische Reduktionsmittel, wie z. B. Hydroxylamin oder Hydrazin, für diesen Zweck ungeeignet sind, da durch diese schon vor der B. der vorerwähnten Ndd. Reduktion zu elementarem Quecksilber erfolgt, das dann kein beständiges Hydrosol bildet. Es lassen sich Präparate in Form von festen Hydrosolen des Quecksilbers erhalten mit einem Hg-Gehalt bis zu

80%. Sie sind in fester Form jahrelang haltbar, lösen sich spielend leicht in W. zu einer in auffallendem Lichte schwarzblauen, in Durchsicht rotbraunen Fl. Sie sind therapeutisch wirksam, bringen Spirochäten und Gonokokken rasch zum Absterben u. wirken reizlos. Diese Eigenschaften lassen eine intravenöse Anwendung zu. Das gewonnene Präparat kann ferner auch in Form von Salben für die üblichen Zwecke verwendet werden. — Werden die genannten Schutzkolloide (Albuminoide, Gummiarten, Pflanzenschleime) ohne Zusatz eines organischen Reduktionsmittels, wie z. B. Pyrogallol, mit Alkalilaugen gemischt, und in diese Mischungen Quecksilberoxydsalze eingetragen, so entsteht *Quecksilberoxyd* als Hydrosol. Aus dieser Lsg. läßt sich das kolloide Quecksilberoxyd rein gewinnen, indem man durch Zusatz von A. das Kolloid aus seiner Lsg. fällt. Vor Licht geschützt, ist das Präparat lange Zeit unverändert haltbar, ist therapeutisch wirksam bei Krankheiten, die durch Spirochäten oder Gonokokken veranlaßt sind.

Kl. 12o. Nr. 286148 vom 25/1. 1914. [22/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 283107; C. 1915. I. 773.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Aceton und Alkohol durch Vergärung von Zucker und zuckerhaltigen Materialien* durch den *Bacillus macerans*, darin bestehend, daß man außer den indifferenten Stoffen noch stickstoffreiche organische Nährstoffe, wie Preßhefe, Hefeextrakt, Malzkeime usw., der Gärmasse zusetzt. Nach einem Beispiel erhält man aus 200 Tln. neutralisierter *Melasse* mit 90 Tln. Rohrzuckergehalt 40 Tle. eines Gemisches aus A. und Aceton, das 2,5 Tle. *Alkohol* auf 1 Tl. *Aceton* enthält; ohne Verwendung der Nährstoffe stellt sich das *Alkoholaceton*-verhältnis oft auf 10:1.

Kl. 12q. Nr. 286020 vom 27/6. 1913. [19/7. 1915].

Aba von Sztankay, Debreczen, Ungarn, und **Carl Geyer,** Holzminden, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Phenolphthaleins mit Alkalicarbonaten*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Phenolphthalein* bei gewöhnlicher Temp. mit einer konz. wss. Alkalicarbonatlsg. versetzt. Die Verb. reagieren stark alkalisch und sind nur in wss. Lsg. haltbar; sie zerfallen in ihre Komponenten, sowie man sie bei gewöhnlicher Temp. zur Trockne eindunsten läßt. Eine wss. Lsg., z. B. eine 0,4%ige der Verb., löst noch ziemlich große Mengen von reinem Phenolphthalein auf, das aber nach 10—20-stdg. Stehen wieder quantitativ ausgeschieden wird. Auch bei Anwendung eines Phenolphthaleinüberschusses entweicht keine Kohlensäure aus dem Reaktionsgemisch.

Kl. 12q. Nr. 286266 vom 20/3. 1912. [30/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284533; C. 1915. II. 168.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung zweiwertiger Phenole und ihrer Substitutionsprodukte*. Es wurde gefunden, daß man die Alkalien durch Erdalkalihydroxyde ganz oder teilweise ersetzen kann, ohne daß im allgemeinen die Ausbeute darunter leidet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Brenzcatechin-4-sulfosäure* aus *1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure*, von *Hydrochinonsulfosäure* aus *p-Dichlorbenzolsulfosäure* und von *o-Chlorphenol* und *Brenzcatechin* aus *o-Dichlorbenzol*.

Kl. 16. Nr. 286491 vom 24/5. 1914. [13/8. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Düngemittel*. Es hat sich gezeigt, daß *phosphorsaure Harnstoffe* vorzügliche Düngemittel sind, indem sie, ohne einen wertlosen oder nachteiligen Ballast in den Boden einzuführen, von

der Pflanze in ausgezeichneter Weise aufgenommen und assimiliert werden. Sie können für sich oder auch mit anderen passenden Düngemitteln gemischt angewendet werden.

Kl. 22a. Nr. 286091 vom 3/1. 1913. [23/7. 1915].

J. R. Geigy A.-G., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß die Arylsulfosäureester des m- und p-Aminophenols u. deren Derivate sich zur Herstellung wertvoller Azofarbstoffe eignen. Während die p- u. m-Aminophenylarylsulfoester leicht in Mineralsäuren l. sind, sich ohne Zersetzung diazotieren lassen und beständige Diazoverbb. bilden, sind die entsprechenden o-Aminophenylarylsulfoester schwer säurel. und spalten beim Diazotieren, bezw. beim Stehen der Diazoverbb. leicht den Arylsulfoest ab. Es hat sich gezeigt, daß die aus den genannten Estern gewonnenen Azofarbstoffe auf Wolle und Seide eine bemerkenswerte Walk-, bezw. Wasserechtheit besitzen u. teilweise schon im neutralen Bad eine große Affinität zur Wollfaser haben. Auch zur Darst. unl. Körperfarben, sowohl in Substanz für Lacke, als auf der Faser, können die Aminoarylsulfosäureester vorteilhaft gebraucht werden; sie zeichnen sich bei dieser Verwendung durch eine vollkommene Sublimationsechtheit der erhaltenen Färbungen, bezw. Drucke aus. Die diazotierten Arylsulfosäureaminophenylester kuppeln sehr energisch und lassen sich beispielsweise mit Aminonaphtholsulfosäuren leicht in verd. salzsaurer Lsg. kombinieren. — *3-Amino-1-p-toluolsulfosäurephenylester* kristallisiert aus A. in flachen, glasglänzenden Prismen, F. 96°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg.; das Chlorhydrat ist ll. in W., durch Zusatz von konz. Salzsäure fällt es als Öl aus. — *4-Amino-2-methyl-1-p-toluolsulfosäurephenylester* kristallisiert aus einem Gemisch von Bzl. und Lg. in farblosen, prismatischen Nadeln, F. 109—110°; ll. in A. und Bzl., zll. in Ä., swl. in Lg.; das Chlorhydrat bildet seidenglänzende, feine Nadelchen. — *5-Amino-2-methyl-1-p-toluolsulfosäurephenylester* kristallisiert aus verd. A. in glimmerartigen Krystallen, F. 111—112°; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in Lg.; das Chlorhydrat kristallisiert aus verd. Salzsäure in verfilzten Nadelchen. — *4-Amino-2-chlor-1-p-toluolsulfosäurephenylester* kristallisiert aus verd. A. in feinen Nadeln, F. 116—117°; ll. in A., Ä. und Bzl.; swl. in Lg.; das Chlorhydrat kristallisiert in filzartig vereinigten Nadelchen. — *4-Amino-3-sulfo-1-p-toluolsulfosäurephenylester* ist als freie Sulfosäure in h. W. wl., fällt daraus in körniger Form aus; das Natriumsalz, ll. in W., wird aus konz. Lsg. durch Kochsalz in öligiger Form abgeschieden.

Kl. 22b. Nr. 286092 vom 26/8. 1913. [21/7. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arylidoanthrachinonsulfosäuren*. Werden *1-Amino-2-alkoxyanthrachinone*, welche in p-Stellung zur Aminogruppe einen sauren Substituenten enthalten, mit aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren umgesetzt, so entstehen neue Arylidoanthrachinone, die, sofern sie noch keine Sulfogruppe enthalten nach erfolgter Sulfurierung, violette Egalisierungsfarbstoffe von vorzüglichen Echtheitseigenschaften darstellen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation von *1-Amino-2-methoxy-4-bromanthrachinon* mit p-Toluidin und die nachträgliche Sulfurierung des Prod.

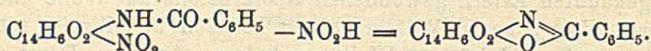
Kl. 22b. Nr. 286093 vom 23/10. 1913. [21/7. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonoxazolen*. Es wurde gefunden, daß *Anthrachinonoxazole* direkt gewonnen werden, wenn man *Acyllaminoanthrachinone* mit oxydierenden Mitteln behandelt: $C_4H_7O_2 \cdot NHCOR - H_2 = C_4H_6O \langle \underset{O}{\underset{N}{\rangle}} CR$. Die Patentschrift

enthält Beispiele für die Überführung von *Dibenzoyl-1,4-diaminoanthrachinon* durch Salpetersäure oder durch Bleisuperoxyd in *4-Benzoylamino-1,2-anthrachinon- μ -phenyloxazol*, orangefarbene Nadeln, F. 298°; Lsg. in organ. Lösungsmitteln orange. Die braunorangefarbene Lsg. in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen fast farblos unter Abspaltung der Benzoylgruppe; das dabei entstehende Aminoderivat kristallisiert aus Nitrobenzol in dunkelvioletten Nadeln, F. 360°.

Kl. 22b. Nr. 286094 vom 28/10. 1913. [22/7. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonoxazolen*. Es entstehen Oxazole, wenn man *Benzoylamino-o-nitroanthrachinone* mit kondensierenden Mitteln behandelt:



Aus *2-Nitro-1,4-dibenzoylaminoanthrachinon* erhält man durch Erhitzen mit calc. Soda und Naphthalin am Rückflußkühler *4-Benzoylamino-1,2-anthrachinon- μ -phenyloxazol*, orangefarbene Nadeln, F. 298°; zwl. in organ. Lösungsmitteln mit oranger Farbe. Lsg. in konz. Schwefelsäure braunorange, beim Erhitzen fast farblos unter Abspaltung der Benzoylgruppe. Das erhaltene Aminoderivat kristallisiert aus Nitrobenzol in dunkelvioletten Nadeln, F. 360°.

Kl. 22b. Nr. 286095 vom 3/3. 1914. [22/7. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonacridonen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die *N-Anthrachinonylisatine*, welche man z. B. durch Einw. von Oxalylchlorid auf *Arylaminoanthrachinone* oder durch Kondensation von Chloranthrachinonen mit Isatinen erhält, unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, Schwefelsäure, Alkalien usw., in die als Küpenfarbstoffe technisch wichtigen *Anthrachinonacridone* übergehen. Statt der Anthrachinonylisatine können auch die durch Hydrolyse daraus erhältlichen Anthrachinonylisatinsäuren oder deren Salze der Kondensation unterworfen werden. Bei Ausführung der Kondensation in alkal. Lsg., wobei als Zwischenprodd. anthrachinonylisatinsäure Salze entstehen, erhält man durch Zugabe von Hydrosulfit eine Küpe, welche direkt zum Färben verwendet werden kann. — Das Isatin, erhalten durch Einw. von Oxalylchlorid auf 1-Phenylaminoanthrachinon oder durch Kondensation von 1-Chloranthrachinon mit Isatin (orange gefärbte Krystalle, deren Lsg. in organischen Lösungsmitteln, sowie Schwefelsäure gelb, in Alkali rot ist), liefert das *Anthrachinonacridon*, das aus 1-Chloranthrachinon u. Anthranilsäure gemäß Patentschrift 221853 (C. 1910. I. 2039) entsteht.

Kl. 22b. Nr. 286096 vom 7/1. 1914. [22/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275220; frühere Zus.-Patt. 278660 und 284210; C. 1915. I. 1530.)

M. Kardos, Temesvár, Ung., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Man erhält N-substituierte Küpenfarbstoffe, wenn man nachträglich Alkyl- oder Aralkylgruppen in die nach dem Verf. des Hauptpatents erhältlichen Farbstoffe einführt. Dies kann z. B. durch Behandeln mit Alkylierungs- oder Aralkylierungsmitteln, zweckmäßig in Anwesenheit von säurebindenden Mitteln, erfolgen. — Durch Methylieren des Farbstoffes aus *Anthracen-1,9-dicarbonsäureimid* entsteht derselbe Farbstoff wie gemäß Patent 278660 (C. 1914. II. 1176) aus *N-Methylanthracen-1,9-dicarbonsäureimid*.

Kl. 22c. Nr. 286097 vom 10/3. 1914. [22/7. 1915].

Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges. vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost, Verfahren zur Herstellung komplexer Quecksilberverbindungen der Safraninreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenosafranin und seine Homologen mit Quecksilbersalzen behandelt. Das Quecksilber ist in diesen Verbb. komplex gebunden und läßt sich durch Alkalien nicht abspalten. Durch Schwefelammonium werden die Verbb. erst nach längerem Kochen zersetzt. Die mercurierten Safranine sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 22c. Nr. 286098 vom 10/1. 1914. [23/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276357; C. 1914. II. 447.)

M. Kardos, Temesvár, Ung., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Naphthalinreihe, darin bestehend, daß man an Stelle des Naphthalindicarbonsäureimids, bezw. der Prodd. aus der Behandlung von Acenaphthenchinon mit Hydroxylamin oder Hydroxylamin abspaltenden Körpern hier andere stickstoffhaltige Derivate des Acenaphthenchinons, bezw. seiner Oxydations-, Reduktions- oder Aufspaltungsprodd. verwendet und gegebenenfalls noch diese Körper vor oder nach ihrer Überführung in die Farbstoffe mit N-substituierenden Mitteln behandelt. Als Ausgangsmaterialien sind angeführt: *Acenaphthenchinonmonophenylhydraton*, *Acenaphthenchinondiphenylhydraton*, ferner stickstoffhaltiges *Kondensationsprod.* von Acenaphthenchinon mit Ammoniak, *Acenaphthenchinonmonohydraton*, *Diazoacenaphthylen*, *Acenaphthenonoxim*, *Naphthalaldehydsäuremonoxim*, *Naphthalaldehydsäuredioxim*, *Naphthalaldehydsäurediphenylhydraton* u. stickstoffhaltiges *Kondensationsprod.* von *Naphthalaldehydsäure* mit Ammoniak (erhalten beim Erhitzen von 1 Teil Naphthalaldehydsäure mit 10 Tln. Ammoniak im Einschmelzrohr auf 100°).

Kl. 22c. Nr. 286151 vom 21/12. 1913. [27/7. 1915].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen. Es wurde gefunden, daß sich α - u. β -Naphthochinon, sowie α -Naphthochinon-2 und β -Naphthochinon-4-sulfosäuren nebst ihren heteronuclearen Derivaten mit *Indoxyl*, *Oxythionaphthen*, deren Substitutionsprodd., Homologen u. Analogen zu intensiv gefärbten Farbstoffen vereinigen lassen. Bei Anwendung von Naphthochinonsulfosäuren findet bei der Farbstoffbildung eine Abspaltung der Sulfogruppe statt. Die Rk. vollzieht sich in wss Lsg. oder auch in anderen geeigneten Lösungsmitteln (A., Eg. usw.), sowohl bei Ggw. von Alkalien wie von SS. Sie geht schon in der Kälte vor sich und kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Die entstehenden Farbstoffe können als solche verwendet werden; sie enthalten eine freie Hydroxylgruppe, die in bekannter Weise alkyliert oder acyliert oder durch Einw. von primären Basen durch den betreffenden Aminrest ersetzt werden kann. Durch alkal. Reduktionsmittel werden die Farbstoffe in alkalilösliche Leukoverbb. umgewandelt, die sich, z. B. an der Luft, wieder zu den ursprünglichen Farbstoffen zurückoxydieren lassen.

Kl. 22c. Nr. 286237 vom 3/5. 1913. [27/7. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung lichtechter Farbstoffe der Chinolingelbreihe, darin bestehend, daß man halogenierte Chinaldine oder Homologe, die entweder Halogen oder eine Alkylgruppe in ortho-Stellung enthalten, mit Phthalsäureanhydrid kondensiert und die entstandenen substituierten Chinophthalone sulfuriert. Es hat sich ergeben, daß diejenigen Substitutionsprodd. des Chinolingelbs, die im Benzolkern des Chinaldinrestes Chlor enthalten und gleichzeitig in ortho-Stellung substituiert sind, dem Chinolingelb selbst noch erheblich an Lichtechtheit überlegen sind. Als Ausgangs-

materialien für Chinaldine, die im obigen Sinne wirken, kommen beispielsweise folgende Basen in Betracht: o-Chloranilin, 3-Chlor-4-toluidin, 5-Chlor-2-toluidin, 6-Chlor-2-toluidin.

Kl. 22r. Nr. 286467 vom 9/8. 1913. [7/8. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Farblacken aus basischen Teerfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß die basischen Teerfarbstoffe durch *Phosphormetawolframsäure* und deren Salze in unl. Form gefällt werden, und daß die so erhaltenen Ndd. sich vorzüglich als Farblacke verwenden lassen, da sie sich durch vollkommene Wasserechtheit, große Brillanz und gute Lichtechtheit auszeichnen und in dieser Beziehung die üblichen Tanninlacke übertreffen. Die Fällung kann bei gewöhnlicher Temp. oder in der Wärme, mit oder ohne Zusatz von Türkischrotöl oder ähnlich wirkenden Substanzen oder von Salzen, wie Natriumacetat u. dgl., ausgeführt werden; ebenso kann die Fällung in Ab- oder Anwesenheit der verschiedensten Substrate und in verschiedensten Konzentrationen vorgenommen werden.

Kl. 22r. Nr. 286487 vom 21/3. 1913. [13/8. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281422; C. 1915. I. 234.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Farblacken*. Es wurde gefunden, daß auch die heteronuclearen Purpurinsulfosäuren, z. B. die *Purpurin- α -sulfosäure*, sowie die aus Purpurin durch starkes Sulfieren und nachheriges Abspalten der in 3-Stellung befindlichen Sulfogruppe erhältlichen heteronuclearen *Purpurin- β -sulfosäuren* wertvolle Tonerdelacke liefern, die wesentlich blautichiger sind als die mit Purpurin-3-sulfosäure hergestellten.

Kl. 22h. Nr. 286568 vom 21/1. 1912. [11/8. 1915].

Bakelite-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Herstellung von Lack oder Firnis aus Kondensationsprodukten von Phenol und Formaldehyd*. Es werden als Lösungsmittel solche Mischungen von fl., sauerstoffhaltigen Verbb. der aliphatischen Reihe, wie A. oder Aceton, und eines KW-stoffs, namentlich der cyclischen Reihe, wie Bzl. oder seine Homologen, verwendet, welche mit W. Gemische von niedrigstem Kp. bilden. Die so hergestellten Lacke zeigen nach dem Trocknen keine Trübung; der Überzug wird vollkommen glatt und glänzend, und das Isoliervermögen ist ausgezeichnet, da jede Spur W. beim Eintrocknen sich verflüchtigt.

Kl. 28a. Nr. 286437 vom 9/4. 1913. [6/8. 1915].

Otto Röhm, Darmstadt, *Verfahren zum Ersatz des Eigelbs bei der Herstellung von Glacleder, sowie zum Fetten anderer Ledersorten, insbesondere vegetabilischen Leders*, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfurierte Öle gegebenenfalls unter Zusatz von flüchtigen öllöslichen Stoffen, wie Toluol, Essigester u. dgl., anwendet, nachdem man die Seifen entfernt und den sulfurierten Anteil durch Verdünnung mit unverändertem Öl tunlichst herabgesetzt hat.

Kl. 40a. Nr. 286620 vom 7/9. 1913. [21/8. 1915].

Wilhelm Buddëus, Charlottenburg, *Verfahren zum sulfatisierenden Rösten von Erzen, erzartigen und Hüttenerzeugnissen mit Hilfe von Röstgasen*, gekennzeichnet durch vorheriges Totrösten der sulfidischen Erze in Öfen bekannter Art und nachfolgende Behandlung der totgerösteten Erze in Schachtföfen, Konvertern, Drehöfen oder sonst geeigneten Öfen mit heißen Röstgasen.

Kl. 40 b. Nr. 286556 vom 15/4. 1913. [11/8. 1915].

Leon Goldmerstein, New York, V. St. A., *Verfahren zum Legieren von Metallen durch Schmelzen unter gleichzeitiger Befreiung der Schmelze von Verunreinigungen*, dadurch gekennzeichnet, daß einer geschmolzenen Metallmasse, deren Hauptbestandteil ein höheres Atomgewicht als 41 besitzt, die mit der ersteren zu legierenden Metalle, deren Atomgewicht ebenfalls höher als 41 ist, als Fluorverbb. zugesetzt werden.

Kl. 40 c. Nr. 286557 vom 9/4. 1914. [12/8. 1915].

A/S. Metalforedling, Drontheim, Norw., *Verfahren zur Reinigung der Oberfläche eines Zinkbades, das zwecks Raffination in einem Elektrodenofen einer destillierenden Schmelze unterworfen ist, und Ofen zur Ausführung des Verfahrens*. Während der Reinigung dieses Ofens wird eine indifferente Gasatmosphäre erzeugt, die Reinigungswerkzeuge werden möglichst luftdicht in den Ofen eingeführt, so daß das an Unreinigkeiten angereicherte Bad ohne Abkühlung gereinigt und sehr weit abdestilliert werden kann.

Kl. 48 a. Nr. 286537 vom 12/10. 1913. [11/8. 1915].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 2/8. 1913 ist beansprucht.)

Leo Heller, Teplitz, Böhmen, *Mittel und Verfahren zum Festhalten von Metallüberzügen auf keramischen Flächen*. Das Mittel besteht aus einem Gemisch von etwa 5 Tln. Leinöl, 5 Tln. Terpentinöl, 250 Tln. gebranntem Elfenbeinschwarz, 180 Tln. Harz und 420 Tln. chemisch feingeschlammtem Graphit.

Kl. 57 b. Nr. 286727 vom 4/10. 1914. [21/8. 1915].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, **Otto Dreibrodt** und **Hermann Röhler**, Bitterfeld, *Verfahren zur Herstellung eines photographischen Eisenoxydulentwicklers in fester Form*. Es werden neutrales Kaliumoxalat, Ferrosulfat und ein neutrales Salz einer ein- oder mehrbasischen Mono- oder Polyoxycarbonsäure getrennt gemahlen und darauf unter sofortiger Evakuierung u. Erwärmung gemischt.

Kl. 57 a. Nr. 286285 vom 21/4. 1914. [31/7. 1915].

August Nefgen, Godesberg, *Verfahren zur Herstellung von Pigmentätzungen*. Um die Pigmentätzung unterbrechen und zu beliebiger Zeit wieder fortsetzen zu können, wird das Ätzmittel mit A. entfernt.

Kl. 78 e. Nr. 286543 vom 28/8. 1912. [10/8. 1915].

Sprengstoff A.-G. Carbonit, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Füllungen für Geschosse, Minen und Torpedos*, gekennzeichnet durch die Verwendung von *Hexanitrodiphenylsulfid*, $[C_6H_4(NO_2)_2]_2S$, in kristallinischen oder gepreßtem Zustande, allein oder unter Zusatz von anderen Nitrokohlenwasserstoffen, Kohlenstoffverbb. oder Sauerstoffträgern. Das Hexanitrodiphenylsulfid ist in W. unl. und wird auch durch Kochen mit W. nicht zers., erleidet durch Kochen mit Sodalsg. keine Zers. Auch bei höheren Temp. ist der Körper sehr beständig. Die Verpuffung erfolgt erst bei 290°, ohne daß vorher die geringsten Zersetzungserscheinungen auftreten.

Kl. 80 b. Nr. 286423 vom 6/1. 1914. [6/8. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285602.)

Carl Schneider, Plau, Meckl., *Verfahren der Herstellung von Rohsteinen aus Zementmasse und zerkleinertem Brennstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß nur einseitig auf die Rohzementformlinge das Gemenge von Zementmasse und Brennstoff aufgepreßt wird.

Kl. 85 b. Nr. 286428 vom 14/5. 1912. [10/8. 1915].

Malacapit-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Filters aus porösem Material anorganischer Natur, in dessen Poren eine festhaftende Kohle eingelagert worden ist, zur Wasserreinigung.* Es wird der für die Kohle bestimmte Träger mit abgebauten Eiweißkörpern in wss. Lsg. durchtränkt, alsdann getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten ausgewaschen, worauf er gegebenenfalls noch mit einem Nd. von Hydroxyden des Eisens, Aluminiums, Mangans, Nickels, Kobalts gemischt mit Calciumcarbonat beladen werden kann, indem er in bekannter Weise mit den entsprechenden Reagenslsgg., die fällende Wirkung aufeinander ausüben, getränkt wird.

Bibliographie.

- Die **Biochemie** in Einzeldarstellungen, herausgegeben von **A. Kanitz**. I: **Kanitz, A.**, Temperatur u. Lebensvorgänge. Berlin 1915. gr. 8. IX u. 175 SS. mit 11 Figuren. Mark 7,50.
- Bugge, G.**, Edelsteine. Einführung in das Gebiet der Schmuck- und Edelsteine. Leipzig 1915. 8. 83 SS. mit 46 Figuren. Mark 1.
- Cohn, G.**, Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindungen. Stuttgart 1905. (Aus der HERZschen Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. 100 SS. Mark 3.
- Ditmar, R.**, Die Technologie des Kautschuks. Wien 1915. gr. 8. VIII u. 507 SS. mit 520 Figuren. Mark 20.
- Hedin, S. G.**, Grundzüge der Physikalischen Chemie in ihrer Beziehung zur Biologie. (Osmotischer Druck; Kolloide; aus der chemischen Reaktionslehre; Enzyme, Antigene und Antikörper; Ionen- und Salzwirkung.) Wiesbaden 1915. gr. 8. VIII u. 212 SS. Mark 6.
- Jellinek, K.**, Lehrbuch der Physikalischen Chemie. (4 Bände.) Bd. II: Lehre von den Aggregatzuständen, Teil 2. Stuttgart 1915. gr. 8. XII und 939 SS. mit 3 Bildnissen und 401 Figuren. Mark 32.
Band I (Lehre von den Aggregatzuständen, Tl. 1). 1914. 768 SS. mit 4 Bildn. und 253 Figg. Mark 24. — Bd. III wird enthalten: Lehre vom Aufbau der Materie; Bd. IV: Lehre von der Umwandlung der Materie und der Energie.
- Lunge, G.**, Technical Methods of Chemical Analysis. Volume 3 (2 parts). New York 1914. 8. 45 and 1125 pg. with figures. cloth. Mark 90.
The complete work, 3 volumes, 1908—1914. 1024, 1292 and 1170 pg. with figures. cloth. Mark 240.
- Technical Gas Analysis. New York 1914. 8. XV and 407 pg. with figures. cloth. Mark 20.
- Treptow, E.**, Grundzüge der Bergbaukunde einschließlich Aufbereiten und Brikkettieren. 5., vermehrte und umgearbeitete Auflage. Band I: Bergbaukunde, Teil 1. Wien 1915. gr. 8. mit 400 Figuren.
Preis des vollständigen Werkes (2 Bände) Mark 14.
- Westgren, A.**, Untersuchungen über die BROWNSche Bewegung, besonders als Mittel zur Bestimmung der AVOGADROSchen Konstante. Upsala 1915. 8. VII und 129 SS. Mark 6.