

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 12.

22. März.

Apparate.

W. Roth, *Demonstrationsluftthermometer und einige thermische Versuche aus Physik und Chemie.* Das Luftthermometer ist eine verbesserte Form des App. von CIAMCIAN. Ein walzenförmiges Glasgefäß mit drei kleinen Glasknöpfen zum Aufspulen von Draht trägt ein zweimal rechtwinklig gebogenes, enges Glasrohr mit Schwanzhahn und zwei Sicherheitskugeln an dem längeren, freien Schenkel, der in einer alkoh. Farbstofflg. steht. Unter Benutzung des Schwanzhahnes bringt man durch Ansaugen die gefärbte Fl. auf einen passenden Stand in dem freien Schenkel. Die durch Temperaturänderungen im Luftgefäß bedingten Änderungen des Standes verfolgt man auf einer zwischen den beiden Sicherheitskugeln angebrachten Skala. Der App. mit Zubehör ist von GUNDELACH, Gehlberg (Thüringen), zu beziehen. Beschrieben wird die Best. der Joulewärme, ein kryoskopischer Vers. über die fast doppelt so große Gefrierpunktserniedrigung des W. durch NaCl wie durch die gleiche Menge Harnstoff, ein Vers. über das Gesetz der konstanten Wärmesummen (B. des Magnesiumammoniumchlorids aus Mg, HCl und NH₃, oder aus NH₃, HCl und Mg) und ein Vers. über das Prinzip des kleinsten Zwanges (Auflösung von Stoffen in W. unter Wärmebindung oder Wärmeentw.). Bei dem ersten Vers. stellt man das mit dem Leitungsdraht umwickelte und mit Watte umhüllte Luftgefäß in einen WEINHOLDSchen Becher, bei den anderen steht das Gefäß und ein Reagensglas, in dem der Vorgang stattfindet, in einem als Calorimetergefäß dienenden WEINHOLDSchen Becher. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 317—20. November 1915. Greifswald.) FRANZ.

Alexander Friedmann, *Ein flammenloser, versendbarer Brutschrank.* Zur Aufnahme des Materials dient die Aushöhlung eines doppelwandigen Blechtopfes, zwischen dessen Doppelwänden der durch eine verschraubbare Öffnung zugängige Hohlraum 3500 cem W. faßt. Die Aushöhlung ist mit passenden Gestellen zur Aufnahme von Kulturschalen u. Röhren versehen u. durch einen gut passenden Metalldeckel verschließbar. Das Ganze kommt in ein mit Filz ausgefüttertes Futteral. Bei den gewählten Dimensionen hat $\frac{1}{2}$ Stde. nach Einfüllen von 44° warmem W. in den Hohlraum der Innenraum 40°, und fällt die Temp., wenn nun der App. verschlossen wird, in 24 Stdn. nur auf 31—29°. Der App. ist von PAUL ALTMANN in Berlin NW., Luisenstraße 47, zu beziehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 364—67. 31/1. Königsberg i. Pr. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

W. Senften, *Eine Modifikation des Lungeschen Schüttelgefäßes.* Bei der neuen Form des Lungeschen Nitrometers kann die Lsg. der Substanz im „Zersetzungsgefäß“ selbst vorgenommen werden, wodurch die Analyse wesentlich beschleunigt wird.

Ferner wird eine neue Gasbürette beschrieben, die sich durch ihre Konstruktion, bezw. Einteilung besonders für die Ablesung des Gasrestes von Gasgemischen

eignet, deren Volumen sich nach Absorption der einen Komponente derart verringert, daß beim Arbeiten mit einer gewöhnlichen Bürette ohne Überführung des Gasrestes in eine kleinere Bürette die Ablesung unmöglich sein würde. Beide App. sind von der Firma K. KIRCHNER, Bern, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 40. 39—40. 8/1.) JUNG.

Otto Bechstein, *Aluminium als Baumaterial für Apparate der chemischen Industrie*. Es werden die Vorteile erörtert, die die Einführung von Apparaten und Gefäßen aus Aluminium für verschiedene Fabrikbetriebe gebracht hat. (Chem. Apparatur 3. 17—19. 25/1.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Smits, *Molekularallotropie und Phasenallotropie in der organischen Chemie*. Vf. bezeichnet als Phasenallotropie das Auftreten einer Substanz in mehreren Phasen, als Molekularallotropie das Auftreten verschiedener Arten von Molekülen der gleichen Substanz (Isomerie). Systeme mit Isomeren, die sich nicht mit merklicher Geschwindigkeit ineinander umwandeln, stellen dabei falsche Gleichgewichte (Pseudosysteme) dar. Vf. diskutiert eingehender die Systeme aus einer allotropen Substanz (zwei Isomere) u. einem Lösungsmittel, die in Wahrheit binär sind, sofern sich das Gleichgewicht zwischen den Isomeren herstellen würde, scheinbar aber ternär, solange beide Isomere als zwei unabhängige Bestandteile angesehen werden. Er leitet eine allgemeine Beziehung für Isomere und auch für Polymere ab, mit deren Hilfe man über die Stabilität des einen oder anderen Isomeren mit Hilfe von Konzentrationsbest. in verschiedenen Lösungsmitteln unterscheiden kann. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 346—62. 8/9. [23/6.] 1915. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) BYK.

A. Smits, *Der anscheinende Widerspruch zwischen Theorie und Praxis bei der Krystallisation allotroper Substanzen aus verschiedenen Lösungsmitteln*. (Vgl. SMITS u. ATEN, S. 321 u. vorsteh. Ref.) Vf. leitet eine Beziehung zwischen den Sättigungskonzentrationen zweier Isomeren u. den dem Gleichgewicht innerhalb der Lsg. entsprechenden Konzentrationen ab. Hiernach sollte es nicht möglich sein, ein Isomeres durch Benutzung verschiedener Lösungsmittel in ein anderes überzuführen. Dies ist indes doch der Fall. Der scheinbare Widerspruch löst sich dadurch, daß die Theorie des Vfs. von Gleichgewichten handelt, während sich die Frage in dem erwähnten Falle um spontane Krystallisation dreht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 363—69. 8/9. 1915. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.; Sep. v. Vf.) BYK.

L. Gay, *Theoretische Studie über chemische Gleichgewichte*. Vf. stellt Kriterien dafür auf, in welchen Fällen der Zusatz eines bei einem Gleichgewicht beteiligten Körpers zur B. oder zum Verschwinden dieses Körpers führt. Er behandelt dabei den Fall eines Gemisches idealer Gase, sowie eines fl. Gemisches bei konstantem Druck und konstanter Temp., sowie auch bei konstanten Volumen und konstanter Temp. Hieraus ergibt sich, daß das Prinzip von LE CHÂTELIER nicht allgemein gilt. (Journ. de Chim. physique 13. 402—13. 31/12. [14/9.] 1915. Vogesen-Armee.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte. III*. (Vgl. S. 126.) Ausdehnung der Betrachtungen auf quaternäre Systeme. (Koninkl.

Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 689—98. 24/11. 1915. Leiden. Anorg.-chem. Lab.; Sep. v. Vf.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte. IV.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Druck-Temperaturdiagramme wurden in anderer Weise dargestellt. Kennt man die Gesamtheit der Phasen in einem invarianten Punkte, so läßt sich der zugehörige Diagrammtypus ableiten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 878—86. 18/12. 1915. Leiden. Anorg.-chem. Lab.; Sep. v. Vf.) BYK.

E. Briner, *Gleichzeitiger Einfluß sehr hoher Drucke und Temperaturen auf chemische Phänomene; kosmische Anwendungen: chemischer Ursprung der Sonnenstrahlung; Diskussion der Arrheniusschen Theorie.* Setzt man ein chemisches System, das bei mäßigen Drucken vollständig in Atome zerfällt, sehr hohen Drucken aus, so bilden sich Komplexanhäufungen, die Atome und Moleküle von einfachen und zusammengesetzten Körpern enthalten. Das Vorhandensein chemischer Verbb. ist daher im Innern sehr heißer gasförmiger Gestirne möglich. Mit Hilfe der Formeln der chemischen Mechanik, jedoch unter Berücksichtigung einer weitgehenden Extrapolation, wird berechnet, von welcher Größenordnung die Drucke sein müßten, bei denen eine H₂-Masse, die einer bis zur Höhe derjenigen des Sonneninnern anwachsenden Temperatur ausgesetzt wird, H₂-Moleküle von verschiedener Konzentration bildet. Bei dem jetzigen Stande der Kenntnisse über die Systeme, die sich bei sehr hohen Drucken und Temperaturen bilden, klärt die ARRHENIUSSCHE auf der Zers. stark endothermischer Verbb. aufgebaute Theorie die Frage nach dem Ursprung der Sonnenstrahlung nicht genügend auf. Wenn man das Sonneninnere mit einem System vergleicht, das freie Atome u. Moleküle von Elementen und Verbb. enthält, kann man die regelmäßige Energieausstrahlung bei fortschreitender Erkaltung durch Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne der B. von Molekülen aus Atomen gut verstehen. Aber die auf diese Weise frei werdenden Energiemengen sind um mehr als 50000mal kleiner als die zur Erhaltung der Sonnenstrahlung erforderlichen. Will man sich an eine rein chemische Theorie halten, muß man voraussetzen, daß das Atom nicht die letzte Form der molekularen Dissoziation auf chemischem Wege ist, und kommt daher durch kosmische Betrachtungen auf die Theorie eines weiteren Zerfalles der Atome. (Journ. de Chim. physique 13. [4] 465—87. 31/12. [Oktober.] 1915. Lab. de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève.) BYK.

Hermann Schelenz, *Zur Geschichte der Volumgewichtsermittlung.* Wiedergabe alter Literaturstellen, die sich auf die Ermittlung des spezifischen Gewichts beziehen. (Chem.-Ztg. 39. 913—15. 1/12. 1915. Cassel.) JUNG.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte der Volumgewichtsermittlung.* Entgegnung auf die Arbeit von H. SCHELENZ (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 39. 985—86. 25/12. 1915.) JUNG.

Ettore Cardoso, *Betrachtungen über die kritische Opaleszenz.* Der Mangel an Übereinstimmung zwischen den Angaben verschiedener Beobachter betreffend das Intensitätsmaximum und das Sichtbarkeitsintervall der Opaleszenz hängt wahrscheinlich mit der verschiedenen Art der Füllung der Röhren mit den komprimierten Gasen zusammen. Die Theorie, die eine Emulsion der beiden makroskopischen Phasen annimmt, wird den Verss. nicht gerecht. Das MAXWELLSCHE Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gibt dagegen Rechenschaft davon, warum man

die kritische Opalescenz bei Gasen mit niedriger kritischer Temp. nicht beobachten kann. (Journ. de Chim. physique 13. 414—25. 31/12. [September] 1915. Neapel.)
BYK.

H. Nordenson, *Über die vermutete „zerstäubende“ Wirkung des Lichtes.* (Vgl. LÜPPO-CRAMER, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 15. 125; C. 1915. II. 820.) Ein näheres Eingehen auf die Aufsätze von LÜPPO-CRAMER zeigt, daß diese nicht nur keine Stütze für die Zerstäubungstheorie beibringen, sondern daß auch die bisher als Dispersionsvorgang bezeichnete Strukturänderung des AgJ vielmehr als eine Reifung, d. h. Dispersitätsverminderung, zu betrachten ist. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 15. 288—92. Januar 1916. [8/10. 1915.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)
BYK.

Adolf Hnatek, *Versuche zur Anwendung strenger Selektivfilter bei spektral-photometrischen Untersuchungen. I. Die Abhängigkeit der Gradation der Bromsilbergelatine von der Wellenlänge.* Aus Unterss. des Vfs. an orthochromatischen Platten folgt, daß an denjenigen Stellen des Spektrums, die infolge der Sensibilisation eine der Blauempfindlichkeit der Platte äquivalente Empfindlichkeit annehmen, auch der Gradationsverlauf ein dem Verlauf der Gradation im blauen Teil des Spektrums äquivalenter wird. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 15. 271—88. Januar 1916. [18/10. 1915.] Wien.)
BYK.

Alfred Albertosi, *Formel zur Berechnung der Verdampfungswärme nicht-assoziierter Flüssigkeiten.* Unter der Annahme, daß sich zwei kugelförmige Moleküle proportional dem Prod. der Massen und umgekehrt proportional der sechsten Potenz der Entfernung anziehen, leitet Vf. für die Verdampfungswärme die Formel ab:

$$(1) \quad L = \alpha(\delta^{2/3} - \delta'^{2/3}) - \beta\delta' \left(1 - \frac{\delta'}{\delta}\right) + p(v' - v).$$

Dabei sind α und β spezifische Konstanten der Substanz, v und v' die Volumina der Gewichtseinheiten der Fl. und des gesättigten Dampfes bei der Siedetemperatur unter dem Druck p ; $\delta = \frac{1}{v}$, $\delta' = \frac{1}{v'}$. Für tiefere Temp. fällt in Formel (1) wegen der Kleinheit von δ' das zweite Glied weg, und die so vereinfachte Formel stimmt gut für Äthylacetat und Methylformiat in dem in Betracht kommenden Temperaturbereich. Vernachlässigt man auch $\delta'^{2/3}$ im ersten Glied, so erhält man die bekannte Beziehung, daß bei niedrigen Temp. die Verdampfungswärme linear mit wachsender Temp. abnimmt. Die allgemeine Formel (1) wird für Octan, Isopentan, Propylacetat, Methylbutyrat, CCl_4 , Äthyläther, Bzl., CO_2 geprüft und ergibt eine Genauigkeit von 0,2—0,5%. (Journ. de Chim. physique 13. 379—89. 31/12. 1915. [14/7. 1914].)
BYK.

Alfred Albertosi, *Thermisches Ausdehnungsgesetz der Flüssigkeiten unterhalb der normalen Siedetemperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der angegebenen Formel für die Verdampfungswärme leitet Vf. für die D. δ der Fl. bei der absol. Temp. T , die hinreichend tief unterhalb des kritischen Punktes liegen muß, ab: $\delta^{2/3} = A - BT$. A und B sind zwei individuelle Konstanten. Die Formel stimmt sehr gut für n . Octan, Methylbutyrat, Methylisobutytrat, $SnCl_2$, n . Heptan, Amylbromid, Äther, Äthylformiat, Amylacetat, $TiCl_3$, Amylvaleriat, Propylacetat, Methyljodid. (Journ. de Chim. physique 13. 390—98. 31/12. 1915. [14/7. 1914].)
BYK.

G. Gruber, *Mikrochemische und mikroelektrische Versuche mit Metallwolle für Schülerübungen.* Metallwollfäden kann man zur mkr. Beobachtung der B. von

Metallbäumen und zur Herst. kurzgeschlossener Mikroketten und mkr. Konzentrationsketten benutzen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 305—17. November 1915. Königsberg.)
FRANZ.

Anorganische Chemie.

A. Smits und S. C. Bokhorst, *Dampfdrucklinien im System Phosphor*. IV. (Vgl. SMITS, BOKHORST etc., Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 17. 973; 22. 1145; C. 1915. II. 522. 580.) Die früheren Dampfdruckmessungen der Vf. haben darin eine Fehlerquelle, daß sich beim Erhitzen von weißem P oberhalb 324° dieser zum Teil in violetten unter Wärmeentw. umwandelt, und daß daher die Temp. des P selbst höher ist als die der Umgebung. Im Gegensatz zu den früheren Verss. wird daher jetzt das Thermometer in unmittelbare Berührung mit dem P gebracht. Aus den so verbesserten Messungen ergibt sich, daß fl. weißer P als unterkühlter fl. violetter P anzusehen ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 106—16. 13/7. 1915. Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.; Sep. von Vf.)
BYX.

Paul Scherrer, *Die Rotationsdispersion des Wasserstoffs*. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Wasserstoffmoleküls.) DEBYE hat (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1915. 1) kürzlich ein besonders einfaches Modell für das H_2 -Molekül,

bestehend aus zwei positiv geladenen H^+ -Kernen und zwei in ihrer Mittelebene rotierenden Elektronen, angegeben u. auf Grund desselben mit Hilfe der Gesetze der Mechanik, des COULOMBSchen Gesetzes u. der Quantenhypothese die Dispersion des H_2 berechnen können. Bei der großen Unklarheit, die der Formulierung der Wrkg. eines Magnetfeldes anhaftet, erscheint es von besonderem Interesse, das Verhalten eines derartigen H_2 -Modells unter Einw. eines Magnetfeldes zu untersuchen. Als Effekt wählt Vf. die magnetische Drehung der Polarisationssebene. Er versucht, dieselbe nach Größe und Dispersion vollständig unter alleiniger Benutzung universeller Konstanten vorauszusagen. Vf. berechnet zunächst die veränderte Bewegung der Elektronen bei einem H_2 -Modell, dessen Konstitution durch vorläufige Weglassung der Quantenhypothese noch nicht vollständig festgelegt ist. Als störende Kräfte kommen die bekannten, der Geschwindigkeit proportionalen Kräfte des Magnetfeldes, sowie die elektrischen Kräfte einer beliebig polarisierten, auffallenden Lichtwelle in Betracht. Die allgemeinen Gleichungen werden im Sinne der Störungsrechnung durch sukzessive Annäherung gelöst. Als Resultat ergibt sich dabei, daß das ganze Gas nach Anlegen des Magnetfeldes aus Molekülen besteht, deren Elektronen um mittlere Bewegungen pendeln, die von der Orientierung des Moleküls in bezug auf das äußere Magnetfeld abhängig sind; das H_2 -Gas ist hierdurch kristallinisch geworden. Dann wurden die nunmehr bekannten, inneren Bewegungen zur Berechnung des elektrischen Moments eines ccm des Gases benutzt. Es läßt sich unter Verwendung früherer Ergebnisse der Elektronentheorie behaupten, daß in Richtung der magnetischen Feldstärke sich eine rechts- u. eine linkszirkularpolarisierte Welle mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen. Der Geschwindigkeitsunterschied ist der Feldstärke in erster Näherung proportional. Bekanntlich ist diese zirkulare Doppelbrechung mit der Existenz der Drehung der Polarisationssebene identisch, und die VERDETSche Konstante erscheint auf Grund der Theorie als ganz bestimmte Funktion der Schwingungszahl des einfallenden Lichtes, in der außer der LOSCHMIDT'schen Zahl N nur Ladung e u. Masse μ des Elektrons u. das PLANCK'sche Wirkungsquantum h vorkommen. Der Vergleich mit der Erfahrung wird in der Weise angestellt, daß aus

der gemessenen magnetischen Doppelbrechung des H_2 , die Werte $\varepsilon = 4,60 \cdot 10^{-10}$ und $h = 6,64 \cdot 10^{-27}$ in befriedigender Übereinstimmung mit den anderweitig bestimmten Werten dieser Konstanten berechnet werden. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 179—85. 1/6. 1915. Göttingen. Theoret. Abteil. d. Physikal. Inst.)

BYK.

Albert Colson, *Sättigungswärmen einiger Alkalisalze*. Die vom Vf. bestimmten Wärmetönungen bei Überführung von 1 Mol Salz in gesättigte Lsgg. für KNO_3 , KCl , NH_4Cl ändern sich zwischen 5 u. 21° um mindestens 7%. Ihre Temperaturabhängigkeit ist aber immer noch geringer als die der entsprechenden Lösungswärmen bei Überführung des Salzes in verd. Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 458—61. 18/10. 1915.)

BYK.

Albert Colson, *Über die Gleichgewichtswärmen und das Gesetz der gesättigten Lösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Gleichgewichtswärme ist die Differenz der Sättigungswärme u. der Additionswärme, d. h. derjenigen Wärmetönung, die auftritt, wenn man zu einer beliebigen Menge gesättigter Lsg. so viel W. hinzufügt, wie nötig ist, um ein Gramm Salz in gesättigte Lsg. zu bringen. Die Gleichgewichtswärmen werden für $NaCl$, KNO_3 , KCl , NH_4Cl bei Zimmertemp. bestimmt. Bei $NaCl$ wechselt die Gleichgewichtswärme bei etwa 0° ihr Vorzeichen. Hiernach müßte bei dieser Temp. eine entsprechende Änderung der Löslichkeit auftreten. Aber diese nimmt merkwürdigerweise von -15° bis $+108^\circ$ regelmäßig zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 586—89. 15/11. 1915.)

BYK.

Albert Colson, *Widersprüche zwischen der tatsächlichen und berechneten Löslichkeit verschiedener Natriumsalze*. (Vgl. vorst. Ref.) Ebenso wenig wie für $NaCl$ läßt sich für Na_2CO_3 die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit aus der Gleichgewichtswärme richtig berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 787—90. 20/12. 1915.)

BYK.

W. Voigt, *Das Dispersionsgesetz der magneto-optischen Effekte im Ultrarot bei Eisen und Kobalt*. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 193—208. — C. 1915. II. 1169.)

BYK.

G. K. Burgess und I. N. Kellberg, *Über eine angebliche Allotropie des Kupfers*. Vf. bestimmen den Widerstand von Cu-Drähten zwischen 0 und 100° und finden dabei einen kontinuierlichen Verlauf. Sie schließen daraus, daß der von COHEN und HOLDERMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 419; C. 1914. II. 121) angegebene Umwandlungspunkt des Cu bei 70° nicht existiert, und daß sich gewöhnliches Cu nicht in einem metastabilen Zustand befindet. (Journal of the Washington Academy of Sciences 5. 657—62. 19/12. 1915. Washington. Bureau of Standards.) BYK.

B. Bogitch, *Über die gegenseitige Löslichkeit von Kupfer und Blei*. Pb u. Cu bilden zusammengeschmolzen zwei Schichten, wenn der Cu-Gehalt zwischen 34,5 und 87% liegt. Die Temperaturgrenzen für die Existenz einer derartigen Doppelschicht sind die Erstarrungstemp. der oberen Schicht (340°) und 375°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 416—19. 4/10. [27/9.] 1915.)

BYK.

B. Bogitch, *Über die Erstarrungskurve des Systems Ammoniumnitrat-Bleinitrat*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Extrapolation der Kurve ergibt sich der F. des unterhalb des F. sich zersetzenden $Pb(NO_3)_2$ zu 450—470°. $Pb(NO_3)_2$ löst sich auffallend langsam in $(NH_4)NO_3$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 790—91. 20/12. 1915.) BYK.

Organische Chemie.

P. Carles, *Ein Betrug beim rohen und gereinigten Weinstein.* (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 147—51. 15/7. 1915. — C. 1915. II. 783.) DÜSTERBEHN.

Frederick Daniel Chattaway und William James Lambert, *Monotrope polymorphe Anilide.* Es ist sehr wahrscheinlich, daß alle *Anilide* in drei Formen, nämlich in wolligen Fasern, in Nadeln oder Prismen u. in derben Krystallen krystallisieren; soweit noch nicht alle drei Formen beobachtet worden sind, mag dies an der Unkenntnis der Bedingungen oder der großen Umwandlungsgeschwindigkeit liegen. Die nähere Unters. des *p*-Bromacetanilids und des 2,4-Dibromacetanilids ergibt, daß beim Abkühlen einer h. alkoh. Lsg. lange Nadeln entstehen, die sich bei gewöhnlicher Temp. langsam wieder auflösen, während derbe Krystalle sich ausscheiden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt sehr vom Stoff und vom Mittel ab; in Bzl. und Chlf. ist sie groß, in 50%ig. A. sehr klein. Mit steigender Temp. nimmt die Geschwindigkeit schnell zu. Zwischen 0° und F. ist die derbe Form die beständige; hieraus folgt noch nicht, daß der Umwandlungspunkt oberhalb F. liegt, denn er kann auch bei tiefen Temp. liegen, sich dann aber wegen zu geringer Umwandlungsgeschwindigkeit der Beobachtung entziehen. Diese Frage könnte durch Löslichkeitsbestimmungen entschieden werden; die beiden Anilide haben aber in dem kleinen Temperaturbereich, der wegen der Umwandlung nur zur Verfügung stand, für beide Formen parallele Löslichkeitskurven, so daß sie vorläufig als monotrop anzusehen sind.

Folgende Löslichkeiten in g auf 100 g alkoh. Lsg. wurden für: 1. *p*-Chloracetanilid; 2. 2,4-Dichloracetanilid; 3a. *p*-Bromacetanilid (derb), 3b. (Nadeln); 4a. 2,4-Dibromacetanilid (derb), 4b. (Nadeln); 5. 4-Chlor-2-bromacetanilid (derb); 6. 2-Chlor-4-bromacetanilid (derb) durch Wägen der Lsg. und ihres Rückstandes bestimmt:

	1.	2.	3a.	3b.	4a.	4b.	5.	6.
5°	—	—	4,244	4,569	2,480	3,062	—	—
10°	3,278	3,008	4,847	5,231	2,876	3,535	4,334	2,575
15°	3,777	3,564	5,561	5,981	3,382	4,049	5,088	2,961
20°	4,366	4,192	6,390	6,945	4,002	4,804	5,986	3,466
25°	5,040	4,962	7,300	—	4,714	—	7,043	4,095
30°	5,828	5,864	8,440	—	5,615	—	8,328	4,891
35°	6,700	6,937	9,715	—	6,686	—	9,844	5,820
40°	7,728	8,276	11,156	—	7,914	—	11,586	6,887
45°	8,918	9,750	12,767	—	9,357	—	13,718	8,186.

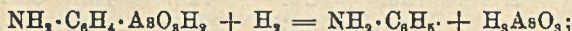
(Journ. Chem. Soc. London 107. 1766—73. Dezember [1/11.] 1915. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Fr. Fichter und Ephraim Elkind, *Elektrochemische Versuche mit organischen Arsenverbindungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1150; C. 1915. II. 397.) Vff. untersuchten das Verhalten organischer As-Verbb. bei der elektrochemischen Reduktion. Für die Darst. von *p*-Aminophenylarsinsäure ist es vorteilhaft, ein Gemisch von 300 g Anilin u. 142 g Arsensäure, auf kleine Kölbchen verteilt, 12 Stdn. auf 150° zu erhitzen (vgl. BENDA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2367; C. 1908. II. 782). Die Verss. an fetten und aromatischen Arsensäuren haben gezeigt, daß das fünfwertige As in organischen Verbb. nur in saurer Lsg. durch elektrolytischen H reduziert wird. Die zu reduzierende Lsg. gibt man in eine Zelle, die mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens verschlossen ist; dieser trägt die kolben-

förmige gestielte Kathode und ein Gasableitungsrohr. Der Anodenraum besteht aus einem Becher, in welchem eine Bleischlange als Anode und als Kühler dient. Kathodenflüssigkeit: *p*-Aminophenylarsinsäure in $\frac{2}{1}$ -n. HCl, Anodenflüssigkeit: $\frac{2}{1}$ -n. HCl. Bei luftdichtem Abschluß der Zelle wird die Aminophenylarsinsäure über *p*-Aminophenylarsenoxyd hinweg zum *p*-Aminophenylarsin reduziert, das als Chlorhydrat gelöst bleibt:

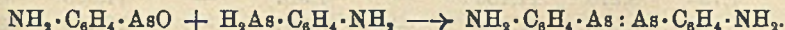


Bei ungenügendem Luftabschluß wird das Aminophenylarsin zu *p*-Arsenoanilin oxydiert (Hydrochlorid: gelb, swl.). Mit Hilfe des erwähnten App. wurde der Einfluß verschiedener Faktoren auf den Verlauf der Reduktion untersucht. Einfluß des Kathodenmaterials. Besonders wirksam erwiesen sich amalgamierte Zn-Kathoden. Weniger günstig arbeitete eine Hg-Kathode und eine amalgamierte Pb-Kathode, am ungünstigsten eine einfache Pb-Kathode. Die Steigerung der Stromdichte hat an Pb-Kathoden einen günstigen Einfluß; an amalgamierten Kathoden läßt sich keine Verbesserung der Ausbeuten erzielen. Einfluß der Zus. des Katholyten. Mitunter erfolgen auf der Oberfläche der Kathoden ölige Abscheidungen des Aminophenylarsins, infolge der Verarmung der Umgebung der Kathode an HCl; man kann dies vermeiden durch Anwendung von alkoh. HCl. Eine höhere Anfangskonz. als $\frac{2}{1}$ -n. HCl ist dagegen ungünstig, weil das Hydrochlorid des Aminophenylarsins in konz. S. weniger l. ist und als weiße Schicht die Kathode bedeckt. NaCl-Zusatz hat ähnliche Wrkg. Bei Zugabe von $\frac{5}{1}$ -n. NaCl zu der an einer amalgamierten Zn-Kathode in $\frac{2}{1}$ -n. HCl erhaltenen farblosen Reduktionsflüssigkeit fällt das HCl-Salz quantitativ in Form weißer Nadelchen aus, die sich an der Luft gelb färben. Bei Verwendung von $\frac{2}{1}$ -n. H_2SO_4 als Katholyten treten ähnliche Schwierigkeiten auf, da das Sulfat des *p*-Aminophenylarsins in verd. H_2SO_4 fast unl. ist. Gegen elektrolytische Reduktion in alkal. Mitteln ist *p*-Aminophenylarsinsäure völlig widerstandsfähig. Bei den Reduktionsverss. muß man sorgfältig kühlen, weil bei höherer Temp. Spaltung erfolgt nach der Formel:



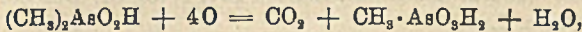
die arsenige S. wird dann an der Kathode zu AsH_3 reduziert.

Elektrolytische Reduktion des *p*-Aminophenylarsenoxyds. Die Verb. läßt sich in HCl-Lsg. glatt reduzieren; noch leichter erfolgt die Reduktion in $\frac{2}{1}$ -n. NaOH. Bei dieser Reduktion bildet sich, auch bei völligem Luftabschluß, *p*-Arsenoanilin. Zunächst bildet sich wahrscheinlich *p*-Aminophenylarsin, das mit Aminophenylarsenoxyd zu *p*-Arsenoanilin umgesetzt wird:



In alkal. Lsg. verläuft die Kondensation sehr rasch, und an Pb-Kathoden bekommt man *p*-Arsenoanilin mit theoretischer Ausbeute. An Hg-Kathoden in saurer Lsg. erhält man dagegen *p*-Aminophenylarsin. Kathoden aus Pb, aus amalgamiertem Pb u. amalgamiertem Zn arbeiten mit gleicher Stoffausbeute; Cu bleibt wesentlich zurück. — Daß *p*-Aminophenylarsenoxyd leichter reduzierbar ist, als *p*-Aminophenylarsinsäure, läßt sich elektrochemisch beweisen, indem ersteres sich an einer H entwickelnden Pt-Kathode in $\frac{2}{1}$ -n. H_2SO_4 im Vergleich mit *p*-Aminophenylarsinsäure als ein wirksamer Depolarisator erweist. — *Phenylarsinsäure* wird in alkal. Lsg. nicht angegriffen. In einer Mischung von A. und wss. HCl wird sie zu *Phenylarsin* reduziert, das sich als Öl abscheidet. — *o*- und *p*-Nitrophenylarsinsäure kann in alkal. Lsg. so reduziert werden, daß nur die Nitrogruppe angegriffen wird. Bei der Reduktion von *o*-Nitrophenylarsinsäure in $\frac{2}{1}$ -n. Na-Acetat an einer Pt-U-Rohrkathode wurde *Hydrazobenzol-o,o'*-diarsinsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}$.

$C_6H_5 \cdot AsO_3H_2$, erhalten; hellbraunes Pulver; l. in NH_3 und in konz. SS. mit roter Farbe; reduziert ammoniakal. $AgNO_3$; an der Luft bildet sich eine schokoladenbraune, nicht mehr reduzierend wirkende S. Neben der Hydrazoverb. bilden sich kleine Mengen *o*-Aminophenylarsinsäure. In HCl-Lsg. wird auch die Arsinsäuregruppe reduziert, und es bildet sich *o*-Arsenoanilin (Hydrochlorid). Die Reduktion von *p*-Nitrophenylarsinsäure in NH_3 + $(NH_4)_2CO_3$ lieferte zunächst die *Hydrazoverb.*, die an der Luft in *Azobenzoldiarsinsäure* (vgl. KARRER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2359; C. 1912. II. 1629) überging. — Bei der elektrolytischen Reduktion der *Kakodylsäure* in der Tonzelle an der Pb-Kathode beobachtet man starken H-Verbrauch; an der amalgamierten Zn-Kathode erhält man in guter Ausbeute *Kakodyl*, das beim Öffnen der Tonzelle entflammt, und geringe Mengen *Dimethylarsin*, das sich mit dem H verflüchtigt. — Für die elektrolytische Oxydation der *Kakodylsäure* wählten Vff. alkal. Lsgg.; da die *Kakodylsäure* unter diesen Umständen an der Kathode nicht angegriffen wird, konnte man ohne Diaphragma arbeiten. Der anodische O wird von der *Kakodylsäure* unvollkommen ausgenutzt; als Endoxydationsprod. entsteht Arsensäure. Zur Entscheidung der Frage, ob *Kakodylsäure* sofort zu H_3AsO_4 oxydiert wird, wurde die $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, in der die Oxydation vorgenommen wurde, vor und nach der Elektrolyse auf den CO_2 -Gehalt geprüft. Es ergab sich, daß zunächst *Monomethylarsinsäure* gebildet wird nach der Gleichung:



welche dann weiter oxydiert werden kann zur Arsensäure:



Die *Monomethylarsinsäure* wurde aus der Lsg. als Mg-Salz isoliert; amorph. — Elektrolytisches Leitvermögen der Arsinsäuren (bei 25°): *Phenylarsinsäure*: $\mu_\infty = 372$, $k_{Mittel} = 0,11$; *p*-Aminophenylarsinsäure: $\mu_\infty = 370$; $k_{Mittel} = 0,028$; *o*-Nitrophenylarsinsäure: $\mu_\infty = 370$, $k_{Mittel} = 0,17$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 239—50. 12/2. 1916. [9/12. 1915.] Basel. Anorg. Abt. Chem. Anstalt.) SCHÖNFELD.

L. Vanino und Fr. Mussgnug, *Über acetylsalicylsaures Wismut*. Gibt man eine konz. wss. Lsg. von 16 g Wismutnitrat und 6 g Mannit in eine Lsg. von 20 g acetylsalicylsaurem Na, so scheidet sich sofort ein Nd. von acetylsalicylsaurem Wismut, $C_{27}H_{31}O_{13}Bi$, ab, der nochmals in wenig Aceton gel. und mit möglichst wenig W. ausgefällt wird. Der F. ist unscharf; das Salz ist ll. in Aceton und Eg., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in A., Ä. und Lg. Das Salz ist zersetzlich. Die physiologische Unters. ergab vor den bekanntesten Acetylsalicylaten keine Vorzüge. (Arch. der Pharm. 253. 511—12. 8/1. 1916. [1/12. 1915].) DÜSTERBEHN.

Frederick Daniel Chattaway und William James Lambert, *Die Umwandlungspunkte der polymorphen Phthalylhydrazide* (vgl. S. 97). Aus der Löslichkeit der beiden Formen des *Phthalylphenylhydrazids* in A. in g auf 100 g Lsg.:

	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
gelblich	0,428	0,517	0,614	0,749	0,913	1,098	1,313
tiefgelb	0,438	0,518	0,602	0,730	0,883	1,055	1,257

folgt, daß der Umwandlungspunkt in der Nähe von 10° liegt. Unter Berücksichtigung der Löslichkeiten in Chlf., Essigester und Aceton in der Nähe von 10° findet man, daß der Umwandlungspunkt bei 9,5° liegt. Bei der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit bei etwa 10° und der geringen Dichtedifferenz der beiden Formen ist eine dilatometrische Best. nicht möglich. Die Löslichkeiten der beiden Formen bei 25° in verschiedenen Fl.:

	Bzl.	A.	Chlf.	Essigester	Aceton
gelblich	0,910	0,913	4,484	4,654	10,060
tiefgelb	0,882	0,883	4,324	4,489	9,963

stehen in einem konstanten Verhältnis zueinander, wodurch VAN'T HOFFS Forderung, daß das Verhältnis der Löslichkeiten enantiotroper Formen eines Stoffes bei einer gegebenen Temp. vom Lösungsmittel unabhängig ist, bestätigt wird. Die Löslichkeit der beiden Formen des *Phthalylphenylmethylhydrazids* in A.:

	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
gelblich	0,705	0,819	0,999	1,302	1,697	2,239	2,922
orange	0,913	1,029	1,213	1,523	1,931	2,474	3,205

kann wegen der eintretenden Umwandlung nicht bis zum Umwandlungspunkt bestimmt werden, doch muß dieser nach der Extrapolation des Verhältnisses der Löslichkeiten in der Nähe von 55° liegen. Ferner wachsen in einem mit Aceton bedeckten Gemisch beider Formen bei 55° die gelblichen, bei 55,5° die orangen Krystalle. Bei der dilatometrischen Best. in Ggw. von Aceton oder Essigester wird der Umwandlungspunkt bei 55,1° gefunden. Löslichkeit der gelblichen Form bei 30°: 2,239 in A., 4,547 in Methylalkohol; der orangen Form: 2,474 in A., 5,033 in Methylalkohol. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1773—81. Dezember [1/11.] 1915. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Prosper H. Marsden, *Persisches Galbanum*. Es wird eine vom Persischen Golf stammende Probe Galbanum beschrieben, welche in einem ausgehöhlten Umbelliferenstamm verpackt war. Die Droge bestand aus einer orangegelben, klebrigen M., die matte Tränen von gelber Farbe enthielt, einen terpentinartigen, aber nicht moschusartigen Geruch und einen stark bitteren Geschmack besaß. Die Probe enthielt 7,36% W. und 2,29% Asche, gab die Umbelliferonreaktion, mit HCl erst beim Erwärmen eine rotviolette, mit Chlf. und Kalilauge beim Erhitzen eine braune Färbung. 78,55% des Gummiharzes waren in k. A. l.; von 5,93 g wurden gel. im Soxhletapp. 0,25 g von PAe., 2,875 g von Ä., 0,060 g von Methylalkohol, 0,340 g von 49° h. W. Der PAe.-Extrakt lieferte bei der Wasserdampfdest. eine geringe Menge eines farblosen Öles von charakteristischem Galbanumgeruch. Beschrieben wird ferner der Ausfall einiger HIRSCHSOHN'schen Rkk. und der mkr. Bau der in der Probe aufgefundenen Früchte. (Pharmaceutical Journ. [4] 41. 356—58. 18/9. 1915.)

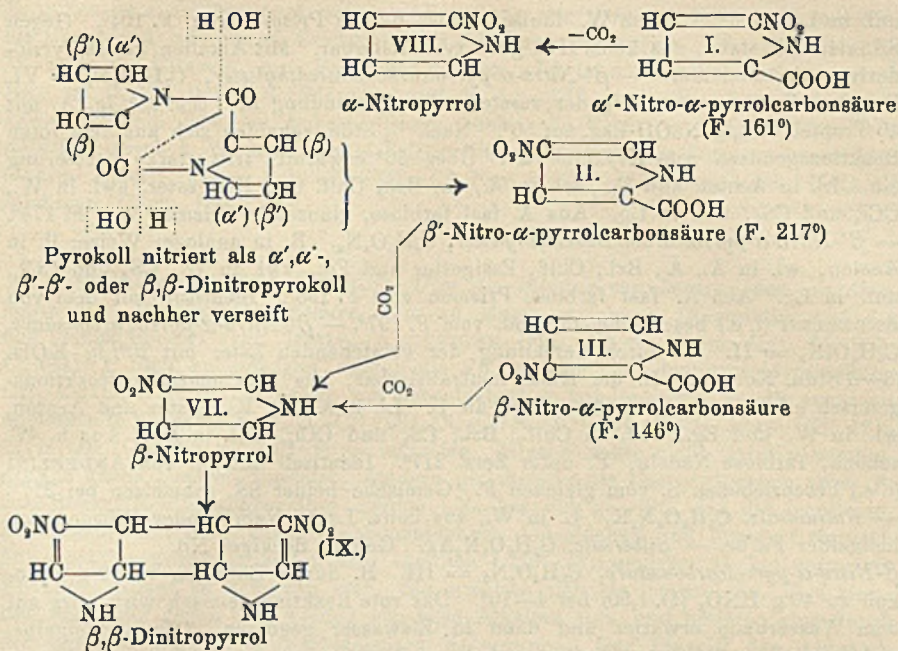
DÜSTERBEHN.

William Küster, *Über die Konstitution des Hämins und des Bilirubins*. Kritische Besprechung der Ansichten O. PILOTYS (vgl. LIEBIG'S Ann. 406. 348; C. 1914. II. 1447) über die Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffes. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 152—60. 19/10. [7/9.] 1915. Stuttgart.)

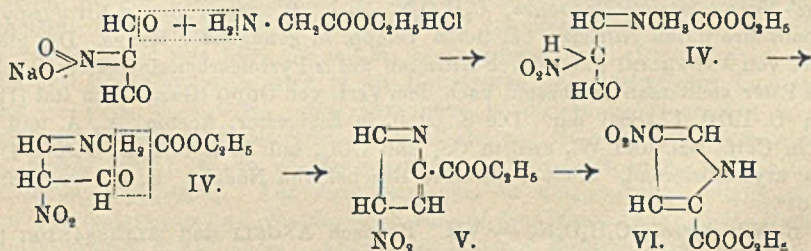
PFLÜCKE.

William J. Hale und William V. Hoyt, *Die Konstitution der Nitro- α -pyrrolcarbonsäuren*. Drei verschiedene symmetrische Dinitroderivate ($\alpha'\alpha'$, $\beta'\beta'$ u. $\beta\beta$) des *Pyrokolls* sind möglich, durch Hydrolyse derselben müssen drei verschiedene (α' -, β' - und β -) *Nitro- α -pyrrolcarbonsäuren* gebildet werden.

Die drei nitrierten SS. sind von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 103; 19. 1080), sowie ANDERLINI (Gazz. chim. ital. 19. 350) beschrieben. Die Konstitution derselben ist jedoch nicht festgestellt worden. Die Synthese der β' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure (II.) führte zur Identität einer der drei SS. Durch Kondensation von Na-Nitromalonaldehyd und Glycinäthylesterhydrochlorid kommt man zum β, β -Aldehydonitroäthylidenaminoessigsäureäthylester (IV.), aus welchem



durch innere Kondensation unter Ringbildung die labile Verb. (V.) gebildet wird, die durch Umlagerung in die stabilere Form (VI.) übergeht. Durch Verseifung des Esters (VI.) resultiert die S. II., die identisch ist mit der von ANDERLINI (l. c.) beschriebenen S. Die Konstitution der beiden SS. I. und III. ist durch Abbau zu den Nitropyrrolen (VII. u. VIII.) erwiesen. Die S. III. ergibt beim Erhitzen mit Naphthalin unter CO_2 -Abspaltung das gleiche β -Nitropyrrrol (VII.) vom F. $63,5^\circ$ wie die S. II. Dieses β -Nitropyrrrol ist identisch mit dem von ANGELI und ALESSANDRI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [1] 20. 311; C. 1911. I. 1420) beschriebenen. Gleichzeitig wird das dimolekulare Dinitrodipyrrol (IX.) vom F. 101° gebildet. Die S. I. ergibt in gleicher Weise ein unstabiles Nitroprod., welches wahrscheinlich α -Nitropyrrrol darstellt.



Experimenteller Teil. β, β -Aldehydonitroäthylidenaminoessigsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ = IV. B. durch gelindes Erwärmen äquimolekularer Mengen von N-Nitromalonaldehyd (1,6 g) (Amer. Chem. Journ. 22. 25; C. 99. II. 609) u. Glycinäthylesterhydrochlorid (1,4 g) (FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 151; C. 1902. I. 1018) in 6–7 ccm 60–70% A. Nach 15–30 Min. langem Stehen fällt das gelbe Kondensationsprod. aus. Der Ester ist ll. in Aceton, Chlf., Essigester u. Eg., wl. in A., Ä., W. und Bzl., aus welchen es gut krystallisiert; swl. in CS_2 und CCl_4 ,

unl. in Lg. Aus A. oder W. dünne, schwachgelbe Prismen vom F. 104°. Gegen SS. ziemlich stabil, aus konz. HCl gut krystallisierbar. Mit Alkalien in das Pyrrol-derivat umwandelbar. — β' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäureäthylester, $C_7H_9O_4N_2$ = VI. B. durch Erwärmen von 1 g der vorstehenden Verbindung in 8 ccm 65%ig. A. mit 40 Tropfen 20%ig. NaOH-Lsg. auf 50°. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. scheiden sich aus dem roten Reaktionsgemisch rote Krystalle ab. Über 50° erwärmt, tritt starke Verteerung ein. Ll. in Aceton und Eg., wl. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Essigester, swl. in W., CCl_4 und CS_2 , unl. in Lg. Aus A. fast farblose, glänzende Prismen vom F. 174°. — β' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäuremethylester, $C_6H_7O_4N_2$. B. in analoger Weise; ll. in Aceton, wl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Essigester und Eg., swl. in W., CS_2 und CCl_4 , unl. in Lg. Aus A. fast farblose Prismen vom F. 198°. Identisch mit dem von ANDERLINI (l. c.) beschriebenen Prod. vom F. 197°. — β' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure, $C_5H_4O_4N_2$ = II. B. durch Verseifung der vorstehenden Ester mit 20%ig. KOH. (5–6 Stdn. Kochen.) In der Kälte neutralisierbar, aus dem neutralen Reaktionsgemisch erhält man durch Ausäthern die S. Ll. in A., Ä., Essigester und Aceton, wl. in W. und Eg., swl. in Chlf., Bzl., CS_2 und CCl_4 , unl. in Lg. Aus h. W. schöne, farblose Nadeln, F. unter Zers. 217°. Identisch mit der von ANDERLINI (l. c.) beschriebenen S. vom gleichen F. Gemische beider SS. schmelzen bei 217°. — Kaliumsalz, $C_5H_3O_4N_2K$. L. in W., aus konz. Lsgg. Nadeln oder Prismen von hellgelber Farbe. — Silbersalz, $C_5H_3O_4N_2Ag$. Gelber, flockiger Nd.

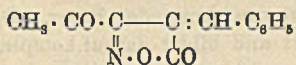
β -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure, $C_5H_4O_4N_2$ = III. B. durch Einfügen von 2 g Pyrokoll zu 40 g HNO_3 (D. 1,50) bei 4–10°. Das rote Reaktionsgemisch wird kurz auf dem Wasserbade erwärmt und dann in Eiswasser gegossen. Der dunkelgelbe, nichtkrystalline Nd. von Dinitropyrokoll wird abfiltriert und sofort mit 20 ccm 20%ig. NaOH-Lsg. behandelt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe mit H_2SO_4 keine Ausfällung mehr ergibt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit H_2SO_4 neutralisiert und die gebildete S. durch Ä-Extraktion gewonnen. Ll. in Aceton, A., Ä., Essigester oder Eg., wl. in Chlf., Bzl. oder W., swl. in CS_2 und CCl_4 , unl. in Lg. β' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure ist in W. etwas leichter l. als diese S., während die α' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure weniger l. ist. Aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser in Form farbloser Nadeln krystallisierbar. F. der wasserfreien S. 146°. Identisch mit der von CIAMICIAN (Gazz. chim. ital. 12. 39) beschriebenen S. — β -Nitro- α -pyrrolcarbonsäuremethylester, $C_6H_7O_4N_2$. B. aus dem Ag-Salz der S. und Methyljodid. Ll. in Aceton, wl. in A., Ä., Bzl., Essigester, Chlf. und Eg., wl. in W., unl. in Lg. Aus A. F. 162°. — α' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure, $C_5H_4O_4N_2$ = I. B. neben der β -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure durch Nitrieren bei tiefen Temp. in genügender Menge. Die gleiche S. ist von ANDERLINI (l. c.) durch Nitrieren des α -Pyrrolcarbonsäureesters erhalten. Den Ester stellt man am besten nach dem Verf. von ODDO (Gazz. chim ital [I] 39. 649; C. 1910. I. 1884) dar. Die S. ist ll. in Essigester, Aceton, A., Ä. und Eg., wl. in Chlf., Bzl. und W., swl. in CS_2 und CCl_4 , unl. in Lg. Aus W. mit 1 Mol. H_2O krystallisierend. Kleine, farblose Büschel von Nadeln. F. der wasserfreien S. 161°.

β -Nitropyrrrol, $C_4H_4O_3N_2$ = VII. B. nach ANGELI und ALLESSANDRI (l. c.) F. 63,5°. Die gleiche Verb. resultiert beim Erhitzen der β' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure (II.) oder der β -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure (III.) mit der gleichen Menge Naphthalin im geschlossenen Rohr. Durch Behandeln mit Eiswasser und nachherigem Ansäuern resultiert β -Nitropyrrrol. Da dies Nitropyrrrol aus β' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure resultiert, liegt β -Nitropyrrrol vor. Die dritte Säure: α' -Nitro- α -pyrrolcarbonsäure (I.) ergibt bei der gleichen Behandlung ein gelbes, unstabiles Öl, welches wahrscheinlich α -Nitropyrrrol (VIII.) darstellt. Die Unstabilität dieser Verb. ist analog der von α -Nitrothiophen u. α -Nitrofurfuran. — β,β -Dinitropyrrrol, $C_4H_2O_3N_4$.

B. neben dem β -Nitropyrrol bei der Abspaltung von CO_2 aus den SS. II und III. als Hauptprod. oder durch Erwärmen des β -Nitropyrrols auf ca. 70° . F. 101° . Aus W. hellgelbe Prismen, aus Bzl. gelbe Platten. Ll. in A., Aceton, Essigester und Eg., wl. in W., Bzl. und Chlf., fast unl. in Lg., CCl_4 und CS_2 . In wasserfreien Lösungsmitteln und bei höherer Temp. behält die Verb. die dimolekulare Konstitution, durch k. W. bereits zum Teil in die monomolekulare Form umwandelbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2538—52. Nov. [14/8.] 1915. Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Otto Diels und Karl Schleich, *Über die Bildung von Isoxazolonen aus Aldehyden und Isonitrosolävulinsäure*. Um zu einem ergiebigen Darstellungsverf. für das Benzaldiacetyl (vgl. DIELS, ANDERSONN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 883; C. 1911. I. 1353) zu gelangen, haben die Vff. versucht, die Isonitrosolävulinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, mit Benzaldehyd zu kondensieren, um die eventuell entstehende Benzalverb., $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bezw. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zu verseifen. Hierbei sollte nicht nur die Oximido-gruppe durch Sauerstoff ersetzt, sondern gleichzeitig die Carboxylgruppe unter B. von Benzaldiacetyl abgespalten werden. Es hat sich gezeigt, daß die Isonitrosolävulinsäure mit Aldehyden, wie Benzaldehyd, Anisaldehyd und Furfuröl reagiert. Die Reaktionsprodd. enthalten aber sämtlich 1 Mol. W. weniger, als bei normalem Reaktionsverlauf zu erwarten war. Sie erweisen sich als Isoxazolone, sind ziemlich beständig gegen SS., werden von verd. Alkalien zers. und besitzen eine durch die üblichen Reagenzien nachweisbare Ketogruppe. Der Eingriff des Aldehydmoleküls erfolgt demnach an der dem Carboxyl benachbarten Methylengruppe und führt bei der Rk. zwischen Benzaldehyd und Isonitrosolävulinsäure zum 5-Keto-



4-benzal-3-acetyl-4,5-dihydroisoxazol (s. nebensteh. Formel). Die für die Gewinnung von Benzaldiacetyl in Betracht kommende Benzalisonitrosolävulinsäure konnte bis jetzt nicht erhalten werden. — Die Isonitrosolävulinsäure

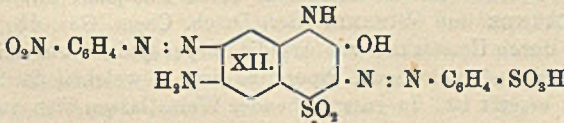
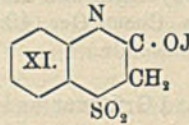
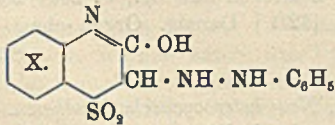
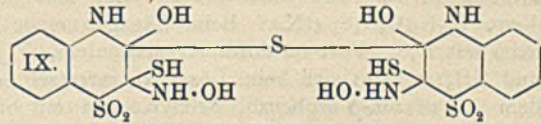
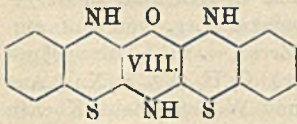
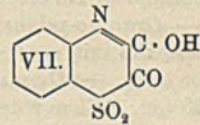
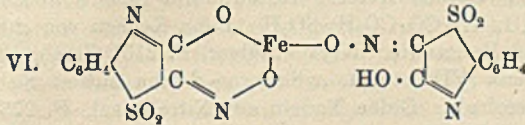
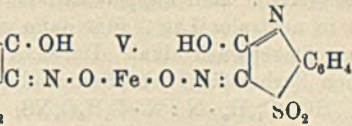
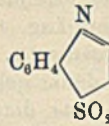
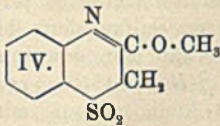
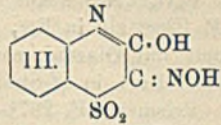
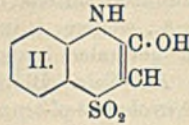
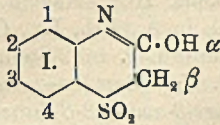
wird erhalten, wenn man Acetbernsteinsäureester mit wss. KOH 12 Stdn. sich selbst überläßt, dann wss. NaNO_2 -Lsg. hinzufügt und unter Eiskühlung mit H_2SO_4 ansäuert. Krystalle aus Ä., F. 119° . — 5-Keto-4-benzal-3-acetyl-4,5-dihydroisoxazol (s. obenstehende Formel). Aus Isonitrosolävulinsäure in 37%ig. HCl mittels Benzaldehyd. Schwefelgelbe, prismatische Blättchen aus Methylalkohol, F. 124° ; ll. in Bzl., Chlf., weniger l. in A., wl. in Ä. Wird beim Erhitzen mit Alkalien, verd. H_2SO_4 , Oxal- oder Phthalsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd zers. Mit HBr in Eg. entsteht eine rote Lsg., die mit W. einen grünen Nd. liefert. Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin wird in der Hauptsache Benzaldehydphenylhydrazon erhalten. — Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus dem eben beschriebenen Isoxazolone in w. Propylalkohol mittels Hydrazincarbon säuremethylester. Gelbe Nadeln aus Ameisensäure, F. 200° (Zers.), zl. in sd. Ameisensäure und Eg., wl. in A. und Chlf. — Semicarbazone, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus dem Isoxazolone in Methylalkohol mittels einer methylalkoh.-essigsäuren Lsg. von Semicarbazid auf dem Wasserbade. Gelbe Nadeln aus Ameisensäure, F. 212° (Zers.), zwl. in sd. Eg. und Ameisensäure, fast unl. in Ä. und A. — 5-Keto-4-furyliden-3-acetyl-4,5-dihydroisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Aus Isonitrosolävulinsäure in 37%ig. HCl mittels Furfuröl unter Eiskühlung. Tiefgelbe Nadeln aus Ameisensäure, F. 126° ; ll. in w. A., Bzl., Eg., Ameisensäure; wl. in Ä., unl. in W.; besitzt einen eigentümlichen Geruch. — Semicarbazone. Hellbraune Blättchen, schm. oberhalb 300° , meist swl. — 5-Keto-4-anisal-3-acetyl-4,5-dihydroisoxazol, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Aus Isonitrosolävulinsäure in 37%ig. HCl mittels Anisaldehyd unter Eiskühlung. Gelbe Nadeln aus A., F. 162° ; ll. in Eg., weniger l. in Ä., A.,

fast unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 284—89. 12/2. [10/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

M. Claasz, *Über einige Derivate des Sulfazons. II. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.* (I. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 747; C. 1912. I. 1374.) Dem Sulfazon kommt von den beiden früher diskutierten Formeln I. u. II. nach seinen Rkk. die erstere zu. Das Sulfazon (α -Oxysulfazin) hat ausgesprochenen Phenolcharakter; es gibt leicht lösliche Alkalisalze und schwer lösliche Erdalkalisalze. Mit FeCl_3 entsteht keine Färbung. Die Basizität ist stark vermindert; HCl und H_2SO_4 geben keine isolierbaren Salze, HNO_3 ein schwer lösliches Nitrat. Halogene werden leicht aufgenommen; sie treten ausnahmslos in β -Stellung. Mit Nitriersäure entsteht das *3-Nitro- α -sulfazon*, mit rauchender H_2SO_4 die *α -Sulfazon-3-sulfosäure*. Salpetrige S. reagiert mit den Methylenwasserstoffen unter B. des *α -Sulfazon- β -oxims* (III.). Dementsprechend läßt sich das 3-Nitrosulfazon in der β -Stellung oximieren, sowie auch bromieren. Methyljodid gibt den Methyläther (IV.). Das Nitrosulfazon läßt sich zu dem *3-Aminosulfazon* reduzieren, das sowohl als aktive, als auch als passive Azokomponente verwendbar ist. Das α -Sulfazon- β -oxim und das 3-Nitrosulfazon- β -oxim stehen konstitutionell den Nitrosfarbstoffen der Phenol- und Naphtholreihe nahe, sie unterscheiden sich jedoch durch den Mehrgehalt eines Wasserstoffatoms in der Auxochromgruppe. Sie sind wie jene Beizenfarbstoffe, jedoch von weit größerer Acidität. Sie verhalten sich wie Phenolcarbonsäuren. Auf Metalle, z. B. Fe, wirken sie unter Salzbildung ein. Der Eisenlack des Sulfazonoxims ist blau und läßt sich auf der Wollfaser direkt erzeugen. Erwärmt man das Färbematerial in einer wss. Oximlsg. mit Eisenspänen nur kurze Zeit, so färbt es sich intensiv blau, das Bad bleibt aber vollkommen farblos. Erst nach völliger Sättigung der Faser mit Farbstoff nimmt auch das Bad eine blaue Farbe an. Dieser Vorgang beruht auf einer Oxydationswirkung der Faser. Das farblose Ferrosalz (V.) wird zu Ferrisalz (VI.) oxydiert und bildet darauf komplexe Verb. von großer Beständigkeit. Die Baumwollfaser wirkt nicht oxydierend auf das Ferrosalz. Sie muß vorher gebeizt werden, dann wird auch sie tief indigoblau gefärbt. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlg. gibt das Sulfazon *Oxanil-o-sulfosäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H})^2$. Das β -Keto- α -sulfazon (VII.) läßt sich weder durch Oxydation des Sulfazons, noch durch Spaltung des α -Sulfazon- β -oxims gewinnen. Letzteres gibt mit Mineralsäuren unter Aufspaltung des Heteroringes *Oxanil-o-sulfinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{SO}_2\text{H}$. Ähnliche Erscheinungen treten beim Behandeln des Oxims mit Reduktionsmitteln ein, indem das zunächst entstehende, aber nicht isolierbare β -Amino- α -sulfazon sofort in andere Verb. umgewandelt wird. Bei der Reduktion wird unter bestimmten Bedingungen die Oximgruppe als NH_3 abgespalten, aber nicht das Sulfazon zurückgebildet, sondern der Ring zur Sulfinsäure aufgespalten. Dies ist der Fall bei Anwendung von Zn und Essigsäure, auch von Na-Amalgam selbst in neutraler Lsg. in Ggw. von MgSO_4 . Bei der Einw. von Sn und HCl entsteht aus 2 Mol. des primär gebildeten Amins ein Imin, worauf Kondensation zum Oxazin erfolgt. Gleichzeitig erfolgt die Reduktion der beiden Sulfogruppen; es entsteht das Dibenzthiazoxazin (VIII.). Die Reduktion des Oxims mittels Schwefelammonium führt zu der Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_6$ (IX.). Der Vers., das Amin durch reduktive Spaltung der Sulfazonazofarbstoffe zu erhalten, führte nicht zum Ziel, da diese Farbstoffe sowohl mit SnCl_2 , als auch mit Phenylhydrazin nur zum Hydrazone (X.) reduziert werden.

Sulfazonitrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$. Aus Sulfazon und 60—70%ig. HNO_3 bei ca. 70°. Schwach gelbliche Blättchen; wird aus 50%ig. Essigsäure umkristallisiert; verpufft bei 172°. — β,β -Dichlor- α -sulfazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{NCl}_2\text{S}$. Beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von α -Sulfazon in Eg. Blättchen aus A., F. 182°; ll. in A. und Eg.

in der Wärme, unl. in Ä., W., Bzl., Lg., Chlf.; l. in Alkalien. — β, β -Dibrom- α -sulfazon, $C_8H_5O_3NBr_2S$. Aus α -Sulfazon in verd. Essigsäure mittels Br in Eg. Prismen aus Essigsäure; F. 214°; ll. in A. und Essigsäure, unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf.; l. in Alkalien. Alkoh. $AgNO_3$ fällt in der Wärme alles Br als $AgBr$. — β, β -Dijod- α -sulfazon, $C_8H_5O_3NJ_2S$. Aus Dibromsulfazon und NaJ in sd. Methylalkohol. Gelbe Nadeln aus A., F. 217°; sil. in A. und Eg. mit gelber Farbe, unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. $AgNO_3$ fällt bei gewöhnlicher Temp. AgJ ; in der Wärme ist die Fällung quantitativ. — β -Jod- α -sulfazon, $C_8H_5O_3NJS$. Man gibt zu einer Lsg. von Sulfazon in verd. $NaOH$ eine Lsg. von J in wss. KJ , wobei sich das Sulfazonjod (XI.) als gelber Nd. ausscheidet, der sich nach einiger Zeit in das Jod-sulfazon umlagert. Krystallpulver aus 80%ig. A., F. 196°; Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie beim Dijodid, im allgemeinen aber etwas schwerer l., als dieses. —



β -Nitro- α -sulfazon, $C_8H_5O_3NS$. Aus Sulfazon in konz. H_2SO_4 mittels einer 23%ig. Mischsäure bei höchstens 20–25°. Farblose Blättchen aus W., F. 219–220° unter Zers., ll. in A. und Eg. in der Wärme, weniger l. in h. W., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf.; l. in konz. $NaOH$ mit gelbroter, in verd. $NaOH$ mit weingelber Farbe; färbt sich am Licht schwach gelblich. — Nitriert man ohne Kühlung, so steigt die Temp. auf 50°; dabei wirkt die Salpetersäure oxydierend, und man erhält ein unscharf bei 192–196° schm. Prod., in dem ein Gemisch von Nitrosulfazon und β -Ketosulfazon vorliegen dürfte. — α -Sulfazon- β -sulfosäure, $C_8H_5O_3NS_2$. Aus Sulfazon und 20%ig. rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Prismen aus verd. A.,

kuppelt mit Diazoniumsalzen. — α -Sulfazon- β -oxim (III.). Aus Sulfazon in Essigsäure mittels wss. NaNO_2 . Nadeln aus Essigsäure, F. 203° (Zers.), wl. in A. und Eg., l. in w. W. mit gelber Farbe, unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg.; l. in Alkalien mit orangegelber Farbe. — 3-Nitro- α -sulfazon- β -oxim, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_3\text{S}$. Aus 3-Nitrosulfazon in Essigsäure mittels wss. NaNO_2 . Hellgelbe Krystallwarzen aus 70%ig. A., F. 198° unter Verpuffung; ll. in Essigsäure und W. in der Wärme, wl. in A., unl. in Ä., Bzl., Lg., l. in Alkalien mit gelber Farbe. — 3-Nitro- α -sulfazon- β , β -dibromid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_3\text{Br}_2\text{S}$. Aus 3-Nitrosulfazon und Br in Eg. oder aus dem β , β -Dibrom- α -sulfazon in konz. H_2SO_4 mittels 23%ig. Nitriersäure bei 0°. Nadeln aus Eg., F. 261°; l. in A. und Eg., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. — α -Sulfazonmethyläther (IV.). Aus Sulfazon in NaOH mittels CH_3J in Methylalkohol bei 80°. Nadeln aus verd. A., F. 210°; sl. in A. und Essigsäure; unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf. — 3-Amino- α -sulfazon, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Aus 3-Nitrosulfazon mittels Sn und konz. HCl. Nadeln aus W., F. 226°; sl. in Eg., l. in w. A., weniger l. in W., unl. in Ä., Bzl., Lg., Chlf. Kuppelt mit Diazoniumsalzen in neutraler bzw. essigsaurer Lsg. in 2-Stellung, in alkal. Lsg. in β -Stellung. — HCl-Salz. Blättchen, F. 256° (Zers.). — Acetylverb. Prismen, F. 267°. — *p*-Nitrobenzol-*p'*-benzolsulfosäure-3-amino-2- β -disazo- α -sulfazon (XII.). Man kuppelt salzsaures 3-Amino- α -sulfazon mit diazotiertem *p*-Nitranilin in neutraler Lsg., fügt dann eine Lsg. von diazotierter Sulfanilsäure hinzu und macht schwach alkal. Durch Ansäuern u. Aussalzen erhält man den dunkelbraunen Farbstoff. Färbt Baumwolle dunkelgelbbraun. — β -Naphthol-3-azo- α -sulfazon, $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NS}$. Aus diazotiertem 3-Aminosulfazon mittels β -Naphthol u. Na-Acetat in W. Bordeauxroter Farbstoff; färbt Baumwolle kirschrot. — Oxanil-*o*-sulfinsäure, $\text{C}_8\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{SO}_2\text{H}$. Beim Kochen von α -Sulfazon- β -oxim mit verd. HCl und Essigsäure. Krystallpulver, F. 215° (Zers.), sl. in W., l. in A. — Dibenztiazoxazin (VIII.). Aus α -Sulfazon- β -oxim mittels Sn und ca. 20%ig. HCl auf dem Wasserbade. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 275 bis 278°; l. in sd. Nitrobenzol und Pyridin, sonst unl.; unl. in HCl und NaOH. — Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}_8$ (IX.). Beim Sättigen einer ammoniakal. Lsg. von Sulfazonoxim mit H_2S . Fast farbloses Krystallpulver, F. 126° (Zers.), l. in A., Essigsäure und NH_3 ; scheint sich beim Lösen zu zersetzen. — Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$ (X.). Aus dem α -Sulfazon- β -azobenzol beim Kochen mit SnCl_2 und W. oder beim Kochen mit Phenylhydrazin und Xylol. Hellgelbe Blättchen aus Eg., F. 259—260° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 350—63. 12/2. [12/1.] Danzig. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

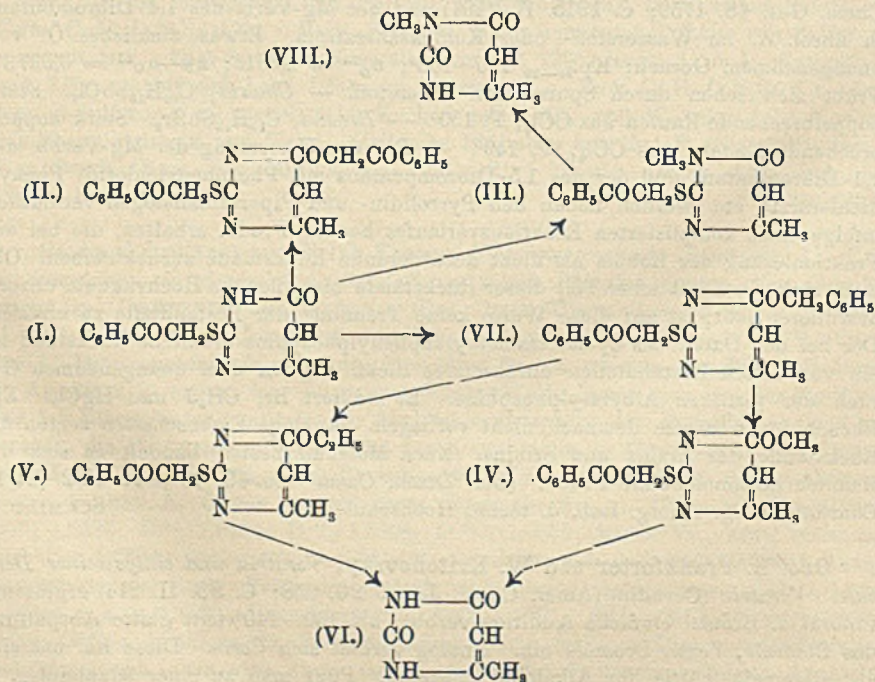
Gerhard Grüttner und Erich Krause, *Neue heterocyclische Synthesen. II. Pyrrolidinanalogue, in denen das Stickstoffatom durch Phosphor, Arsen oder Antimon ersetzt ist.* GRÜTTNER und WIERNIK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1413; C. 1915. II. 833) stellten durch Umsetzung von Aryldichlorphosphinen etc. mit der Mg-Verb. des 1,5-Dibrompentans Analoga des Piperidins dar, in welchen der Stickstoff durch P, As, Sb u. Bi ersetzt ist. In entsprechender Weise lassen sich aus der Mg-Verb. des 1,4-Dibrombutans mittels der Aryldichlorphosphine etc. Pyrrolidinanalogue gewinnen, die P, As oder Sb an Stelle des N enthalten. — *Cyclotetramethylenphenylphosphin*, $(\text{CH}_2)_4\text{P}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus Phosphenylchlorid u. der Mg-Verb. des 1,4-Dibrombutans in absol. Ä. Öl von starkem Phosphingeruch; Kp_{16-18} 132—133°; D_4^0 1,0502; D_4^{10} 1,0429; D_4^{20} 1,0354; D_4^{40} 1,0208; $\text{D}_4^{22,5}$ 1,0335; wl. in W., sonst meist ll.; $n_D^{22,5} = 1,5894$; $n_F - n_C^{22,5} = 0,02163$. Oxydiert sich bei gewöhnlicher Temp. langsam an der Luft. Reduziert neutrale und schwach salpetersaure AgNO_3 -Lsgg. Liefert u. a. mit CCl_4 , Hexachloräthan, AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , SiCl_4 , Phenylchlorarsin, Diphenyldichlorarsin, Triäthylsiliciumchlorid, SnBr_4 u. Diphenylzinndibromid Additionsverb., die sich durch sehr geringe Löslichkeit auszeichnen. Auch das

Cyclotetramethylenphenylarsin verbindet sich mit einer großen Anzahl der genannten Körper zu schwer l. Additionsprodd. — *HgCl₂-Additionsprodd.*, C₁₀H₁₈PHgCl₂. Aus dem Phosphin u. HgCl₂ in Bzl. Stark doppelbrechende Rhomboeder aus Bzl., F. 143–144° (Zers.); wl. in W., A., Bzl., Ä., sl. in Pyridin. — Unverd. Phosphin reagiert mit unverd. Methyljodid bei Zimmertemp. mit explosionsartiger Heftigkeit, auch bei starker Verdünnung, noch fast augenblicklich. Es entsteht hierbei ein nicht krystallisierendes Öl. — *Jodäthylat*, C₁₂H₁₈PJ. Aus dem Phosphin u. C₂H₅J auf dem Wasserbade. Weißes bis blaßgelbes Krystallpulver aus A. + Ä., F. 122°; ll. in W. und A., wl. in Ä. und PAe. — *Jod-prim.-propylat*, C₁₈H₃₀PJ. Tafeln aus A. + Ä., schm. bei raschem Erhitzen bei 153–154°; zers. sich bei langsamem Erhitzen kurz vor dem Schmelzen. — *Jod-sek.-propylat*. Weiße bis blaßgelbe Krystalle; zeigt keinen scharfen F. — Isoamyljodid u. Äthylbromid geben mit dem Phosphin gelb gefärbte, ölige Additionsprodd. — *Cyclotetramethylenphenylarsin*, (CH₂)₄>As·C₆H₅. Aus Phenylidichlorarsin und der Mg-Verb. des 1,4-Dibrombutans in absol. Ä. Ziemlich dünnflüssiges Öl von schwachem Geruch; Kp._{15–16} 128,5°; D.₄¹⁷ 1,2997; D.₄¹⁰ 1,2896; D.₄²⁰ 1,2794; D.₄³⁰ 1,2694; D.₄¹⁷ 1,2824; wl. in W., sonst meist ll.; n_D¹⁷ = 1,6768; n_F–n_C¹⁷ = 0,02434. Oxydiert sich bei gewöhnlicher Temp. nicht merklich an der Luft u. bleibt am Licht monatelang unverändert. — *Chlorid*, C₁₀H₁₈AsCl₂. Aus dem Arsin in CCl₄ mittels Cl. Krystalle, F. 120,5°; ll. in W. und A. unter Zers.; ist sehr hygroskopisch. — *HgCl₂-Additionsprodukt*, C₁₀H₁₈AsHgCl₂. Sechseitige Blättchen aus Chlf., F. 160–162°; sl. in Pyridin, sonst meist wl. — *Jodmethylat*, C₁₁H₁₆AsJ. Weißes oder blaßgelbliches Krystallpulver aus A. + Ä., F. 135–136°; ll. in W. und A., wl. in Ä. — *Jodäthylat*, C₁₂H₁₈AsJ. Blaßgelbes Krystallpulver aus A. + Ä., F. 85–86°. — *Jod-prim.-propylat*, C₁₈H₃₀AsJ. Nadeln, F. 123–124°. — *Jod-sek.-propylat*, C₁₈H₃₀AsJ. Schwach gelbliches Krystallpulver, F. 113–114° (Zers.). — *Cyclotetramethylenphenylstibin*, (CH₂)₄>Sb·C₆H₅. Aus Phenylidichlorstibin (vgl. GRÜTTNER, WIERNIK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1759; C. 1915. II. 1291) und der Mg-Verb. des 1,4-Dibrombutans in absol. Ä. im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom. Etwas dickliches Öl von unangenehmem Geruch; Kp._{20–22} 156–158°; n_D²³ = 1,6313; n_F–n_C²³ = 0,02737. Trübt sich schon durch Spuren von Sauerstoff. — *Chlorid*, C₁₀H₁₈SbCl₂. Stark doppelbrechende Rauten aus CCl₄; F. 150°. — *Bromid*, C₁₀H₁₈SbBr₂. Stark doppelbrechende Nadeln aus CCl₄, F. 149°. — Bei der Umsetzung der Mg-Verbb. des 1,4-Dibrombutans und der des 1,5-Dibrompentans mit Phosphenylchlorid, Phenylidichlorarsin etc. werden neben den Pyrrolidin- und Piperidinanalogen vermutlich infolge eines komplizierten Reaktionsverlaufes hochsd. Prodd. erhalten, die bei der Fraktionierung der Rohöle als nicht destillierende Rückstände zurückbleiben. Obwohl sich ein erheblicher Teil dieser Rückstände bisweilen im Hochvakuum unzers. destillieren läßt, ist auf diese Weise keine Trennung der Bestandteile zu erzielen. Der bei der Darst. des Cyclotetramethylenphenylphosphins erhaltene Rückstand ist ein von festen Bestandteilen durchsetztes dickfl. Öl von dem unangenehmen Geruch der tertiären Alkylarylphosphine. Es addiert Br, CH₃J und HgCl₂. Ein Phosphinoxyd dürfte demnach nicht vorliegen. Analoge Eigenschaften zeigen die Rückstände des Arsins und Stibins. Nach Molekularbestst. handelt es sich um ziemlich hochmolekulare Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 437–44. 12/2. [21/1.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Geo. B. Frankforter und W. Kritchevsky, *Veratrin und einige seiner Derivate*. *Veratrin* (Cevadin) (Amer. Chem. Journ. 20. 358; C. 98. II. 214) ergibt mit Chloral u. Bromal einfache Additionsverbb., bei 130–140° tritt glatte Abspaltung des Chlorals, bezw. Bromals ein. Analog verhält sich *Cevin*. Diese Rk. hat sich als allgemein gültig für Alkaloide erwiesen. Fügt man zu einer Alkaloidlg. in

CS₂, Chloral oder Bromal, so wird ein in Ä. unl. Nd. gebildet. Untersucht sind folgende Alkaloide: Cevadin, Cevin, Nicotin, Kodein, Brucein, Strychnin, Cocain, Coniin, Cinchonin und Papaverin. — *Cevadinchloral*, 2C₃₃H₄₆O₉N·CCl₃CHO. 1 Tl. Cevadin wird in 10 Tln. CS₂ gel. und mit 1 Tl. Chloral versetzt. Die Rk. ist in 1/2 Stde. vollendet. Durch Ätherzusatz erhält man eine weiße, amorphe M., die mehrfach mit Ä. gewaschen wird, F. 220°. Bei 130—140° tritt völlige Chloralabsplaltung ein. Das zurückbleibende Harz besitzt alle Eigenschaften des Cevadins. — *Cevadinchloral*, 2C₃₃H₄₆O₉N·3CCl₃CHO. B. aus 1 Tl. Cevadin in 5 Tln. CS₂ durch Zusatz von 10 Tln. Chloral. Nach dem Ausfällen und Waschen mit Ä. weißer Nd. vom F. 209°. — *Cevinchloral*, C₃₇H₄₃O₉N·CCl₃CHO. B. aus 1 Tl. Cevin in 5 Tln. CS₂ durch Zusatz von 25 Tln. Chloral. F. des weißen Nd. 206 bis 208°. — *Cevadinbromal*, 2C₃₃H₄₆O₉N·CBr₃CHO. B. aus 1 Tl. Cevadin in 10 Tln. CS₂ und 5 Tln. Bromal. Leuchtend gelbes Pulver vom F. 162°. — *Cevinbromal*, 2C₃₇H₄₃O₉N·CBr₃CHO. B. analog der Cevadinverb. Leuchtend gelbes Pulver vom F. 106°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2567—69. Nov. [23/8.] 1915. Minneapolis. Univ. of Minnesota, School of Chemistry.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und Robert C. Moran, *Untersuchungen über Pyrimidine*. Teil 77. *Die Alkylierung von 2-Mercaptopyrimidinen*. (Teil 76 s. S. 160.) JOHNSON und HAGGARD (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 177; C. 1915. I. 1269) haben gefunden, daß das Na-Salz des 2-Allylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidins gegen Alkylhalide ein eigenartiges Verhalten besitzt, und daß die negative ungesättigte Allylmercapto-Gruppe in Stellung 2 für die B. von Oxygenderivaten günstig ist. Um das Verhalten von Derivaten, die eine stärker negative Gruppe als die Vinylgruppe CH₂:CH— enthalten, zu untersuchen, ist das 2-Benzoylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (I.) (JOHNSON, MORAN, Amer. Chem. Journ. 48. 307; C. 1912. II. 1976) herangezogen. Die Alkylierungsverss. mit diesem Pyrimidin ergeben die



brauchten Broms. Dieser Quotient wurde aus rein praktischen Gründen gewählt, weil der N der Proteinkörper u. seiner Spaltungsprodd. leicht genau zu bestimmen ist, und bei den Proteinkörpern wegen seines annähernd konstanten Gehaltes ein Maß für die Menge des Proteinkörpers abgibt. Es wurden Bedingungen bei der Best. des Bromverbrauchs gewählt, die sich möglichst gleichmäßig bei den verschiedenen Bestandteilen einhalten lassen, u. zwar die der KOPPESCHAARSschen Phenolbest. Die Verss. ergaben: *Glykokoll*, *Sarkosin*, *Betain*, *dl-Alanin*, *dl- α -Aminovaleriansäure*, *Leucin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *Lysin*, *Arginin* verbrauchten kein Br (Quotient = ∞). Bei der Anwendung der Methode auf Gemische von Eiweißspaltung sind also diese Aminosäuren ohne ringförmige Komplexe ohne Einfluß auf den Verbrauch von Br. Bei andauernder Einw. von Br wird jedoch Br verbraucht. Ebenso verbrauchten kein Br *Phenylalanin* und synthetisches *Phenylglykoll*. Bei *Tyrosin* wurde der Quotient 0,21—0,23 gefunden, d. h. es wurden auf 1 Mol. benahe 5 Atome Br verbraucht. *Tryptophan* zeigte $\frac{N}{Br} = 0,25-0,27$; also 4 Atome Br auf 1 Atom N oder 8 auf 1 Mol. Tryptophan. *Histidin*, aus Blut durch Hydrolyse mit HCl, zeigte $\frac{N}{Br} = 1,26-1,39$; also etwas mehr als 2 Atome Br-Verbrauch. Das Peptid *Glycylglycin* band kein Brom. — Die Unters. von Proteinkörpern und ihrer intermediären Spaltungsprodd. ergab, daß *Gelatine* mehr Br verbraucht als die Summe ihrer Spaltungsprodd. (Gelatinequotient 15,85, Quotient der Spaltungsprodd. 20,4). Es müssen demnach im Glutin Komplexe vorhanden sein, auf die Br reagiert, die aber bei der Hydrolyse so verändert werden, daß Br nicht mehr reagiert. Dies sind wahrscheinlich ringförmige Komplexe, die bei der Hydrolyse aufgespalten werden. In der Absicht, solche Komplexe zu erhalten, wurde *Trypsinglutinpepton*, ein Prod. der allmählichen Hydrolyse des Glutins, untersucht. Der gefundene Quotient betrug 12,71—12,88, d. h. also der Bromverbrauch ist größer als beim Ausgangsmaterial, dem Glutin. Nach 10-stünd. Kochen stieg der Quotient auf 18,1; die Differenz des Br-Verbrauchs der Summe der Spaltungsprodd. und des ungespaltenen Peptons ist also noch wesentlich größer als die Differenz des Br-Verbrauchs der *Gelatine* und ihrer Spaltungsprodukte. *Wittepepton* gab den Quotienten = 2,09—2,24, für die Summe der Spaltungsprodukte. Ein *Pepton*, durch Pepsinverdauung von Blut hergestellt, lieferte $\frac{N}{Br} = 2,72$, die Spaltungsprodd. 4,56; *Trypsinfibrinpepton* $\frac{N}{Br} = 2,96$, die Spaltungsprodd. 3,60. Auch das *tyrosinreiche Edestin* verbraucht mehr Br als die Summe der tryptischen Spaltungsprodd. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 18—28. 12/8. [17/6.] 1915. Chem. Abt. d. Physiol. Inst. d. Univ. Leipzig.) PFLÜCKE.

Physiologische Chemie.

Walter Pitz, *Wirkung von elementarem Schwefel und Calciumsulfat auf gewisse höhere und niedere Formen des Pflanzenlebens*. $CaSO_4$, dem Boden zugefügt, hat keinen deutlichen Einfluß auf die Zahl der auf Agarplatten aufzufindenden Bakterien, noch auf die B. von NH_3 u. N_2O_5 . Es vermehrt aber das Wachstum von Leguminosenbakterien (von rotem Klee) in Nährsgg. sowohl wie in Bodenextrakt, wobei sich 0,01% ebenso wirksam erwies wie 0,1%, auch die Wurzelentw. des Klees, die Zahl der Wurzelknöllchen und den Ertrag; dabei scheint eine Überschreitung von 0,05% ungünstig zu wirken. — Elementarer S drückt in größeren Mengen die Gesamtzahl der Bakterien herab. Bei 0,05% bewirkt er vermehrte B. von NH_3 , aber entsprechend verminderte von N_2O_5 , wahrscheinlich durch die Aci-

dität, die durch seine Oxydation bedingt wird. Der Ertrag von rotem Klee wird nur ein wenig gesteigert, wobei 0,01% ebenso wirksam ist wie höhere Konzentrationen. Die Entw. der Wurzeln und die B. von Knöllchen scheinen durch ihn nicht beeinflußt zu werden. (Journ. of Agricultural Research 5. 771—80. 17/1. Univ. von Wisconsin. Labb. f. landwirtschaftl. Bakteriologie u. f. landwirtschaftl. Chemie.)

SPIEGEL.

G. Trempel, *Die Funktionsprüfung der Nieren mit körperfremden Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der Schlayerschen Methode.* Zur funktionellen Prüfung der Nieren sind entweder körpereigene Substanzen, d. h. solche, die auch normalerweise im Harn ausgeschieden werden (W., NaCl, Harnstoff), oder körperfremde Stoffe verwendbar. Zu letzteren gehört das KJ, Methylenblau, salicylsaures Natron, indigschwefelsaures Natron (Indigecarmin), rosanilinsulfosaures Natron und das Phenolsulfonphthalein. Die Anwendungsweise und das Verhalten der genannten Stoffe, die sämtlich leicht im Harn nachgewiesen werden können, wird beschrieben. — Während die funktionelle Prüfung der Nieren mit den erwähnten Substanzen hauptsächlich erfolgt, um den Harn der beiden Nieren getrennt beobachten zu können, ermöglicht die SCHLAYERSche Untersuchungsmethode die Prüfung, ob bei einer Nierenerkrankung mehr die Funktion der Tubuli oder die der Gefäße gestört ist. Verwandt werden von körperfremden Substanzen KJ und Milchzucker, von körpereigenen NaCl und W. Eine funktionelle Schädigung der Gefäße wird dann angenommen, wenn eine intravenös injizierte Milchzuckermenge von 2 g zur Ausscheidung mehr als 5—7 Stunden braucht; eine Schädigung der Tubuli, wenn 0,5 g gegebenes KJ noch später als nach höchstens 60 Stdn. nachweisbar ist. Als Anzeichen gestörter Leistung kommt ferner noch die veränderte NaCl- und Wasserausscheidung in Betracht. Die Technik der Methode wird beschrieben. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 155—58. 10/2. Frankfurt a. M. Med. Klinik d. Hospitals zum Heiligen Geist.)

BORINSKI.

H. Strauss, *Über die Einwirkung von Blutkohle auf die Magenverdauung.* Von verschiedenen Seiten ist gegen die Verwendung von Blutkohle bei Behandlung infektiöser Krankheiten der Einwand erhoben worden, daß sie die Verdauungsfermente adsorbieren und den Appetit schädigen. Die Richtigkeit dieser Annahme sollte experimentell nachgeprüft werden. Es wurde festgestellt, daß die Tierkohle eine deutliche absorbierende Wrkg. sowohl auf die freie HCl, wie auf die Gesamtsäureausscheidung auszuüben vermag. Weit geringer war die Einw. der Blutkohle auf den Pepsin-gehalt. Da der Magen nach Maßgabe des vorhandenen Bedarfes sezerniert, also in der Lage ist, das von der Kohle gebundene Quantum an HCl und Verdauungsfermenten bis zu einem ziemlich hohen Grade zu ersetzen, ist anzunehmen, daß durch die Kohle keine erhebliche Schädigung der Magenverdauung erfolgt. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 36—38. 13/1. Berlin. Innere Abt. des jüdischen Krankenhauses.)

BORINSKI.

Oreste Masi, *Über die Funktion der Hypophyse. I. Einfluß der Hypophyse auf den Kohlenhydratstoffwechsel.* Sowohl wss. wie auch Glycerinextrakte der Hypophyse bewirken bei subcutaner Applikation an Kaninchen und Hunden eine deutliche Glucosurie. Der wss. Extrakt des Hinterlappens — Pituglandol Roche — hat diese Wrkg. auch, jedoch weniger regelmäßig. Die glucosurische Wrkg. von Adrenalin wird durch gleichzeitige Verabreichung von Hypophysenextrakt erheblich gesteigert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 450—66. 15/11. 1915. Pisa. Inst. f. exp. Pharmak. u. Toxikol.)

GUGGENHEIM.

C. Wehmer, *Versuche über die hemmende Wirkung von Giften auf Mikroorganismen. Wirkung von Chlorphenolquecksilber, Sublimat, Antinonnin, Mycantin und Formaldehyd auf Holzpilze, Aspergillus niger und Bakterien.* Die Verss. des Vf. zur Feststellung des Hemmungswertes der genannten Gifte in steriler Würzelatine hatten folgendes Ergebnis: Die Hemmungszahl (Zahl der mg des Giftes, die genügen, die Entw. einer Aussaatflocke zu verhindern) ist keine konstante Größe; sie wechselt mit den Umständen. Bierwürze gleicher Konzentration und Herkunft lieferte, frisch bereitet oder wiederholt aufgekocht, ganz verschiedene Resultate. Die Empfindlichkeit von *Merulius* nahm der Reihe nach ab gegen *Antinonnin*, *Mycantin*, *Chlorphenolquecksilber*, *Formaldehyd*, *Sublimat*, *Kieselfluorwasserstoffsäure*; *Nitroverbb.* wirken am stärksten. *Coniophora cerebella*, *Trametes radiciperda* und *Polyporus vaporarius* stimmen mit *Merulius* überein, sind aber etwas widerstandsfähiger gegen *Antinonnin*. Bei *Aspergillus niger* wirken die *Hg-Salze* stärker als die *Nitroverbb.* *Formaldehyd* stand den *Hg-Verbb.* nahe. Andere Schimmelpilze zeigten ähnliches Verhalten. Bakterien und Hefen wurden von *Hg-Verbb.* am kräftigsten beeinflusst. Fäulnisbakterien wurden durch kleinste Gaben von *Hg-Salzen*, nicht aber vom Mehrfachen an *Nitroverbb.* gehemmt. *Formaldehyd* stand dem Metall näher. Zum Ausdruck der Wrkg. der einzelnen Präparate vergleicht der Vf. die Summe der Hemmungszahlen und stellt danach die Reihenfolge *Chlorphenolquecksilber*, *Sublimat*, *Antinonnin*, *Mycantin* auf. (Chem.-Ztg. 40. 89 bis 91. 26/1. u. 106—8. 2/2. Bakteriolog. Lab. d. Techn.-chem. Inst. d. Kgl. Techn. Hochsch. Hannover.)

JUNG.

Eduardo Filippi, *Über zwei Hydrastinine des Handels.* Die pharmakologische Unters. — Prüfung am Blutdruck des Kaninchens u. am überlebenden Kaninchenuterus — ließ zwischen *Hydrastinin synth.* MERCK u. BAYER keine Unterschiede erkennen. Der Blutdruck wird durch beide Präparate erhöht, 0,1 g steigert um ca. 16—27 mm. Der Tonus des überlebenden Uterus (gravide, virginelle, puerperale) wird verstärkt, die rhythmischen Bewegungen werden regularisiert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 371—83. 15/10. 385—91. 1/11. 1915. Camerino. Lab. di materia medica. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Alfredo Chistoni, *Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Aconitinwirkung auf die kardiovaskulären und respiratorischen Systeme.* Die an Eskulenten und Hunden, sowie an überlebenden Kaninchenherzen ausgeführten Verss. ergaben, daß das *Aconitin* sowohl eine beschleunigende wie verlangsamende Wrkg. auf die Herztätigkeit ausübt. Bei den Verss. in situ geht die beschleunigende Wrkg. der lähmenden voraus. Am isolierten Herzen erfolgt durch kleine Gaben (Konzentration kleiner als 1 : 12000000) Beschleunigung des Herzschlages, durch größere (1 : 2000000) eine vorübergehende starke Beschleunigung, die von Stillstand oder fibrillären Zuckungen gefolgt ist; *Atropinisierung* des Herzens läßt die fördernde Wrkg. des *Aconitins* stark in den Vordergrund treten. Die Herzwrg. des *Aconitins* ist wesentlich eine nervöse. Die Atmung der Säugetiere wird durch kleinere Dosen gefördert (*Tachypnoe*), durch größere gelähmt (*Bradypnoe* u. *Apnoe*), *Atropin* wirkt antagonistisch. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 411—32. 1/11. 433—49. 15/11. 1915. Neapel. Inst. f. Pharmak. u. Ther. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Dario Maestrini, *Über die Entstehung der automatischen Herztätigkeit.* Lokale Applikation einer 6%ig. Cocainlsg. am Sinus des Froschherzens bewirkt eine Aufhebung der automatischen Herztätigkeit. Die Rk. ist reversibel und kann durch Auswaschen mit Ringerlsg. behoben werden. Injektion der Cocainlsg. in den Vor-

hof oder die Herzkammer ruft kein Erlöschen der rhythmischen Herztätigkeit hervor. (Arch. d. Pharmacol. experim. 20. 467—80. 15/11. 1915. Genua. Physiol. Lab. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. J. Bauer, *Jean Baptiste Alphonse Chevallier und seine gewerbehygienischen Leistungen*. Ein Lebensbild des Genannten unter besonderer Berücksichtigung seiner Tätigkeit auf dem Gebiete der Gewerbehygiene. (Vtljschr. f. öff. Gesundh.-Pflege 47. 293—325. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.)
BORINSKI.

F. Koelsch, *Zur Hygiene der Kalkstickstoffindustrie*. Eine Besprechung der bei der Kalkstickstofffabrikation beobachteten mehr oder minder spezifischen Gesundheitsstörungen. Diese werden veranlaßt durch Explosionen bei der Acetylenherst., bei der Verflüssigung der Luft und durch das fertige Prod. Ferner sind Vergiftungen durch Verunreinigungen des Kalkstickstoffs, besonders durch PH_3 , beobachtet worden. Es kommen hinzu Schädigungen durch hohe Temp., hauptsächlich bei der Carbidfabrikation, Verbrennungen durch flüssige Luft und Verätzungen durch Calciumcarbid und Kalkstickstoff. Eine ganz spezifische Kalkstickstoffvergiftung wird durch den Genuß von Alkohol ausgelöst. Die spezifische Giftwrkg. scheint hierbei vom Cyanamid auszugehen, welches zu 57% im Kalkstickstoff enthalten ist. Prophylaxe u. Therapie werden kurz behandelt. (Vtljschr. f. öff. Gesundh.-Pflege 47. 326—50. München.)
BORINSKI.

P. Carles, *Müssen die in den Nahrungsmitteln in wägbaren Mengen aufgefundenen Zinnverbindungen als giftig angesehen werden?* Vf. weist auf das V. von Zinnverb. in anorganischer und organischer Form in einer Reihe von Nahrungsmitteln, wie Pfefferkuchen, Tomatenbrei, Kirschen-, Spargel- und Champignonkonserven hin und gibt zu bedenken, ob nicht auch das in organischer Bindung vorhandene Sn, wie es bei den Kirschen-, Spargel- und Champignonkonserven der Fall ist, bei häufigem Genuß dieser Nahrungsmittel ebenso wie das in mineralischer Form vorhandene Sn schädlich wirken könne. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 216 bis 219. 15/10. 1915.)
DÜSTERBEHN.

Adolf Kutschera, *Außergewöhnliche Bleivergiftungen in Tirol*. Es wird über zwei Fälle von Massenvergiftungen durch Blei berichtet. In dem einen Fall erkrankten 21 Personen, von denen drei starben, durch den Genuß bleihaltigen Leitungswassers, in dem anderen 7 Personen (2 Todesfälle) durch den Genuß bleihaltigen Mehles. (Wien. klin. Wchschr. 29. 135—36. 3/2. Innsbruck.)
BORINSKI.

Nicol, *Über Vergiftung mit Acetylen*. Es werden zwei Fälle von schwerer Acetylenvergiftung beschrieben. Obwohl das aus technischem Calciumcarbid hergestellte Gas Verunreinigungen von PH_3 , H_2S u. CO enthält u. die toxische Wrkg. des Acetylen im allgemeinen sehr gering ist, scheint es sich in den vorliegenden Fällen doch um eine reine Acetylenvergiftung zu handeln, zumal CO im Blute der Erkrankten nicht nachweisbar war. (Münch. med. Wchschr. 63. 193—94. 8/2.)
BORINSKI.

M. Mansfeld, *Ergebnisse der Lebensmittelkontrolle im Kriegsjahr 1914/15*. Vortrag, gehalten in der Plenarversammlung des Vereins Österreichischer Chemiker. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 19. 20—22. 1/2. [8/1.*] Wien.)
JUNG.

S. Henry Ayers und William T. Johnson jr., *Eine bakteriologische Studie über Eiscreme im Kleinhandel*. Es wurden verschiedene Proben Vanilleeiscreme in Washington

in den Sommer- u. Wintermonaten mit folgenden Ergebnissen untersucht: 1. Die Acidität (als Milchsäure berechnet) betrug 0,09—0,387, durchschnittlich 0,206%; ein Zusammenhang zwischen Säuregrad und Bakteriengehalt wurde nicht gefunden. — 2. Der gesamte Bakteriengehalt pro cem betrug im Sommer (94 Proben) 120000 bis 510000000, durchschnittlich 37859907, im Winter (91 Proben) 13000—114000000, durchschnittlich 10388222 Keime. Der erheblich geringere Gehalt der Winterproben wird noch an einer Anzahl von Werten erläutert. — 3. In 71 Sommer- u. 28 Winterproben wurden die einzelnen Bakteriengruppen mittels der Milchröhrchenmethode bestimmt. Es ergaben sich durchschnittlich:

	Sommerproben		Winterproben	
	Durchschnittl. Zahl pro cem	Durchschnittl. Gruppen-%	Durchschnittl. Zahl pro cem	Durchschnittl. Gruppen-%
Säurekoagulierend	18861805	49,82	3203728	30,84
Säurebildend	7844575	20,72	3950641	38,03
Indifferent	5292815	13,98	499673	4,81
Alkalibildend	704195	1,86	563042	5,42
Peptonisierend	5156519	13,62	2171138	20,90

4. Bei den Sommerproben waren von der säurekoagulierenden Gruppe 52,81% aktiv genug, um Milch in 48 Stdn. bei 30° zu koagulieren, der Rest koagulierte langsamer und mag zu einer besonderen Varietät von Säurebildnern gehören. Bei den Winterproben vermochten nur 26,69% der Keime dieser Gruppe die Koagulation in 48 Stdn. zu bewirken. — 5. Auch von den peptonisierenden Bakterien war in den Sommermonaten ein größerer Teil (43,54%) als im Winter (34,08%) aktiv, so daß Milch in 48 Stdn. bei 30° peptonisiert wurde. — 6. Gasbildende Bakterien der Coli-Aerogenesgruppe fanden sich im Sommer (durchschnittlich bei 57 Proben 29554 Keime) weit zahlreicher als im Winter (durchschnittlich 839 Keime), wo sie verhältnismäßig oft überhaupt nicht gefunden wurden. Die verschiedenen Verss., mittels geeigneter Nährböden *Bacterium coli* im Eiscreme nachzuweisen, lieferten kein völlig befriedigendes Ergebnis. (United States Department of Agriculture. Bulletin No. 303. 29/10. 1915. Washington, D. C. Bureau of Animal Industry.)

SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

I. Thöni und A. C. Thaysen, *Experimentelle Untersuchungen zur Feststellung der Mindestzahl von Bacillen, die bei Meerschweinchen noch Tuberkulose hervorruft*. Die Impfdosis wurde mittels des BURRISCHEN Tuscheverf. bestimmt. Bei einer ersten Versuchsreihe mit 19 Meerschweinchen lagen die Dosen zwischen 10 und 76 Bacillen; nur bei einem mit 71 Bacillen geimpften Tiere konnte eine Infektion festgestellt werden. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden 22 Meerschweinchen mit Dosen von 99—343 Bacillen geimpft, ohne daß eine Infektion festgestellt werden konnte. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch mit der fast ohne Ausnahme vertretenen Ansicht, daß ein oder einige wenige (10—20) Bacillen zur Tuberkuloseinfektion beim Meerschweinchen genügen. Es beruht dies wohl darauf, daß bei den älteren Unterss. eine genaue Ermittlung der Zahl der Bakterien, die jeweils einverleibt wurden, ausgeschlossen war. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 1—14. Lab. d. Schweiz. Ges.-Amts.)

RÜHLE.

Adolph Eichhorn, *Versuche über Impfung gegen Milzbrand*. Die PASTEURSche Vaccine ist häufig von geringer Haltbarkeit, erfordert zwei Behandlungen zur

Erzeugung der Immunität, verursacht ferner nicht unbedeutende Tierverluste. Ihre Wirksamkeitsbestimmung ist nicht sehr genau ausführbar, und schließlich kann sie bei Herden, in denen die Krankheit bereits aufgetreten ist, zu ihrer Verbreitung durch Schwächung der Widerstandsfähigkeit der geimpften Tiere beitragen. Sporenvaccinen, die neuerdings an verschiedenen Stellen mit Erfolg verwendet werden, sind gut haltbar, teilen aber die übrigen oben erwähnten Nachteile. Nun haben SCLAVO, SOBERNHEIM u. a. gezeigt, daß Injektionen steigender Mengen von virulenten Kulturen bei immunen Tieren ein Serum erzeugen, das großen Schutzwert gegen Milzbrand besitzt. Die Verss., die Vf. gemeinsam mit **Raymond A. Kelsner** angestellt hat, beziehen sich auf die zweckmäßige Erzeugung solchen Serums und seine Verwendung für sich sowohl, als auch in Kombination mit Sporenvaccine.

Als geeignetste Tiere erwiesen sich Schaf u. Pferd. Die Impfung mit den Kulturen erfolgt besser subcutan als intravenös. Zur Best. der Wirksamkeit ist das Verf. von ASCOLI dem von SOBERNHEIM vorzuziehen. Das von Pferden gewonnene Serum soll in Mengen von 10 ccm große Tiere gegen die Infektion schützen. Die Behandlung mit Serum allein ist angezeigt, wenn die Infektion bereits in einer Herde aufgetreten ist, wenigstens bei den Tieren, die Erhöhung der Temp. aufweisen. Sonst empfiehlt sich die kombinierte Schutzimpfung. Die Sporenvaccine ist der PASTEURSchen auch dann vorzuziehen, wenn damit allein immunisiert werden soll, da sie haltbarer und in ihrer Wirksamkeit besser bestimmbar ist. — Das Serum besitzt auch großen Heilwert; je nach der Schwere der Erkrankung sind hierfür 30—100 ccm zu verwenden, und ist die Behandlung nötigenfalls zu wiederholen. Da die Behandlung mit Serum allein nur passive Immunität verleiht, wird für sichere Vorbeugung eine kombinierte Nachbehandlung 3—5 Wochen nach jener empfohlen. Eine erhebliche Vereinfachung des Verf. wird von der Gewinnung konz. Serums und trockener Sporenvaccine erhofft. Verss. hierüber sind noch im Gange. (United States Department of Agriculture. Bulletin No. 340. 27/12. 1915. Washington, D. C. Bureau of Animal Industry.) SPIEGEL.

Sigmund Fränkel und **Edine Fürer**, *Über die Einwirkung artfremder Sera auf Neoplasmen*. Es sollte festgestellt werden, ob Impftumoren durch die Injektion von artfremdem Serum beeinflussbar sind. Als Versuchstiere dienten Mäuse, welche mit EHRlich-Carcinom oder EHRlich-Sarkom geimpft waren. Injiziert wurde Pferde-, Ziegen-, Schaf-, Gans-, Kaninchen- und Meerschweinchenserum. In keinem der Verss. gelang es, das Tumorwachstum völlig zu verhindern, noch weniger, den Tumor zur Einschmelzung zu bringen. (Wien. klin. Wchschr. 29. 63—64. 20/1. Wien. Chem. Lab. d. K. K. österr. Gesellschaft f. Erforschung. u. Bekämpfung d. Krebskrankheit.) BORINSKI.

Leo Zupnik, **A. v. Müller** und **Karl Leiner**, *Erfahrungen über Praxis und Theorie der Vaccinetherapie*. Behandlung des Typhus abdominalis mit Mäusetyphus. An Stelle von Typhusbacillenpräparaten kann mit Vorteil Mäusetyphusvaccine verwendet werden, welche weniger giftig ist. Die Dosis ist bei dieser ebenso wie bei anderen Typhusvaccinen auf Grund von Taastverss. zu individualisieren. (Wien. klin. Wchschr. 29. 64—70. 20/1. Wien. K. K. Reservehospital Nr. 7.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

P. Rohland, *Die Eosinfärbung der Futtergerste*. Nach Vorschriften des Bundesrates vom 2. Oktober 1915 wird auch weiterhin die Futtergerste mit Eosin gefärbt. Nun stellte sich aber herans, daß mit Eosingerste gefütterte Tiere zwar, im Dunkeln

gehalten, nicht erkrankten, dagegen krank wurden, wenn sie ins Freie gekommen waren. Nach FR. SCHANZ ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß im Lichte das Eosin als starker Katalysator für die Eiweißkörper des Blutes in Frage kommt. Vf. rät, an Stelle von Eosin einen pflanzlichen Farbstoff zum Färben der Gerste zu benutzen. Es erscheint unwahrscheinlich, daß diese Farbstoffe sich als Katalysatoren für die Eiweißstoffe des Blutes in dem obigen Sinne betätigen werden. (Pharm. Zentralhalle 56. 769—70. 23/12. 1915. Stuttgart.) DÜSTERBEHN.

Lyman J. Briggs und H. L. Shantz, *Stündliche Ausdünstung an klaren Tagen in der Abhängigkeit von periodischen Faktoren der Umgebung*. Die Verdunstung wurde mittels automatischer Registrierwagen an Weizen, Hafer, Roggen, Sorghum, Alfalfa und Amaranthus gemessen, die in großen geschlossenen Töpfen mit für n. Wachstum ausreichenden Bodenmengen gehalten wurden. Gleichzeitig wurden automatisch Strahlungsintensität, Lufttemp., Depression des Thermometers mit feuchter Kugel, Verdampfung von freier Wasserfläche und Windgeschwindigkeit gemessen. Die Kurven, deren Einzelheiten im Original nachgesehen werden müssen, lassen die benutzten Pflanzen in zwei Klassen teilen. Bei den Cerealien zeigt sich ein deutlicher Wechsel des Verlaufes während des Vormittags, dem keine derartigen Änderungen der äußeren Faktoren entsprechen, und der einer Änderung in der Pflanze mit dem Ergebnis einer Herabsetzung des Ausdünstungsbetrages zugeschrieben werden muß. Bei den Futterpflanzen und Amaranthus finden sich keine oder nur geringe Zeichen einer solchen Veränderung. (Journ. of Agricultural Research 5. 583—649 und 3 Tafeln. 3/1. Washington, D. C. Department of Agriculture. Bureau of Plant Industry.) SPIEGEL.

Oswald Schreiner und J. J. Skinner, *Vorkommen von Aldehyden in Garten- und Ackerböden*. Die Vff. haben verschiedene Bodenproben auf das Vorhandensein von Aldehyden untersucht. Die Proben wurden mit 3%ig. Natronlauge extrahiert, die mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. filtriert, ausgeäthert, der Aldehyd über die Bisulfidverb. gereinigt und durch Rkk. als Aldehyd identifiziert. Die Vff. berichten über den Zusammenhang des Aldehydvorkommens mit der Ertragfähigkeit der Böden u. über Wachstumsverss. in Ggw. von Salicylaldehyd und der extrahierten Aldehyde. (Journ. Franklin Inst. 178. 329—43. September 1914. Fertility Investigation. Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture.) JUNG.

R. S. Potter und R. S. Snyder, *Der Aminosäurestickstoff des Bodens*. Die Vff. konnten nach der Methode von SOERENSEN im Boden keinen Aminosäurestickstoff nachweisen, die KOBERSche Methode ergab folgende Resultate: Im verd. Säureextrakte kein Aminosäure-N, auch nicht auf künstlichem Zusatz, im verd. Alkaliextrakte wird der gesamte Amino-N gefunden, wobei es ohne Einfluß auf das Resultat ist, wenn die Extraktionsdauer statt 1 Stde. auf mehrere Stdn. ausgedehnt wird. In den untersuchten Böden war der Gehalt an Aminosäure-N geringer als der an NH_3 -Stickstoff, jedoch scheint er mit letzterem in gewissen Verhältnissen zu stehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1049—53. Dez. [24/6.] 1915. Ames, Iowa. Lab. f. Bodenchemie d. Versuchsstation f. Iowa.) GRIMME.

Walter Thomas und William Frear, *Der Einfluß des Feinheitsgrades der Mahlung auf die Wirksamkeit von Kalkmehl als Bodenverbesserer*. Die Verss. der Vff. ergaben, daß die besten Kulturergebnisse bei Verwendung möglichst fein gemahlener Kalkmehles erzielt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1041 bis 1042. Dez. [25/6.] 1915. State College Pa. Landwirtsch. Versuchsstation für Pennsylvania.) GRIMME.

Walter Thomas und William Frear, *Das Kalk-Magnesiaverhältnis in der Bodenverbesserung*. Auf Grund umfassender Kulturverss. und Unterss. der gezogenen Kulturgewächse ziehen die Vff. den Schluß, daß auf das Wachstum am besten ein $\text{CaO}:\text{MgO}$ -Verhältnis von 3:1 wirkt, und daß die Oxyde eine etwas höhere Wrkg. als die Carbonate ausüben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1022—44. Dez. [25/6.] 1915. State College Pa. Landwirtsch. Versuchsstation für Pennsylvania.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Nacken, *Über das Wachsen von Krystallpolyedern in ihrem Schmelzfluß*. Das Wachstum von Krystallen aus dem Schmelzfluß ist noch nicht genauer verfolgt worden, man hat nur ohne Rücksicht auf die kristallographische Orientierung die Übergangsgeschwindigkeit aus dem amorphen in den kristallinen Zustand gemessen. Zur Beantwortung der Frage, ob die Oberfläche eines in unterkühlter Schmelze wachsenden Krystalls unter allen Umständen Schmelztemp. annimmt, wenn die Krystallisationsgeschwindigkeit über 3 mm in der Minute beträgt, u. der Wert der konstanten maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit noch nicht überschritten ist, wurden Beobachtungsreihen mit Salol und Benzophenon durchgeführt. In beiden Fällen stieg die Temp. beim Eintauchen schnell um einige Grade, veränderte sich dann trotz des Weiterwachsens des Krystalls nur wenig u. erreichte die Schmelztemp. nicht. „Obgleich die Beobachtungstemp. nur wenige Grade unter der Schmelztemp. liegt, besitzen die Grenzflächen zwischen kristallisierter und amorpher Phase diese Schmelztemp. nicht, sondern eine erheblich niedrigere. Da nun das Temperaturgefälle hier ganz bedeutend kleiner ist als bei den Verss. in Röhrchen (TAMMANN u. a.), so ergibt sich, daß auch bei diesen in der Grenzfläche die Schmelztemp. nicht mehr erreicht wird, wenn die Unterkühlungen nur ganz geringe Werte annehmen, jedenfalls keineswegs, wenn die zur Überschreitung der maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit notwendigen Temperaturgefälle herrschen“. Einfacher als bei unterkühlten Schmelzen wird die Beobachtung, wenn die Schmelze Schmelztemp. besitzt, und durch den wachsenden Krystall die freier werdende Krystallisationswärme abgeführt wird. Eine Kupferhalbkugel, deren Temp. durch ein angelötetes Thermolement bestimmbar ist, läuft in einen Kupferdraht aus, welcher durch Wasserspülung gekühlt werden kann, und ist in den Beobachtungskrystall eingeschmolzen. Sie taucht, mit Wärmeschutz versehen, in das mit der Schmelze zu beschickende Gefäß, welches seinerseits in einem Thermostaten steht. Die Wasserspülung wird von einem anderen Thermostaten geliefert und so die Temperaturdifferenz hergestellt. Mit diesem App. wächst der Krystall zur Kugel, zum Rotations- oder dreiachsigen Ellipsoid u. erhält erst dann Flächen, wenn die Oberfläche nicht gleichmäßig Schmelztemp. besitzt, u. lokal die Temp. bis in die Schmelze hinein tiefer sinkt. Während nach TAMMANN zur Erzielung von Flächen Temperaturdifferenzen von 50 u. mehr Grad erforderlich sein müßten, zeigten Verss. mit Salol und Benzophenon, daß dazu ganz geringe Differenzen (bei Salol etwa $1,5^\circ$) ausreichen. Bei den beiden Körpern ist also der Temperaturbereich, innerhalb dessen auf der Oberfläche des wachsenden Krystalls Schmelztemp. herrscht, nur klein, beim W. gelang es umgekehrt nicht, diesen Bereich zu überschreiten und Flächen zu erhalten. Aus den Beobachtungen ergibt sich, „daß die Krystallisationsgeschwindigkeit eines wachsenden Krystalls innerhalb bestimmter Temperaturgefälle unabhängig von der Richtung ist; hier spielt allein die Wärmeleitung eine Rolle, so daß die Krystallisationsgeschwindigkeit proportional ist der Temperaturdifferenz, die zwischen der wachsenden Grenzfläche

und der Abkühlungsfläche herrscht“. (N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 133—64. Tübingen.)
ETZOLD.

O. Weigel, *Über einige physikalische Eigenschaften des Carborunds*. I. Teil. Der vorliegende erste Teil behandelt neben einigen kristallographisch-chemischen Beobachtungen die optischen Eigenschaften des Carborunds. Die Carborundstufen stammten aus den Carborundwerken in Schachem am Bodensee. Beobachtet wurde Zwillingsbildung und Ätzfiguren mit einer Schmelze von $K_2CO_3 + KNO_3$, sowie mit reinem K_2CO_3 . Die Brechungsindices wurden zwischen Zimmertemp. und 1140° für 5 verschiedene Wellenlängen ($455,4 \mu\mu$ bis $649,7 \mu\mu$) bestimmt. Wird ein klarer Carborundkristall bis dicht unter Rotglut erhitzt, so färbt er sich tief grün-gelb, um bei Abkühlung nahezu wieder ebenso farblos zu werden wie vor der Erwärmung. Das Verhalten ließ auf erhebliche Änderungen der Absorption im Krystall mit der Temp. schließen. Vf. hat die Absorptionskurve im ganzen sichtbaren Spektrum für verschiedene Tempp. festgelegt und aus ihrer Verschiebung mit der Temp. die Absorptionsgrenze quantitativ hergeleitet. Der steile Ast der Absorptionskurve verschiebt sich in nahezu paralleler Stellung mit steigender Temp. nach größeren Wellenlängen. Das weniger ausgeprägte Absorptionsgebiet im Rot zeigt keine merkliche Veränderung mit der Temp. Die beobachtete Verschiebung der Absorptionsgrenze kann auf eine wirkliche Verschiebung des Streifens der metallischen Reflexion oder auf eine Verbreiterung desselben zurückgeführt werden, d. h. auf eine Abnahme der Eigenfrequenz der im Ultraviolett schwingenden Elektronen oder eine Zunahme von deren Dämpfung. Vf. findet, daß mit zunehmender Temp. eine erhebliche Abnahme der Eigenfrequenz und eine weit bedeutendere Zunahme der Dämpfung stattfindet, und daß diese beiden Veränderungen in einem einfachen Zusammenhang zu stehen scheinen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 264—98. 5/6. Marburg.)
BYK.

F. Zambonini, *Anhang zur vesuvischen Mineralogie*. Neues Material zeigte Folgendes: *Chlorocalcit* ist ein ausgesprochen pseudokubisches, wahrscheinlich rhombisches Mineral. — *Baddeleyit*, bisher nie in vulkanischen Auswürflingen gefunden, tritt in einem Sanidinit vom Mte. Somma auf, neben Sanidin, Nephelin, Amphibol, Biotit, Fluorit, Orbit, Magnetit und Zirkon. Er wird mit seinen tafelförmigen, oft zu Büscheln vereinigten und verzwilligten Krystallen eingehend beschrieben, zeigt $0,9872 : 1 : 0,5097$, $\beta = 99^\circ 7' 30''$, deutlichen Pleochroismus und starke Doppelbrechung. Auffallend ist die Isotypie (nach RINNE, vom Vf. als Wiederholung desselben Krystalltypus an verschiedenen Derivaten eines Elementes oder einer Verb. erklärt) zwischen dem Baddeleyit u. zahlreichen Zr-haltigen Mineralien (Lävenit, Wöhlerit, Hiortdahlit usw.). — *Hydrargillit* fand sich 1911 in Kraterfumarolen, und zwar als blätterig-faserige Aggregate in Bassanit oder in Form kleiner, hexagonal begrenzter Tafeln. D. 2,39—2,42. Umwandlungsprod. der Feldspäte und des Leucits. — *Lithidionit* und *Neocyanit* stellen sich als identisch heraus, so daß der letztere Name zu streichen ist. $0,4506 : 1 : 0,3997$, $\beta = 114^\circ 3'$. D. 2,56. — *Rivait*. Härte 5, D.²⁰ 2,55—2,56 (vgl. N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 28; C. 1914. II. 1066). — Der *Kaliophililit* kommt als Umwandlungsprod. des Leucits vor, hat Zus. 1 und D. 2,56. — *Nephelin* (begleitet von schwarzgrünem Augit, Idokras und Wollastonit) hat die Zus. 2, zum Vergleich ist die Zus. eines Nephelins aus dem Hiortdahlit führenden Mikrosyenit nach STELLA-STARRABBA unter 3 beigefügt (die optischen Eigenschaften siehe im Original). — *Cancrinit*, für den Mte. Somma neu, hat D. 2,43—2,44, Zus. 4 u. scheint aus Nephelin hervorgegangen zu sein. Als Formel folgt aus der Analyse $7Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2,5Na_4(Al \cdot NaCO_3)_2Si_2O_8 \cdot 0,25Na_4(Al \cdot Cl)_2Si_2O_8 \cdot 1,4H_2O$. — *Perowskit*, neu für den Vesuv und die Somma,

bildet kleine Würfel. — *Bassanit* wurde vergesellschaftet mit Hydrargillit u. Gips in Fumarolen gefunden, hat D. 2,73—2,74 u. Zus. 5, aus der die Formel $7\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ folgt. Der Wasserüberschuß kommt vom Gips her und ist anderenteils hygroskopisches W. Das Mineral wandelt sich, auf dem Meckerbrenner erhitzt, in Anhydrit um. — *Alunit* ist neu für den Vesuv u. von JOHNSTON LAVIS, sowie SPENCER als vollkommen zersetzter Chlormanganokalit beschrieben worden.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	CO ₂	SO ₃	H ₂ O	Unl.
1.	38,53	32,20	0,12	0,28	Sp.	26,62	2,12	0,14	—	—	—	0,15 ¹⁾
2.	42,73	33,62	0,51	1,08	Sp.	5,40	17,00	—	—	—	—	—
3.	44,29	33,82	0,61	0,94	0,06	4,29	16,89	—	—	—	—	—
4.	35,00	29,24	0,51	9,77	Sp.	1,03	16,37	0,54	6,52	—	1,51	—
5.	—	9,06	—	33,42	—	—	—	—	—	47,90	9,51	—

¹⁾ O = Cl₂ = 0,03.

(Atti R. Accad. delle Science Fis. e mat. di Napoli 15. Abh. Nr. 12. 1—51; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 292—310. 14/12. 1915. Ref. ZAMBONINI) ETZOLD.

A. Pelloux, *Connellit von Arenas (Insel Sardinien)*. Dieses bis jetzt in Italien noch nicht beobachtete Mineral bildet Rosetten kleiner Nadelchen, welche nebst Spangolitkryställchen in einer von Azurit ausgekleideten Druse sitzen. $\omega = 1,735$, $\varepsilon = 1,758$. Härte etwas über 2. (Annali Museo Civico di Storia Naturale di Genova 5. 205—8; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 313. 14/12. 1915. Ref. ZAMBONINI) ETZOLD.

A. Pelloux, *Variscit vom Sarrabus (Insel Sardinien)*. Das Mineral bildet Aderchen und Knoten in einem schieferigen Gestein bei Geunarella, Gemeinde Villapuzzo, es hat variolitische Struktur, muscheligen Bruch und sehr hellgrüne Farbe. Härte 4. D. 2,47. Zus.:

P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Summe
42,27	33,29	1,71	23,11	100,38.

(Annali del Museo Civico di Storia Naturale di Genova 5. 470—72; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 314. 14/12. 1915. Ref. ZAMBONINI) ETZOLD.

E. Manasse, *Petrographische und mineralogische Untersuchungen über den Monte Arco (Insel Elba)*. Es werden folgende Mineralien beschrieben: *Magnetkies*, Härte 4, D. 4,56, Formel Fe₂S₈ nach der Zus.: 59,02 Fe, 39,33 S, Spur CaO, Spur MgO, in HCl unl. 0,61. — *Mißpickel*, bildet im Lager Santi dichte, weißlichgraue MM. mit blätteriger Struktur. Härte 5—6, D. 5,78. Zus. 33,28 Fe, 0,48 Co, 46,98 As, 18,74 S, 1,49 unl. in HNO₃. — *Bleiglanz* im Lager Nord ist zinkhaltig (96,45 PbS, 3,55 ZnS). — *Opal* begleitet den Limonit im Lager Centrale und besteht aus 4,86 H₂O, 90,88 SiO₂, 4,14 Fe₂O₃. — *Stilpnosiderit* besteht aus 14,20 H₂O, 2,57 SiO₂, 83,16 Fe₂O₃, Spur MgO und CaO, daher die Formel H₂Fe₄O₈. — *Apatit* in Quarzturmalingängen. Zus.: 54,86 CaO, 42,23 P₂O₅, 0,31 Cl, 2,27 F, O = F₂ = 1,09, 99,44 Summe. — *Turmalin* bildet Sonnen in Apliten, Pegmatiten, sitzt aber auch in Schiefen. D. 3,12. Aus Analyse 1 berechnet Vf. die Bruttoformel: 16SiO₂ · 4B₂O₃ · 9Al₂O₃ · 3FeO · 4MgO · Na₂O · 3H₂O. — *Ilvait* bildet krystalline, dichte, schwarze MM. zwischen den Eisenerzlagern und den auflagernden Marmoren. Härte 6, D. 3,95. Zus. 2. — *Epidot* ist mit Ilvait und Pyroxen innig gemengt, bildet aber an der Punta delle Cannelle auch einen dichten Epidosit. Härte 6. D. 3,29. Zus. 3. — *Hedenbergit* ist das häufigste Eisenkalksilicat, blätterig- oder radialfaserig. Härte 5, D. 3,5. Zus. 4. — *Amianth*, mit Mizzonit und Quarz reichlich in Gängen

von ockerigen Eisenmanganerzen. Zus. 5. — *Halloysit*, in den Magnetitlimonitmassen vom Lager Centrale. Schön weiß, undurchsichtig, wird im W. fast durchsichtig und läßt Gasblasen entweichen. Härte zwischen 1 und 2, D. 2,16. Zus. 6. — *Samoit*. Zusammen mit *Halloysit* u. *Chrysokoll* kommt ein gehärteter Gallerte ähnelndes Mineral vor. Amorph, grünlich, hellhimmelblau oder weiß, Härte 3, D. 2,08. Durch HCl vollkommen zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. Analyse 7 stimmt gut mit der des *Samoits* von Upolu überein. Vf. hält seinen *Samoit* für ein Hydrogel, d. h. eine Adsorptionsverb. Das W. entweicht kontinuierlich (Tabelle beigegeben).

	H ₂ O	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃
1.	1,93 ¹⁾	Sp.	36,09	34,43	—	8,58 ²⁾	Sp.	0,53	5,60	0,35	2,09	10,40 ³⁾
2.	2,73	—	29,61	0,63	19,81	33,78	0,51	13,23	Sp.	—	—	—
3.	1,95	—	36,51	24,50	12,38 ⁴⁾	—	—	24,34	0,45	—	—	—
4.	0,68	—	48,05	1,61	—	26,14 ²⁾	1,15	20,40	1,34	—	—	—
5.	1,92	—	54,65	1,59	—	—	—	14,21	25,98	0,21	1,19	—
6.	26,72	—	39,17	34,20	—	—	—	Sp.	—	—	—	—
7.	29,64	—	32,79	34,59	—	—	—	1,56	0,50	—	—	— ⁵⁾

¹⁾ Berechnet aus dem Glühverlust unter der Annahme, daß das zweiwertige vollständig in dreiwertiges Eisen umgewandelt ist. — ²⁾ Fe₂O₃ wurde nicht bestimmt. — ³⁾ Aus der Differenz. — ⁴⁾ FeO nicht bestimmt. — ⁵⁾ Spur CuO.

(Atti Soc. Tosc. d. Scienze Naturali Memorie 28. 118—89; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 315—19. 14/2. 1915. Ref. ZAMBONINI.)
ETZOLD.

W. Meigen und G. Stecher, *Chemische Untersuchungen über die Gesteine der Limburg bei Sasbach am Kaiserstuhl*. Vf. geben eine kurze geologische Beschreibung der Gesteine des Limberges und 7 Analysen der letzteren, da die älteren Analysen (ROSENBUSCH, KNOP) den jetzigen Ansprüchen nicht mehr genügen. Es handelt sich dabei um vier Limburgite, zwei Nephelinbasalte und einen Tephrit. Die Werte für die OSANNschen Formeln werden beigelegt und die Lage der Gesteine im OSANNschen Dreieck bestimmt. (Mitt. d. Großh. Bad. Geol. Landesanstalt 8. 163—90. Sep. v. Vf.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

Hobert C. Dickinson, *Die Bestimmung von Verbrennungswärmen und die Verbrennungswärmen von Rohrzucker, Benzoesäure und Naphthalin*. Auszug aus den scientific Papers of the Bureau of Standards, in dem auf eine Methode zur Eichung von Calorimetern auf elektrischem Wege, auf eine ausgedehnte Reihe von Bestst. der *Verbrennungswärmen* von *Rohrzucker*, *Benzoesäure* und *Naphthalin*, auf Unterss. der verschiedenen Versuchsfehler hingewiesen wird. Als geeignetste Ursubstanz für Calorimeterbestst. erwies sich Benzoesäure. (Journ. Franklin Inst. 178. 345—47. September 1914.)
JUNG.

L. J. Gillespie, *Die Acidität des Ackerbodens und Messungen seiner Wasserstoffionenkonzentration*. Es werden Methoden zur elektrometrischen und colorimetrischen Best. der $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionenkonzentration in mit zwei Teilen W. vermischem Ackerboden angegeben. 22 Ackererden von verschiedenen Zuss. und Aciditäten wurden mit Hilfe dieser Methoden geprüft. Dabei wurden Exponenten der $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen

zwischen 4,4 und 8,6 gefunden. Einige Werte entsprechen saurer, einige fast neutraler und einige deutlich alkalischer Rk. Von den sauren Werten trugen einige stark sauren Charakter. In 19 Fällen konnten zwei verschiedene Indicatoren für die colorimetrische Unters. angewendet werden, und die zwei erhaltenen Resultate wiesen gute Übereinstimmung auf. In allen Fällen stimmten elektrometrische und colorimetrische Resultate gut überein. Dadurch wird bewiesen, daß die beiden Methoden vergleichbare Resultate liefern, die angenähert richtig sein dürften. (Journal of the Washington Academy of sciences 6. 7—16. 4/1. Bureau of Plant Industry.) BYK.

Pozzi-Escot, *Über einige Guanoanalysen*. Im Anschluß an die Veröffentlichung von HUTIN (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 332; C. 1915. I. 903) erörtert Vf. die Grundlagen des Guanohandels. Die besten Guanos sind die frischen, deren N-Gehalt bis zu 13% steigen kann. Guanos mit einem N-Gehalt von 3—7% gelten als arm, solche mit einem N-Gehalt unter 3% werden nicht mehr abgebaut. Der Preis des Guanos richtet sich nach dem N-Gehalt, wenn dieser 7% übersteigt, andernfalls nach den Gewinnungskosten. Guanos, welche mehr als 50% Unl. enthalten, werden in der Regel ebenfalls nicht mehr abgebaut. Der Wassergehalt der Guanos übersteigt meistens 4%. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 99—101. Mai 1915.) DÜSTERB.

Maurice Drapier, *Anwendung der Kryoskopie in der chemischen Analyse*. Vf. will die Zus. eines binären Gemisches zweier schwer trennbarer Körper dadurch bestimmen, daß er die Gefrierpunktserniedrigung mißt, die das Gemisch in einer der Komponenten kraft seines Gehaltes an der anderen hervorruft. Er dehnt die Methode auch auf ein Gemisch mehrerer Komponenten zur Best. des Gehaltes an einer derselben aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 461—63. 18/10. 1915.) BYK.

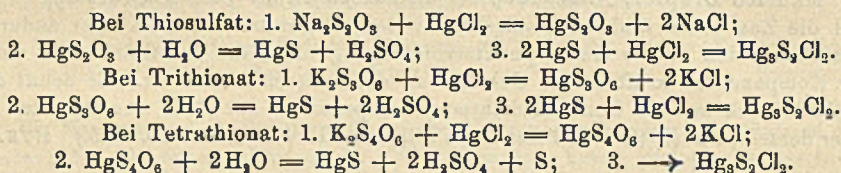
H. Pellet, *Über das von den Titerlösungen bei verschiedenen Temperaturen eingenommene Volumen*. Im Anschluß an die Mitteilung von DEBRUN (Ann. des Falsifications 7. 407; C. 1915. II. 1313) weist Vf. darauf hin, daß die gewöhnlichen Titerlsgg., wie SS. und Alkalien, sowie die gewöhnlichen Zuckerlsgg., Rohrzucker- und Rübensaft nahezu den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie dest. W. besitzen. Es besitzt also 1 ccm bei 4° den Raum von 1,00000, bei 10° den Raum von 1,00026, bei 15° den Raum von 1,00085, bei 20° den Raum von 1,00175, bei 25° den Raum von 1,00295, bei 30° den Raum von 1,00425, bei 35° den Raum von 1,00583 ccm. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 97—99. Mai 1915.) DÜSTERBEHN.

G. Bruhns, *Zur Sauerstoffbestimmung nach L. W. Winkler. II.* (I. vgl. S. 232.) Es werden noch die Schwierigkeiten besprochen, die bei Ggw. von Fe_2O_3 oder dessen Salzen bei Best. des O-Gehaltes in W. nach WINKLER entstehen. Eine Verzögerung der durch Fe_2O_3 verursachten Jodausscheidung wird schon erreicht, wenn man zum Ansäuern nach der Fällung der Mn-Oxyde nicht HCl, sondern H_2SO_4 nimmt; auch empfiehlt es sich dann, statt $MnCl_2$, $MnSO_4$ zu nehmen. Man kann auch mit $KHSO_4$ ansäuern; es liefern dann die Fällungen mit $MnCl_2$ oder $MnSO_4$ gleiche Ergebnisse. Auch die H_3PO_4 , die ein bekanntes Mittel ist, um Fe möglichst wenig empfindlich gegen Reduktionsmittel zu machen, löst, wie HCl, die Mn-Oxyde gut u. vollständig u. ruft auch die Jodausscheidung hervor. Ist keine H_3PO_4 vorhanden, so kann man sich mit einer Lsg. von Na_2HPO_4 in HCl helfen. Weiterhin zeigt Vf., daß man bei der O-Best. nach WINKLER zum Ansäuern ganz allgemein auch statt der konz. HCl verd. HCl, z. B. 6-n. HCl (1 + 1) oder 9-n. H_2SO_4 (1 + 3) verwenden kann; der mit diesen, in größerer Menge benötigten verd. SS. eingeführte O ist auf die Ergebnisse ganz ohne Einfluß. Liegt neben

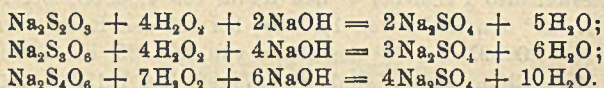
Fe_2O_3 , auch FeO vor, so kann man entweder gleichzeitig mit der O-Best. in einem anderen, angesäuerten Teil der Wasserprobe das FeO mit KMnO_4 bestimmen und den für 100 ccm ermittelten Betrag der Sauerstoffzahl hinzufügen, oder die mit KMnO_4 bis zur beginnenden Rötung versetzte Wasserprobe zur O-Best. benutzen. Das erste Verf. ist genauer und daher vorzuziehen, wenn genügend W. vorhanden ist. (Chem.-Ztg. 40. 45—46. 12/1. 71—73. 19/1. Charlottenburg.) RÜHLE.

L. Ferré, *Volumetrische Bestimmung der schwefligen Säure im Wein.* (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 151—55. 15/7. 1915. — C. 1914. II. 803.) DÜSTERBEHN.

A. Sander, *Studien über Sulfite, Thiosulfate und Polythionate. III.* (Vergl. Ztschr. f. angew. Ch. 28. 273; Chem.-Ztg. 39. 945; C. 1915. II. 456; 1916. I. 267.) Zur Klärung der Widersprüche, die zwischen älteren Unterss. von ROSE, KESSLER usw. und den Angaben von FELD (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 293; C. 1911. I. 970) über die Rk. zwischen HgCl_2 und Thiosulfaten usw. bestehen, hat Vf. eine quantitative Best. der Hg-Ndd. vorgenommen. Die Best. wurde mit Thiosulfat, Tri- und Tetrathionat ausgeführt. Die S-Verb. wurde in der Wärme mit überschüssigem HgCl_2 versetzt. Nach längerem Stehen wurde der Nd. bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Analysen zeigten, daß HgCl_2 auf Thiosulfat und Polythionate nicht oxydierend einwirkt, sondern daß hierbei eine doppelte Umsetzung stattfindet. Die Rkk. verlaufen in folgenden drei Phasen:



Die Reaktionsgleichungen von FELD sind also nicht zutreffend. — *Best. von Trithionat neben Tetrathionat.* Diese kann durchgeführt werden durch Anwendung der Rkk. mit HgCl_2 in Verb. mit dem maßanalytischen Verf. von ELIASBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 320). Nach letzterem werden niedere S-Verbb. durch alkal. H_2O_2 zu Sulfat oxydiert nach den Formeln:



Nach diesem Verf. wird das Gemisch der Thiosulfate und Polythionate maßanalytisch bestimmt. Eine zweite Probe der Polythionatlag. wird gleichzeitig mit HgCl_2 behandelt und die gebildete H_2SO_4 mit NaOH titriert. Nach Umsetzung mit HgCl_2 verbraucht Tri- und Tetrathionat die gleiche Alkalimenge zur Neutralisation, während bei Einw. von H_2O_2 der Alkaliverbrauch verschieden ist (siehe Formeln). (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 11—12. 4/1. 16. 11/1. Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. Techn. Hochschule. Darmstadt.) SCHÖNFELD.

Fr. Fichter, *Borsäurelösung bei Gegenwart von Lackmustinktur.* Verdünnt man eine 0,64-n. Borsäurelsg. bei 20° , die auf Lackmus sauer reagiert, mit W., so schlägt ihre Farbe von Rosa in Blau um. Doch ist diese Erscheinung nicht, wie vielfach angenommen worden ist, auf Hydrolyse zurückzuführen, sondern sie zeigt den Zusammenhang zwischen der Nuance eines Indicators und dem absol. Gehalt des Lsg. an H^+ -Ionen. (Journ. de Chim. physique 13. 399—401. 31/12. 1915. Basel. Anorgan.-Chem. Lab.) BYK.

H. Graefe, *Beitrag zur Analyse von Kupfer-, Aluminium- und Zinklegierungen*. Mittels der folgenden Methode lassen sich *Cu-, Al-, Zn-Legierungen* in wenigen Stunden analysieren. 0,5 g Späne werden in 15 ccm konz. HNO_3 gel., verd.; etwa vorhandenes Zinnoxid wird abfiltriert u. auf Kieselsäure geprüft. Die etwa 150 ccm betragende Flüssigkeitsmenge wird auf 60–70° erwärmt u. elektrolysiert. Cu und Pb werden in $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden ausgeschieden. Die Lsg. von Al und Zn wird mit KOH abgestumpft, muß aber noch sauer reagieren. Al, Zn u. Fe werden mit kohlen-saurem Na gefällt, ausgewaschen u. mit sehr wenig verd. H_2SO_4 (1 : 4) gel. Die Lsg. wird mit gesättigter Kalilauge im Überschuß versetzt. Man elektrolysiert anfangs mit 1 Ampère und 600–800 Touren u. steigert nach je 10 Min. um 1 Ampère. Nach 40 Min. u. bei 5 Ampère ist alles Zn niedergeschlagen. Der Nd. wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Fe und Al werden in besonderer Einwage bestimmt. (Chem.-Ztg. 40. 102. 29/1. Hannover-Linden.) JUNG.

St. Minovici und Em. Grozea, *Einwirkung der Quecksilbersalze auf Aluminiumblech. Anwendung dieser Reaktion zum Nachweis der Quecksilbersalze in der allgemeinen und toxikologischen Chemie*. Werden einige Tropfen HgCl_2 -Lsg. auf ein Stück Aluminiumblech gebracht, so hinterlassen sie nach dem Eintrocknen einen dem Mauersalpeter ähnlichen, auswitternden Rückstand. Letzterer bildet rasch einen Wulst weißer Fäden, die aus dem Metall herauswachsen und eine Länge von etwa 1 cm erreichen. Diese Rk. wird von allen Hg-Verbb., dem Metall, den Oxyden, den l. und unl. Salzen, erzeugt und durch die Ggw. fremder Salze nicht verhindert. Sie kann daher mit Vorteil zum Nachweis des Hg in der allgemeinen und toxikologischen Chemie dienen. (Bull. de l'Acad. Roum. 4. 227–30. Januar. Bukarest. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Bernard S. White, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung von Kupfer und Eisen in Rohblei, Bleioxyd und Bleicarbonat*. Zur Ausführung der Best. genügen 10 g des Rohprod. oder 30 g des raffinierten Materials. Der Analysengang gestaltet sich wie folgt: Das fein zerteilte Material wird in einem 400 ccm-Becherglase in möglichst wenig h. HNO_3 (1 : 1) gel., mit wenig w. W. verd. und zum Sieden erhitzt. Zugabe von 32 ccm H_2SO_4 (1 : 1) unter beständigem Umrühren, absitzen lassen und mittels Dekantieren mit w. W. Nd. auswaschen. Filtrat mit NH_3 neutralisieren u. weitere 4 ccm zugeben. Längere Zeit kochen u. Nd. abfiltrieren. Wird benutzt zur Fe-Best.) Filtrat mit HCl oben ansäuern, zugeben von 6 Tropfen Kaliumferrocyanidlsg. (1 : 10) u. durch doppeltes Filter filtrieren. Nd. vom Filter mit wenig NH_3 und w. W. lösen, gut nachwaschen, Filtrat schwach mit HCl ansäuern, in ein 100 ccm-Neßlerglas bringen u. zur Marke auffüllen. In ein zweites Neßlerglas gibt man 10 ccm verdünnter NH_3 , 2 Tropfen konz. HCl und 90 ccm Wasser und tropfenweise CuSO_4 -Lsg. (0,393 : 1 l) bis gleiche Farbtiefe erreicht ist. 1 ccm CuSO_4 -Lsg. = 0,0001 g Cu = 0,00033% Cu bei Anwendung von 30 g Ausgangsmaterial. Bei der Unters. von Rotbleierz wird die salpetersaure Lsg. zunächst mit 30–40 ccm 3%ig. H_2O_2 oxydiert, bis zur Lsg. gekocht und dann wie vorher weiter verarbeitet. — Zur Fe-Best. wird der NH_3 -Nd. vom Filter mit HCl (1 : 1) gel. u. das Filtrat auf 300 ccm aufgefüllt. 10 ccm werden in einem 100 ccm-Neßlerglase nach Zusatz von 10 ccm Ammoniumsulfocyanidlsg. (1 : 15) zur Marke verd. Zum colorimetrischen Vergleiche werden in einem zweiten Neßlerglase 10 ccm obiger Rhodanlsg. nach dem Zugabe von 3 Tropfen konz. HNO_3 auf 100 ccm verd. und mit einer Ferriammoniumsulfatlsg. (1 ccm = 0,0001 g Fe) auf gleiche Farbtiefe titriert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1035–36. Dezember. [7/5.] 1915. Joplin. Missouri. Lab. der Picher Lead Co.) GRIMME.

A. T. Mertes und Hermann Fleck, *Einige neue organische Vanadiumverbindungen*. *Anilinvanadiumchlorid*, $4C_6H_5NH_2 \cdot VCl_4$. B. durch Einw. von überschüssigem, frisch destilliertem Anilin auf VCl_4 in benzolischer Lsg. Schwarzes Pulver, in trockener Luft haltbar, fast unl. in Wasser. — *Dimethylanilinvanadiumchlorid*, $4C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot VCl_4$. B. durch wechselseitige Einw. der beiden Komponenten in Bzl. Grüner Niederschlag, l. in A., unl. in Ä. — *Phenylhydrazinvanadiumchlorid*, $4C_6H_5NHNH_2 \cdot VCl_4$. Violetter Nd. — *Toluidinvanadiumchlorid*, $4C_6H_4CH_3NH_2 \cdot VCl_4$. B. durch wechselseitige Einw. beider Komponenten in CCl_4 . Schwarzer Nd. — *Ammoniumvanadiumchlorid*, $4NH_3 \cdot VCl_4 + 4H_2O$. B. durch Einleiten von trockenem NH_3 in benzolische VCl_4 -Lsg. Unl. in W., zers. sich beim Erhitzen oder Stehen mit W. Gibt mit Mineralsäuren blaugrüne Lsgg. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre wird W. abgespalten, an den kälteren Teilen sublimiert NH_4Cl . Der resultierende schwarze Rückstand enthält 63,05%, ist demnach Vanadiumtetroxyd. — *Methylaminvanadiumchlorid*, $6CH_3NH_2 \cdot VCl_4 + H_2O$. Gelbes Pulver, gebildet durch Einleiten von Methylamingas in eine Lsg. von VCl_4 in Gasolin. — *Diphenylaminvanadiumchlorid*, $3(C_6H_5)_2NH_2 \cdot 2VCl_4$. B. durch Einw. der Komponenten aufeinander in CCl_4 , indigoblauer Nd., der beim Trocknen grasgrün wird. — *Benzolvanadiumchlorid*, $C_6H_6 \cdot 2VCl_3$, resp. $C_6H_6 \cdot V_2Cl_6$. Läßt man Vanadiumchlorid in Bzl. stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit ein purpurner Nd. aus, während HCl entweicht. Je nach der Länge der Einw. hat derselbe eine der beiden oben angegebenen Zuss. Haltbar an trockener Luft, beim Erhitzen entstehen braune Dämpfe. L. in W. unter Zischen zu brauner Lsg. — *Anthracenvanadiumchlorid*, $C_{14}H_{10} \cdot V_2Cl_6$, resp. $C_{14}H_{10} \cdot 2(C_{14}H_{10} \cdot V_2Cl_6)$. Die erste Verb. entsteht unter Austritt von HCl durch wechselseitige Einw. beider Komponenten in CCl_4 in der Kälte. Die zweite Verb. entsteht bei zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß. Schwarze Ndd.

Zur Best. von Vanadium u. Chlor in organischen Vanadiumchloridverb. werden 0,5—1 g der Verb. mit fein gepulvertem, Cl-freiem Kalk 2—5 Stdn. im Ofen erhitzt. Rk.-Prod. in 300 ccm W. unter Zusatz von HNO_3 gel. u. Cl heiß mit $AgNO_3$ fällen. Filtrat mit NH_3 neutralisieren, mit Essigsäure ansäuern und V durch Zusatz von Pb-Acetat als Pb-Vanadat fällen. Nd. abfiltrieren, mit w. W. auswaschen, in w., verd. HNO_3 lösen und nach Zusatz von 10 ccm konz. H_2SO_4 bis zur B. weißer Dämpfe einengen. Abkühlen, mit W. verd., $PbSO_4$ abfiltrieren, Filtrat auf 300 ccm verd. und mit SO_2 sättigen. Überschüssige SO_2 durch Kochen verjagen und h. mit $\frac{1}{30}$ -n. $KMnO_4$ bis zur schwachen Rotfärbung titrieren. Der V-Wert der $KMnO_4$ -Lsg. wird gegen Ammoniumvanadat eingestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1037—38. Dezember. [23/3.] 1915. Golden. Chem. Lab. der Colorado School of Mines.) GRIMME.

G. Bruhns, *Oxalsäure mit Methylorange und mit Jodid-Jodat titrierbar*. Zahlreiche Vers. ergaben, daß sich Oxalsäure auch in Ggw. von Alkalien mit Methylorange scharf titrieren läßt, wenn man mindestens die gleichwertige Menge Chlorcalcium hinzufügt. Die Fällung mit Chlorkalcium darf erst geschehen, wenn die Oxalsäure nahezu mit Alkali neutralisiert ist, da sonst überschüssige Oxalsäure in erheblicher Menge niedrigerissen wird. Es ergab sich eine deutliche Neigung, auch in sehr verd. Lsgg. mit den Erdalkalien saure Salze zu bilden. Auch bei Anwendung der Jodat-Jodidmethode wurden brauchbare Werte bei Ggw. von $CaCl_2$ erhalten. Der Vf. befürwortet die Anwendung der Oxalsäure als Urtitersubstanz. (Ztschr. f. anal. Ch. 55. 23—51. 16/12. 1915. Charlottenburg.) JUNG.

E. Truog, *Methoden zur Bestimmung von Kohlendioxyd und eine neue Form eines Absorptionsturmes für die Titriermethode*. Besprechung der üblichen Methoden

(gravimetrisch, alkalimetrisch u. titrimetrisch mit Barytlaug). Die gravimetrische Methode liefert bei kleinen Mengen CO_2 u. langsamer Absorption gute Resultate, die alkalimetrische (Absorption in Alkalihydroxyd u. Doppeltitration) enthält zahlreiche Fehlerquellen, die Absorption in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ liefert schnelle und gut übereinstimmende Werte, besonders unter Benutzung des vom Vf. konstruierten Absorptionsturmes, welcher leicht selbst herstellbar ist, u. betreffs dessen auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1045—49. Dez. [22/4.] 1915. Madison. Abteil. f. Bodenkunde d. Vers.-Stat. d. Univ. f. Wisconsin.) GRIMME.

H. Pellet, *Über die Bestimmung des krystallisierbaren Zuckers durch Invertin*. Vf. teilt mit, daß er auf dem Wege sei, ein Verf. auszuarbeiten, durch welches Saccharose mit Hilfe von Hefe in $\frac{1}{2}$ bis höchstens 1 Stde. invertiert würde. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 121—22. 15/6. 1915.) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Bestimmung des reduzierenden Zuckers durch Anwendung der Kupfer-Kaliumlösungen; verschiedene Fehlerquellen*. I. Einfluß des krystallisierbaren Zuckers. Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 183; C. 1914. I. 295. — II. Über den Gewichtsverlust des zum Aufsammeln des Cu_2O bestimmten Asbestes. Frische Asbestfilter verlieren beim Hindurchfiltrieren der h. Gemische von Zuckerlsg. und alkal. Kupferlsg. nach den Beobachtungen von A. DAISH an Gewicht. Es ist daher notwendig, neue Asbestfilter zuvor mit h. Natronlauge zu behandeln. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 123—25. Juni 1915.) DÜSTERBEHN.

Ruoss, *Beiträge zur Fehling-Soxhletschen Zuckerbestimmung*. Der Vf. hat die Zahlen zur Zuckerbest. nach Fehling-Soxhlet für andere als 1- u. $\frac{1}{2}\%$ ig. Zuckerlsgg. berechnet; der Zusammenhang der Zahlen läßt sich in einer mathematischen Formel ausdrücken. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. Eine Methode zur Prüfung der gekochten Zucker-Kupferlsg. auf Cupriionen ohne vorhergehende Filtration beruht darauf, daß das Kupferoxydul mit NaCl -haltiger Essig- oder Weinsäure gel. wird, u. mit KCyS der größte Teil der Cupriionen als weißes Salz gefällt wird, während Cuprisalz bei Ggw. von NaCl in Lsg. bleiben. Auf Zusatz von K_4FeCy_6 fällt zunächst weißes Cuprosalz aus; bei Ggw. von Cupriionen tritt eine Braunfärbung von Cu_2FeCy_6 auf. Bei der jodometrischen Best. des Cu erhält man zu hohe Werte, weil frei gewordenes J von Substanzen der alkalischen Zucker-Kupferlösung verbraucht wird. (Ztschr. f. anal. Ch. 55. 1—23. 16/12. 1915. Stuttgart. [Ludwigsburg].) JUNG.

E. Philippe, *Die Bestimmung des Kaffees im Tee nach dem Sublimierverfahren*. III. Mitteilung, 3. Teil. (2. vgl. S. 387.) Es wurde durch Vergleichsverss. mit dem KELLERSchen Verf. (im Schweizerischen Lebensmittelbuch), dem Verf. von LENDRICH und NOTTBOHM (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 241; C. 1909. I. 1359) und dem Sublimierverf. des Vfs. festgestellt, daß letzteres zuverlässigere Werte gibt als das KELLERSche Verf., u. zwar ohne Kontrolle durch die N-Best., daß es die gleiche Zuverlässigkeit besitzt wie das außerordentlich genaue Verf. von LENDRICH u. NOTTBOHM, dabei aber schneller auszuführen ist als dieses. In Anbetracht des höheren Kaffeingehaltes von Tee hat Vf. bei Anwendung des letzteren Verf. auf Tee nur 5 g Teepulver verwendet, hat diese aber, wie für Kaffee (20 g) vorgeschrieben ist, mit 10 ccm NH_3 behandelt. Der Zusatz von Paraffin zur Entfernung des Fettes kann bei Tee unterbleiben. Im übrigen ist Vf. genau nach LENDRICH u. NOTTBOHM verfahren. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 37—42. Lab. d. Schweiz. Ges.-Amts [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

Giacomo Tellera, *Systematische Untersuchungen über die Steigerung des Trockenextraktes der Milch nach dem Abrahmen*. (Kurzes Ref. nach Boll. Chim. Farm. s. C. 1915. I. 268.) Nachzutragen ist folgendes; Im allgemeinen entspricht der Trockenrückstand einer abgerahmten Milch dem berechneten theoretischen Wert, jedoch schwankt die Zunahme des Trockenextraktes bei den Milchproben des Handels in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von FORMENTI in unregelmäßiger Weise. Ein Zusatz von abgerahmter Milch zu Vollmilch muß natürlich eine Zunahme des Trockenrückstandes der letzteren zur Folge haben, andererseits muß aber ein solcher Trockenrückstand niedriger, als derjenige der zugesetzten entrahmten Milch sein. Wenn also eine Milch des Handels einen Trockenrückstand ergibt, welcher höher als das von FORMENTI gefundene Maximum (10,17) ist, so muß diese Milch eine anormale Zus. besitzen. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 209—12. 15/10. 1915.)
DÜSTERBEHN.

Arthur W. Knapp, *Ein einfaches Verfahren der Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten usw.* Fette, Wachse oder Fettsäuren werden in dünner Schicht auf einen Teil des Hg-Behälters eines Thermometers aufgetragen, krystallinische organische Stoffe, wenn nötig, fein gepulvert u. aufgestäubt. Das so hergerichtete Thermometer wird mittels Korkstopfens in einem Reagensglase befestigt, das als Luftbad dient und selbst in W. oder Glycerin eintaucht. F. ist scharf zu erkennen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 1121—22. 30/11. [4/11.*] 1915.) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Die Bestimmung des Pektins in Gewürzen*. Da der Methoxylgehalt der Pektine verschiedener Pflanzen, soweit bekannt, nicht sehr schwankt, läßt sich durch Best. des abspaltbaren *Methylalkohols* (vgl. Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 225; C. 1914. II. 942) der Pektingehalt bestimmen. Diese Best. hat Vf. in einer größeren Zahl von Gewürzen u. Gewürzverfälschungsmitteln ausgeführt. Es wird dabei nicht zwischen dem Protopektin u. dem eigentlichen wasserl. Pektin unterschieden, dagegen fallen die Abbauprod. des Pektins außer Betracht, da schon ihr erstes Glied, die Pektinsäure, methoxylfrei ist. Bei der Best. des Pektins in Gewürzen sind Methylester aus äth. Ölen zu berücksichtigen; sie sind aber in organischen Lösungsmitteln l. und, besonders mit Wasserdämpfen, flüchtig. Störungen der Best. durch Ggw. von Lignin u. Bassorin sind nicht zu erwarten. Die Best. geschieht wie folgt: Man übergießt 1—2 g des Gewürzes in einer kleinen Hülse aus Filtrierpapier mit kleinen Mengen sd. 95%ig. A., bis das Filtrat etwa 40 ccm beträgt; dann zieht man ebenso mit PAe. aus. Nach dem Trocknen gibt man das Gewürz in einen 400 ccm-Kolben, fügt 40 ccm W. zu und destilliert mit senkrechtem Kühler 20 ccm ab. Den Rückstand ersetzt man h. (80—90°) mit 5 ccm 10%ig. NaOH (10 g NaOH + 90 ccm W.), verbindet sofort wieder mit dem Kühler und läßt 5 Minuten stehen. Dann fügt man 2,5 ccm verd. H₂SO₄ (1 Raumteil konz. S. und 4 Raumteile W.) zu und destilliert 16,2 ccm (entsprechend 60% von 27,5 ccm Lsg.) ab. Als Vorlage dient ein Reagensglas, das bei 6, 10 und 16,2 ccm Marken trägt. Das erste Destillat versetzt man mit 5 Tropfen NaOH u. 5 Tropfen 10%ig. AgNO₃-Lsg. und destilliert 10 ccm ab; von diesem wird nochmals ein Destillat von 6 ccm gewonnen, dessen Gewicht auf 2 Dezimalstellen genau festgestellt wird, u. das zur Ausführung der Methylalkoholrk. dient. Dazu braucht man folgende Lsgg.: 1. Alkohol-Schwefelsäure (20 ccm absol. oder 21 ccm 95%ig. A. und 40 ccm konz. H₂SO₄, mit W. auf 200 ccm verd. — 2. 5 g KMnO₄ in 100 ccm. — 3. 8 g Oxalsäure in 100 ccm. — 4. Konz. H₂SO₄. — 5. Fuchsin-schweflige S. (Lösen von 5 g Fuchsin, 12 g Na-Sulfit u. 100 ccm n. H₂SO₄ zum Liter). — 6. Methylalkohollsg. von 1 g in 100 ccm (Lösen von 12,67 ccm Methylalkohol „KAHLBAUM“ im Liter), und eine Lsg. von 0,1 in 100 ccm.

Best. des Methylalkohols. 3 ccm des dritten Destillates versetzt man in einem

40–50 cem fassenden Reagensglase mit 1 cem Lsg. 1. und 1 cem Lsg. 2. und läßt genau 2 Minuten stehen. In gleicher Weise behandelt man 3 Typen, deren erster 0,5 cem 1%ig. Methylalkohollsg. und 2,5 cem W. (= 5 mg), zweiter 1 cem 1‰ig. Lsg. u. 2 cem W. (= 1 mg), dritter 0,3 cem 1‰ig. Lsg. u. 2,7 cem W. (= 0,3 mg) enthält. Nach 2 Minuten fügt man 1 cem Lsg. 3., dann 1 cem Lsg. 4. und 5 cem Lsg. 5. hinzu, mischt und läßt 1 Stde. stehen. Dann vergleicht man zunächst unmittelbar mit den Typen und nimmt die genaue colorimetrische Vergleichung mit dem Typ vor, dessen Farbstärke der zu vergleichenden Lsg. am nächsten steht. Ist es der Typ von 5 mg, so verd. man zuvor mit 100 cem, bei den beiden anderen mit 25 cem W. Aus der gefundenen Farbstärke ergibt sich nach beigegebenen Tabellen der Gehalt an Methylalkohol in der verwendeten Flüssigkeitsmenge und daraus in der ursprünglichen Substanz. Der Gehalt an Pektin ist das Zehnfache des Gehaltes an Methylalkohol. Auf die Tabellen, welche die Ergebnisse der Unterss. enthalten, sei verwiesen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 42–61. Lab. d. Schweiz. Ges.-Amts [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

D. B. Dott, *Bemerkung über die Bestimmung von Gerbstoff*. Vf. stellt an Hand der vorliegenden Erfahrungen fest, daß die Hautpulververf., sowohl das Schüttel- wie das alte Filterverf. keine befriedigenden Werte geben, und daß das gegenwärtige sogenannte offizielle Verf. ein ausgesprochen empirisches und unzulängliches Verf. ist und durch ein anderes besseres ersetzt werden sollte. Nach Ansicht des Vfs. wird ein solches nicht auf der Absorptionskraft der Haut, sondern auf chemischen Rkk. begründet sein, z. B. auf der Fällung des Gerbstoffes durch Metalloxyde. Vf. kennt nur die Verwendung einer h. Lsg. von Cu-Acetat, die zu der w. Lsg. des Gerbstoffs gegeben wird. Dann kocht man das Gemisch, sammelt und wäscht den Nd. mit h. W., trocknet, verascht und bestimmt nach Behandlung mit HNO₃ das Gewicht des CuO, der durch Multiplikation mit 1,305 auf Gerbstoff umgerechnet wird. Vf. ist die Ableitung dieses Faktors unbekannt, er hat ihn von MALTSCHJEFFSKY übernommen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 1124–25. 30/11. [20/10.*] 1915.) RÜHLE.

A. Hutin, *Einige Eigentümlichkeiten beim Ausziehen von Gummi und Kautschukprodukten mit Aceton*. Vf. hat beobachtet, daß man beim Trocknen des Acetonextraktes von Kautschuk im Trockenofen kein konstantes Gewicht, sondern eine Gewichtszunahme bis zu 20% und mehr über den wahren Wert erhält, gleichgültig, welche Vorsichtsmaßregeln man benutzt. Der Acetonextrakt ist im Vakuum einzutrocknen und liefert dann ein konstantes Gewicht. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 212–13. 15/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. Hutin, *Bestimmung des Gesamtschwefels in den Erzeugnissen der Kautschukindustrie*. Das Verf. ist bei vulkanisiertem und nicht vulkanisiertem, bei regeneriertem und künstlichem Kautschuk, Ersatzprodd. und Teergemischen anwendbar, bei den beiden letzteren jedoch mit gewissen Vorsichtsmaßregeln. Ermittelt wird der gesamte S, mit Ausnahme des S der Beschwerungsmittel, welche, wie BaSO₄, in rauchender HNO₃ unl. sind. — Die zu analysierende Probe (1–2 g) braucht nicht zerkleinert zu werden, es genügt, sie zu einer Dicke von etwa 1 mm auszuwalzen. Man gibt die Probe in eine Schale, bedeckt diese mit einem Trichter u. läßt vorsichtig 30 cem rauchende HNO₃ in Mengen von 2–3 cem zufließen. Man bringt die Schale jetzt auf ein Wasserbad, engt zur Sirupdicke ein und macht die M. durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge (2–4 cem) alkal. Hierauf rührt man in die dickflüssige M. so viel MgO ein, daß eine zähe Paste entsteht, bringt diese zuerst auf dem Wasserbade, dann im Luftbade bei 140° zur Trockne u. ver-

ascht die organische Substanz, was mit größter Vorsicht zu geschehen hat. Schließlich befeuchtet man die M. mit W., laugt sie auf dem Wasserbade mit W. aus, engt den Auszug auf 100 cem ein, säuert ihn vorsichtig mit HCl an und fällt in üblicher Weise mit BaCl₂. Der wässrige Auszug muß farblos sein; eine Färbung zeigt eine unvollständige Veraschung an. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 214—16. 15/10. 1915.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Frederic A. Anderson, *Einige Bemerkungen zur Enthärtung von Wasser mit Kalk und Soda*. Vf. bespricht zusammenfassend die Unters. von W. zum Zwecke seiner Enthärtung, die Berechnung der Menge der dazu erforderlichen Zusätze an CaO und Na₂CO₃ und die chemische Beaufsichtigung des Enthärtungsvorganges. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 1180—82. 15/12. [17/11.*] 1915.) RÜHLE.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Zuckerfabriken*. In Ergänzung seiner früheren Mitteilung hierüber (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 471; C. 1913. II. 721) beschreibt Vf. an Hand von Abbildungen die für das gesamte Reinigungsverf. von ihm angewendete technische Einrichtung. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 40. 191—93. Januar.) RÜHLE.

A. Coignard, *Reinigung der technischen Salzsäure*. Von den bisher empfohlenen Methoden zur Reinigung der technischen HCl sind nur die beiden folgenden brauchbar. — Nach BETENDORF wird in einer Salzsäure von mehr als 16° Bé. das gesamte As durch SnCl₂ gefällt. Man läßt 24 Stdn. stehen, überzeugt sich von der Ggw. eines SnCl₂-Überschusses mittels HgCl₂, filtriert über Asbest und destilliert. Wenn viel H₂SO₄ zugegen ist, setzt man der HCl vor der Dest. 3 bis 4 g NaCl zu. Mau unterbricht die Dest., bevor sich der Rückstand zu verdicken beginnt. — Man verdünnt nach DUFLOS die rohe S. auf 17° Bé., setzt, wenn SO₂ zugegen ist, ein Stückchen MnO₂ oder KClO₃ zu, legt einige saubere Streifen Kupferblech in die S., läßt letztere mit dem Cu bei etwa 30° 24 Stdn. in Berührung, nimmt die Kupferstreifen heraus, reinigt sie und hängt sie nochmals für 24 Stdn. in die S. hinein. Man dekantiert und destilliert in Ggw. einiger Stückchen Cu, um das vorhandene Fe in der FeCl₂-Stufe zu erhalten. — Es ist zu befürchten, daß bei dem ersteren Verf. Spuren von Sb mit übergehen können. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 145—46. 15/7. 1915.) DÜSTERBEHN.

P. Rohland, *Talk als Schmiermittel*. Talk ist nicht nur geeignet, eine Streckung der Schmiermittel zu bewirken, sondern läßt sich selbst als *Schmiermittel* verwenden. Zu diesem Zweck muß er so fein wie möglich verteilt werden. Er eignet sich zur Schmierung h. oder schnell betriebener Lager oder solcher Maschinenteile, die mit explosiven und fettlösenden Substanzen in Berührung kommen. Eisenteile werden hierbei nicht oxydiert, denn der Talk spaltet in Berührung mit W. Hydroxylionen ab u. reagiert genügend alkal., um Eisenteile vor dem Rosten zu schützen. Talk eignet sich ferner als Beschwerungsmittel für Wagenfette besser als Schwerspat. (Chem. Apparatur 3. 6. 10/1. Stuttgart.) JUNG.

W. M. Grosvenor und C. F. Chandler, *Die Lage der Farbstoffindustrie in den Vereinigten Staaten*. Ersterer weist auf die Wichtigkeit des Bestehens einer Teerfarbenindustrie hin, die im Falle eines Krieges die Möglichkeit der Darst. von Explosivstoffen bietet. CHANDLER gibt einen kurzen Überblick über die Entw. der Teerfarbenindustrie im allgemeinen u. bespricht dann die Darst. von Motoröl

(motor spirit), Bzl. und Toluol aus Rohpetroleum oder Petroleumnebenprodd. nach W. A. HALL (Engl. Pat. 24491 aus 1913) durch den sogenannten „Cracking“-vorgang (Erhitzen der KW-stoffe auf über 600° und Abscheidung der entstandenen Prodd. durch fraktionierte Kondensation) (vgl. nachf. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 1182—83. 15/12. [22/10.*] 1915.) RÜHLE.

Edward Ewing Pratt, *Brauchen wir eine chemische Kohlenteerindustrie?* Vf. bespricht zunächst die beherrschende Stellung, die die deutsche Kohlenteerindustrie auf dem Weltmarkte bis zum Ausbruche des Krieges hatte, und die seitdem mit dem Aufhören der Handelsverbindungen mit Deutschland in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gemachten Anstrengungen, eine solche Industrie ins Leben zu rufen. Es handelt sich dabei zunächst um die Verarbeitung der verschiedenen Rohstoffe und die Darst. von Zwischenprodd. Vf. erörtert die erheblichen Fortschritte, die hierin in Nordamerika seit Ausbruch des Krieges gemacht worden sind, die Vorteile, die die Entw. einer Kohlenteerindustrie als der Voraussetzung für die B. neuer, davon abhängiger Industrien bietet, u. die Mittel, diese Entw. zu fördern u. nach Friedensschluß vor erneutem ausländischen Wettbewerb zu schützen (vgl. vorsteh. u. nachfolg. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 1183—87. 15/12. [22/10.*] 1915.) RÜHLE.

J. F. Schoellkopf, *Die Anilinindustrie vom Standpunkte des Fabrikanten aus betrachtet.* Vf. bespricht die Vorbedingungen, die für die Entstehung einer Anilinfarbenindustrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika erfüllt sein müssen. Sie zerfallen in die reichliche Beschaffung der erforderlichen Chemikalien, einschließlich der sogenannten schweren Chemikalien, wie Schwefel- u. Salpetersäure, der basischen, aus dem Kohlenteer stammenden Rohstoffe in praktisch chemisch-reiner Form. Jene sind bereits in den Vereinigten Staaten erhältlich, diese zum Teil, ihre Zahl nimmt infolge des Krieges zu. Ferner sind erforderlich Zwischenprodd., von denen zurzeit nur wenige in den Vereinigten Staaten hergestellt werden, Zusammenarbeiten zwischen Herstellern und Verbrauchern, das bisher sehr zu wünschen übrig ließ, und gesetzliche Maßnahmen zum Schutz der entstehenden Industrie (vgl. vorsteh. u. nachfolg. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 1187—89. 15/12. [22/10.*] 1915.) RÜHLE.

Thomas H. Norton, *Die Farbstofflage in den Vereinigten Staaten.* Es werden der Mangel an Farbstoffen, der mit Beginn des Krieges in den Vereinigten Staaten eintrat, und seine Einw. auf die farbstoffverbrauchenden Industrien und die Maßnahmen der Regierung u. der Industrie zur Linderung der Farbstoffnot besprochen. Diese bestehen in der Beschaffung und Verarbeitung der erforderlichen Rohstoffe, der Darst. von Zwischenprodd., der Erweiterung der vorhandenen Anilinfarbenfabriken und der Aufnahme der Fabrikation neuer Farbstoffe, wie des synthetischen Indigos und in einem vermehrten Verbräuche natürlicher Farbstoffe, wie Campecheholz, Gelbholz usw. Ferner wird berührt das zur Milderung der gegenwärtigen Knappheit in Farbstoffen erforderliche Zusammenarbeiten von Herstellern u. Verbrauchern, die künftige Gestaltung der Verhältnisse auf dem Farbstoffmarkte, die nach einem gesetzlichen Schutze der Farbstoffindustrie vor ausländischem Wettbewerbe nach dem Kriege drängt, das Zusammenarbeiten mit der schweizerischen Anilinfarbenindustrie, das sich in Rußland bereits bewährt hat, das sich in gleicher Lage wie die Vereinigten Staaten befindet, und endlich die Notwendigkeit des Zusammenfassens der einzelnen Zweige der Farbindustrie zu einem Ganzen, die Schaffung eines Amtes zur Unters., Bewertung und Verwertung von Farbstoffen und eine Organisierung der Verbraucher zum Zwecke des Einkaufes der erforderlichen Farb-

stoffe und deren Verteilung an die einzelnen Verbraucher (vgl. vorst. und nachf. Reff.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 1189—93. 15/12. [22/10.*] 1915.) RÜHLE.

J. Merritt Matthews, *Der gesunde Menschenverstand über die Farbstofffrage*. Vf. weist darauf hin, daß die Textilindustriellen mit wenigen Ausnahmen keine Kenntnis der Art der Farbstofffrage der Vereinigten Staaten besitzen und vielfach glauben, daß die fehlenden deutschen Anilinfarben leicht und schnell in den Vereinigten Staaten würden hergestellt werden können. Vf. bespricht ferner (vgl. die vorst. Reff.) die Schwierigkeit dieser Frage, die hauptsächlich in der wohlfeilen Beschaffung der Zwischenprodd. liegt u. einen gesetzlichen Schutz der entstehenden Industrien erfordert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 1193—94. 15/12. [22/10.*] 1915.) RÜHLE.

Carleton Ellis und A. A. Wells, *Gasolin aus schweren Petroleumölen*. Besprechung der wichtigsten Methoden zur Spaltung von Petroleum-KW-stoffen mittels des „Cracking“-Prozesses und Bericht über Laboratoriumsverss. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1029—33. Dez. [11/10.] 1915. Montclair, N. J.) GRIMME.

H. Hüneke, *Die Sicherung chemischer Arbeitsvorgänge und feuergefährlicher Flüssigkeiten gegen Verbrennungs- und Explosionsgefahr*. Es werden die bei der Lagerung von feuergefährlichen Fll. und beim chemischen Arbeiten mit solchen Fll. in modernen Fabrikanlagen angewandten Verff. beschrieben, bei denen der Sauerstoff der Luft durch Zufuhr eines nichtoxydierenden Gases ferngehalten wird. (Chem. Apparatur 2. 281—84. 10/12. 1915.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 290521 vom 7/9. 1913. [1/3. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung fein verteilter Farbstoffe der Reihe des N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazins*. Man kann Farbstoffe der Reihe des N-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazins in eine äußerst feine, für die Verwendung als Pigment oder Druckfarben geeignete Form überführen, wenn man sie bei Ggw. von W. mit Pyridin, Phenol, Kresol oder ähnlich wirkenden organischen Fll. erwärmt.

Kl. 10b. Nr. 290528 vom 27/6. 1915. [4/3. 1916].

Rudolf Richter, Dresden, *Brikettierverfahren für Kohle, Futtermittel u. dgl. unter Verwendung von Reisstärke als Bindemittel*. Es werden als Brikettiermittel die Abfallprodd. des Reises verwendet, welche neben der Stärke Öl enthalten.

Kl. 12e. Nr. 290146 vom 14/8. 1912. [8/2. 1916].

Erwin Möller, Brackwede i. W., *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung schwebender Teilchen von Gasen mittels hochgespannter Elektrizität*, welche auf nichtsprühende, zwischen die Wandungen einer Behandlungskammer eingebaute Zwischenelektroden durch die vorbeibewegten Gase überströmt. Die Gase werden zwischen den aus Sprühelektroden langgestreckter Form und den gegenüber gelagerten Zwischenelektroden plattenförmiger, streifenartiger Form gewählten Elektrodenpaaren durchgeleitet, deren Längsstreckung quer zur, die platte Fläche dagegen in der Strömungsrichtung des zugeleiteten Gases liegt.

Kl. 12i. Nr. 290529 vom 3/5. 1914. [2/3. 1916].

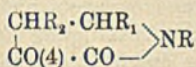
Karl Schaefer, Charlottenburg, *Wasserstoffgaserzeuger mit am Boden angeordnetem Rost*, dadurch gekennzeichnet, daß der Rost eine von den Schachtöffnungen nach der Mitte zu ansteigende Gestaltung besitzt, und unter ihm eine geschlossene Heizkammer liegt. Es wird dadurch vermieden, daß in der Heizperiode das Eisen-erz über dem Rost infolge zu starker Erhitzung schmilzt, und daß dadurch den von unten eintretenden Gasen der Weg durch die Erzschaftfüllung größtenteils versperrt wird.

Kl. 12o. Nr. 290426 vom 27/1. 1914. [28/2. 1916].

J. D. Biedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von Salzen eines organischen Derivats der schwefligen Säure*, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalibisulfite u. isocyansaure Alkalien aufeinander einwirken läßt. Wie die aus Cyankalium u. Kaliumbisulfid erhältlichen Alkalisalze der Aminomethandisulfosäure sind auch die neuen Verbb. befähigt, mit Metalloxyden unter B. von nicht ionisierten Salzen zu reagieren. Sie sollen als Ausgangsmaterial zur Darst. therapeutischer Verbb. Verwendung finden. Die Verb. $\text{CH}_2\text{O}_4\text{NSK}$, aus *Kaliumbisulfid* und *Kaliumisocyanat*, ist wahrscheinlich das Kaliumsalz der *aminocarbonylschwefligen S.* und krystallisiert aus W. in glasklaren Prismen. Die wss. Lsg. zers. sich unter CO_2 -Entw.; die Zers. wird beschleunigt durch Erhitzen oder Hinzufügen von verd. Mineralsäure.

Kl. 12p. Nr. 290531 vom 23/8. 1914. [4/3. 1916.]

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Diketopyrrolidinderivaten*. Unterwirft man Diketopyrrolidine der



nebenstehenden Formel (worin R und R_1 beliebige Radikale und R_2 ein Säureradikal bedeuten), bzw. Halogenverbindungen solcher Diketopyrrolidine bei erhöhter Temp.

der Einwirkung von Ammoniak, so erhält man Diketopyrrolidinderivate, die zu therapeutischen Zwecken, insbesondere als Heilmittel gegen Gicht u. Gelenkrheumatismus, Verwendung finden sollen. Die Rk. verläuft in der Weise, daß unter Austritt von W. eine Aminogruppe in die Pyrrolidinverb. eintritt, wahrscheinlich in die 4-Stellung. — Beim Erhitzen von *1,2-Diphenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin* mit alkoh. Ammoniak auf $170-180^\circ$ entsteht eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, gelbliche Krystalle (aus verd. A.), F. gegen 220° ; in A. l., in Ä. unl.; gibt nicht mehr die Eisenchloridfärbung des Ausgangsmaterials und spaltet mit h. Alkali kein Ammoniak ab. — Die durch Bromieren von *1,2-Diphenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin* erhältliche Bromverb. bildet weiße Nadeln, F. 189° ; gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung; liefert mit wss. Ammoniak die Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrO}_2\text{N}_2$, flache, hellrosa gefärbte Nadeln, F. $254-256^\circ$; wl. in organ. Lösungsmitteln, spaltet beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak ab. — *1-o-Methoxyphenyl-2-p-tolyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin* (erhalten durch Einw. molekularer Mengen o-Anisidin, p-Toluylaldehyd und Acetylbrenztraubensäureester in Bzl.; F. 217° aus A. oder Bzl. krystallisiert, l. in A. u. Alkalien, die Eisenchloridrk. gebend) liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170 bis 180° die Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, geschmacklose Krystalle, F. $143-145^\circ$. — Das aus Methylamin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureester erhältliche *1-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-4,5-diketopyrrolidin*, F. $215-216^\circ$, gibt mit alkoh. Ammoniak bei $170-180^\circ$ die Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$, gelbliche Krystalle, F. 260° (unters. Zers.), l. in A. und h. W., unl. in Bzl. und Ä. — Aus *1,2-Diphenyl-4,5-diketopyrrolidin-3-carbonsäureäthylester* erhält man beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak die Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, farb- und geschmacklose Krystalle, F. $160-162^\circ$, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., PAe. und Alkali. — *1,2,3-Triphenyl-4,5-diketopyrrolidin* gibt beim Erhitzen mit

Ammoniak die *Verb.* $C_{22}H_{18}ON_2$, farb- und geschmacklose Krystalle, F. 169—171°; in W. und PAe. unl., in Ä., Bzl. und A. l.

Kl. 12_q. Nr. 290522 vom 29/3. 1914. [1/3. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Estern der Alkamine.* Es werden Mono- oder Diacidyl-derivate des Urethans mit Alkaminen erhitzt. — *Benzoylurethan*, F. 110° (aus Benzoylisocyanat u. A.) gibt beim Erhitzen mit *Dimethylaminoäthanol* auf 150° *Benzoesäuredimethylaminoäthylester*, dessen Chlorhydrat bei 148° schm. — Das aus p-Nitrobenzoylchlorid, Urethan und Pyridin dargestellte *p-Mononitrobenzoylurethan* bildet gelbe Blättchen, F. 144°, ll. in A. und verd. Alkalien. Bei der Reduktion entsteht *p-Monoaminobenzoylurethan*, F. 150°, ll. in A. und verd. Alkalien, wl. in Ä. oder Bzl. — Das aus p-Nitrobenzoylchlorid und der halb molekularen Menge Urethan dargestellte *Bisnitrobenzoylurethan* bildet schwach gefärbte, gelbe Nadeln, F. 145°; unl. in verd. Alkali, wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Ammoniakentw. verseift. Es liefert bei der Reduktion *Bis-p-aminobenzoylurethan*, F. 157°; ll. in A., wl. in Ä. und Bzl., unl. in verd. Alkalien. Beim Erhitzen von p-Aminobenzoylurethan mit *Diäthylaminoäthanol* auf 160° entsteht *p-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthylester*, dessen Monochlorhydrat bei 156° schm. — *Acetylurethan* liefert beim Erhitzen mit Diäthylaminoäthanol den *Essigsäurediäthylaminoäthylester*, farbloses Öl, Kp.₁₈ 78°.

Kl. 12_q. Nr. 290523 vom 12/8. 1913. [1/3. 1916].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von nicht hygroskopischen Salzen des Cholin.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß dihalogensubstituierte Oxybenzoesäuren mit *Cholin* in W. ll., und dennoch nicht hygroskopische Salze liefern. Die Darst. dieser Salze kann durch Absättigung der freien Base mit der betreffenden Dihalogenoxybenzoesäure oder durch Umsetzung von Salzen des Cholins mit Salzen der Dihalogenoxybenzoesäuren geschehen. Die Salze sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden. — *Das diiodsalicylsäure Cholin*, F. 117—118°, ist in W. und A. ll., in Ä. wl. — *Dijod-p-oxybenzoesäures Cholin*, F. 203—204°; in W. und A. ll., in Ä. wl. — *Dichlorosalicylsäures Cholin*, F. 78—80°; in W. und A. sll., in Ä. wl.

Kl. 21_h. Nr. 290498 vom 3/12. 1912. [2/3. 1916].

Emil Podszus, Neukölln, *Verfahren zum Schmelzen von Zirkonoxyd, Thoroxyd oder anderen sehr hoch schmelzenden, bei mäßigen Temperaturen noch nicht leitenden Stoffen, die zu den Leitern zweiter Klasse gerechnet werden, mit Hilfe eines inmitten des zu schmelzenden Stoffes brennenden elektrischen Lichtbogens.* Nachdem der Lichtbogen gezündet ist, werden eine oder beide Elektroden von dem geschmolzenen, die Enden der stromzuführenden Leiter bedeckenden Leiter zweiter Klasse gebildet, wozu das den Strom leitende geschmolzene Gut — z. B. durch wärmeisolierende Einbettung — auf so hoher Temp. gehalten wird, daß es für den Übergang des Stromes genügend leitfähig bleibt.

Kl. 22_a. Nr. 290436 vom 11/7. 1914. [24/2. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 253286; C. 1912. II. 1854.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen.* Gemäß dem Hauptpatent werden Disazofarbstoffe dadurch erhalten, daß man 5-Amino-4-chlor-2-acidylamino-1-alkoxybenzole mit 1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfosäure oder einem Gemisch beider Säuren vereinigt, weiter diazotiert, mit 1-Oxynaphthalin-3-sulfosäure kuppelt und

verseift. Es wurde gefunden, daß man Prodd., die nach dem Entwickeln eine erhöhte Seifenechtheit und klarere Farbtöne aufweisen, dadurch erhält, daß man als Mittelkomponente 1-Amino-2-alkoxynaphthalin-6-sulfosäuren u. als Endkomponente die 1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure verwendet. Man gelangt so zu Prodd., welche, auf der Faser mit β -Naphthol entwickelt, klare, blaue Töne liefern, die sich vorzüglich weiß ätzen lassen.

Kl. 22a. Nr. 290562 vom 20/6. 1914. [4/3. 1916].

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxydisazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man die durch Kupplung von sulfierten o-Diazophenolen, Diazonaphtholen oder deren Derivaten mit m-Aminophenolen in stark alkal. Lsg. erhaltenen Monoazofarbstoffe weiter diazotiert und die entstandenen Diazoazoverbb. mit den üblichen Azokomponenten kombiniert.

Kl. 22b. Nr. 290508 vom 12/6. 1915. [1/3. 1916].

(Die Priorität der Anm. in der Schweiz vom 26/11. 1914. ist beansprucht.)

J. B. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Phthaleinreihe*. Es wurde gefunden, daß man zu Farbstoffen der Phthaleinreihe gelangt, wenn man 1 Mol. α -Oxynaphthoyl-o-benzoesäure mit je 1 Mol. Resorcin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon oder solchen Derivaten dieser Körper, welche eine unbesetzte p-Stellung zu einem Hydroxyl der Resorcinanstellung enthalten, mittels konz. Schwefelsäure oder Chlorzink kondensiert. Die mit Pyrogallol, Oxyhydrochinon oder ihren Derivaten entstehenden Farbstoffe sind technisch wertvolle Beizenfarbstoffe. — Sulfooxynaphthoyl-o-benzoesäure wird durch längeres Stehenlassen von α -Oxynaphthoyl-o-benzoesäure mit Monohydrat bei gewöhnlicher Temp. bis zur Wasserlöslichkeit erhalten; das aus wss. Lsg. mit Kochsalz ausgesalzene Natriumsalz bildet schwach orange gefärbte Blättchen; die freie S. wird aus wss. konz. Lsg. mit Schwefelsäure in farblosen, mikroskopischen Prismen gefällt. — Bromoxynaphthoyl-o-benzoesäure, F. 229°, wird beim Behandeln gleicher Moleküle S. und Brom in 90%ig. Essigsäure als citronengelbe, feine Krystallmasse erhalten; ist unl. in W., zll. in A. und in Eisessig.

Kl. 22g. Nr. 290489 vom 4/7. 1913. [28/2. 1916].

(Die Priorität der östereich. Anmeldung vom 13/7. 1912 ist beansprucht.)

Albert S. Flexer, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines zur Imprägnierung von Mörtelmaterialien und Kunststein geeigneten Produktes*. Es wird Leuchtpetroleum bei Ggw. von Teer der Einw. von konz. Salpetersäure bei niedriger Temp. ausgesetzt.

Kl. 26a. Nr. 290509 vom 3/9. 1912. [4/3. 1916].

Ludwig Bergfeld, Durlach, *Verfahren zur Reinigung von rohen Leucht- und Heizgasen von Schwefelwasserstoff und Ammoniak und Gewinnung dieser Verunreinigungen in Form von Schwefel und Ammoniumsulfat*, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung durch Waschen mit saurer Ammoniumsulfatlsg. erfolgt, und die hierbei ins Gas eintretende schweflige S. demselben durch eine zweite Waschung mit einer Sulfitlauge entzogen wird, die durch kurzes vorheriges Durchleiten durch das Gas an einer Stelle vor der Hauptreinigung schwach alkal. Rk. erhält, und deren Zuflußgeschwindigkeit durch einen automatischen Neutralhalter genau so reguliert wird, daß das Gas nach der letzten Waschung weder saure, noch alkal. Bestandteile enthält. Die Gewinnung der Prodd. aus der durch den Prozeß angereicherten Lauge erfolgt durch Erhitzen.

Kl. 57ⁿ. Nr. 290537 vom 31/5. 1914. [4/3. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289629; C. 1916. I. 319.)

(Die Priorität der Anmeldung in Dänemark vom 2/6. 1913 ist beansprucht.)

Jens Herman Christensen, Sölleröd, Holte, Dänemark, *Verfahren zur Herstellung von Bildern auf photographischem Wege*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Anzahl Träger, welche abweichende Farbstoffe enthalten u. mit einer durch Belichtung und Entw. für Lsgg. durchlässig werdenden Emulsion überzogen sind, hintereinander mit einem und demselben den Farbstoff aufsaugenden Häutchen in Berührung bringt.

Bibliographie.

Engler, C., und Höfer, H. v., Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Herausgegeben unter Mitwirkung von **S. Aisinmann, M. u. E. Albrecht, D. Holde u. a.** (5 Bände.) Band IV: Prüfung und Verwendung des Erdöls, des Erdgases und der Erdölprodukte, redigiert von **C. Engler**. Leipzig 1916. gr. 8. XVI u. 777 SS. mit 368 Figuren. Mark 36.

Band I—III. 1909—13. 872, 787 u. 1219 SS. mit z. T. color. Tafeln und Figuren. Mark 152.

Griesbach, H., Physikalisch-chemische Propädeutik. Unter besonderer Berücksichtigung der medizinischen Wissenschaften und der historischen u. biographischen Angaben. 2. Hälfte. Lieferung 4 (der Schall als besondere Form der mechanischen Energie; Register). Leipzig 1915. gr. 8. SS. I—XXXVII u. 353—1881 (v. Band II) mit 303 Figuren. Mark 80.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1900—15. 1052 u. 1918 SS. mit 605 Figuren. Mark 110,60.

Hüttig, V., Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken, mit besonderer Berücksichtigung der Abwärmeverwertung bei Wärmekraftmaschinen. Leipzig 1915. gr. 8. VII u. 398 SS. mit 10 Tafeln u. 157 Figuren. Mark 19.

Ibbotson, F., and Aitchison, L., The Analysis of non-ferrous Alloys. New York 1915. 8. VII and 230 pg. with figures. cloth. Mark 11.

Kissling, B., Chemische Technologie des Erdöls u. der ihm nahestehenden Naturerzeugnisse: Erdgas, Erdwachs und Erdpech (Asphalt). Braunschweig 1915. (Aus ENGLERS Neuem Handbuch der chemischen Technologie.) gr. 8. XXII und 805 SS. mit 4 Tafeln u. 277 Figuren. Mark 28.

Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von **W. Herz**. Band 22. Heft 11. Stuttgart 1915. gr. 8. SS. 405—456. Mark 1,50.

Inhalt: **Hägglund, E.**, Hydrolyse der Cellulose und des Holzes.

Subskriptionspreis für den vollständigen Band (12 Hefte) Mark 15.

Die Wissenschaft. Sammlung von Einzeldarstellungen aus den Gebieten der Naturwissenschaft und der Technik.

Bd. 59: **Jänecke, E.**, Entstehung der Deutschen Kaliumsalzlager. Braunschweig 1915. 120 SS. mit 24 Fig. Mark 4.