

# Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,  
herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

stellvert. Redakteur: Dr. E. Förster.

Hoflin W. 10, Sigismundstrasse 4.



*Ständige Mitarbeiter:* Dr. E. ALEFELD in Leipzig. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. BORINSKI in Berlin. — Dr. G. BUGGE in Leipzig. — Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Prof. Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. W. M. FISCHER in Riga. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. E. FRÖHLICH in Riga. — Dr. C. GRIMME in Hamburg. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. M. GUGGENHEIM in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. HELLE in New York. — Dr. K. HENLE in Rudolstadt. — Dr. F. HÖHN in Berlin. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. ELISE JUNG in Adlershof b. Berlin. — Dr. M. KEMPE in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. MAI in Berlin. — Prof. Dr. J. MEYER in Breslau. — Dr. M. PELÜCKE in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. TH. POSNER in Kreiswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Dr. O. RIESSE in Frankfurt a. M. — Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Bentheim (Han-  
lover). — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. H. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg. — Dr. H. STEINHORST in Aussig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

**88. Jahrgang (5. Folge. 21. Jahrgang) 1917. II.**

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

## Inhalt.

### Apparate.

Olivier (S. C. J.), Quecksilberverdampfung in Thermometern 261.  
Kempf (R.), Erzeugung regelmäßiger Temperaturoszillationen von beliebig einstellbarer Schwingungsweite in Luftbädern oder festen Körpern 261.  
Lidstone (F. M.), Quecksilberviscosimeter 261.  
Wegelin (G.), Anordnung zum automat. Auswaschen schwer filtrierbarer Ndd. 261.  
Reddellien (G.), Filtration unter Feuchtigkeits- oder Luftabschluß 262.  
Mosbacher, App. zur Herst. von  $H_2S$  und  $H$  im Laboratorium 262.  
Hoffmann (G.), Isotherm. Raum mit Gasheizung 262.

Herber (M.), Wärme- und Feuchtigkeitsmesser, Thermostate etc. 262.

Barnick (G.), App. zum Extrahieren von feinkörnigen und staubförmigen Materialien mittels flüchtiger Lösungsmittel 262.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

Lippmann (E. O. von), Chem. Papyri des 3. Jahrhunderts n. Chr. 263.  
Jorissen (W. P.), Isaac de Hollander und Jan Isaacs de Hollander 263.  
Holgen (H. J.), Chinesische Alchemie 263. — Geschichte der chinesischen Mineralogie und chemischen Technologie 264.  
Ostwald (W.), Das absolute System der Farben 263.  
Mees (R. T. A.), Ist eine Trennung von Isotopen möglich? 264.

Targonski (A.), Wkg. der molekularen Zusammenstöße auf sehr kleine in einem Gase befindliche Flüssigkeitspartikel 264.

Podszus (E.), Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und Korngröße 264.

Euler (H. v.) u. Svanberg (O.), Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze 264.

Jellinek (K.), Osmot.-kinetische Theorie der verd. Lsgg. 264.

Perrot (F.-L.), Messung der Oberflächenspannung von Flüss. mit Hilfe von Tropengewichten 265.

Grandjean (F.), Sichtbarkeit der Kontaktschicht zwischen anisotropen Flüss. und Kristallen über der isotropen Schmelztemperatur jener 265.

Lehmann (O.), Struktur inhomogener tropfbar-flüssig-kristallinischer Schichten 265. — Störung der Struktur tropfbar-flüssiger Kristalle durch Beimischungen 266. — Fortschreitende Strukturwellen bei flüssigen Kristallen 266.

Drucker (C.), Über Fluidität 266.

Smoluchowski (M. v.), Mathemat. Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lsgg. 267.

Procopiu (S.), Konz. der Elektrolyte in der Umgebung der Elektroden 267.

Debye (P.), Erster Elektronenring d. Atome 268.

Planck (M.), Zur Theorie des Rotationspektrums 268.

Barkow (E.), Erfahrungen mit photoelektrischen Zellen 269.

Stark (J.), Lichterregung bei den Kanalstrahlen 269.

Kossel (W.), Ursprung der  $\gamma$ -Strahlenspektren und Röntgenstrahlenserien 269.

Seemann (H.), Vermeidung der Verbreiterung von Röntgenspektrallinien infolge der Tiefe der wirksamen Schicht 269.

Glocker (R.), Meßmethoden der Röntgenstrahlen 270.

Debye (P.) u. Scherrer (P.), Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. Konstitution von Graphit und amorpher Kohle 270.

Schames (L.), Thermodynamik des Drosselvorganges 270.

Ariès (E.), Entropie der idealen Gase beim Nullpunkt der absoluten Temp. 271.

Njegovan (V.), Verhältnis der Wärmekapazität zur Entropie 271.

Wheeler (R. V.), „Stufenweise“ Entzündung 272.

Ubbelohde (L.) u. Anwandter (R.), Zur Kenntnis der Bunsenflamme im Unterdruck 271.

Jorissen (W. P.), Übereinstimmende Temp. 272.

Wijk (W. E. van), Einw. gleicher Ionen auf die Löslichkeit eines Salzes 272.

Prins (H. J.), Addition von Wasser an Terpeneol unter Einw. von Säuren 272.

#### Anorganische Chemie.

Harries (C.), Einw. von Ozon auf anorg. Verb. 272.

Wöhler (L.) u. Prager (W.), Best. des heterogenen Wasserdampfgleichgewichts, besonders über Eisen und Wolfram 272.

Le Chatelier (H.), Synthese des Ammoniaks 273.

Balarew (D.), Unters. über die Struktur der Pyrophosphorsäure 273.

Schreinermakers (F. A. H.) und Baat (W. C. de), Natriumarsenite 273. 274.

Massink (A.), Doppelalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten in wss. Lösung 274.

Manuelli (A.), Löslichkeit von Gips in Seewasser 274.

Kornfeld (G.), Basenaustausch im Permutit 274.

Rohland (P.), Oxydation des Eisens und die Rostschutzmittel 275.

De (R. Lal), Beziehung zwischen den physikal. Eigenschaften isomerer Kobaltamine und den Elektrovalenzen ihrer Koordinationskomplexe 275.

Pereira-Forjaz (A.), Spektograph. Studien über portugiesische Uran- und Zirkonminerale 275.

Róna (E.), Diffusionsgröße und Atomdurchmesser der Radiumemanation 275.

Günther (P.), Elektromotor. Verhalten des Bleies 276.

Smits (A.), Über Quecksilberjodid 276.

Rebière (G.), Elektrokolloide des Silbers 276.

Czochozalski (J.), Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle 277.

#### Organische Chemie.

Christiansen (J.), Hydrate von Alkoholen und Fettsäuren 277.

Balarew (D.), Einw. von Phosphoroxychlorid auf  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. A. 277.

Rây (P. C.), Mercurimercaptidnitrile und ihre Rk. mit Alkyljodiden. Verb. mit Schwefelketten 277.

Trautz (M.), Molekularwärme von Zinkdimethyldampf 278.

Mannich (C.), Synthese von  $\beta$  Ketonbasen 279.

Guye (C. E.) u. Stancescu (C.), Explosionspotential in  $\text{CO}_2$  bei hohen Drucken 281.

Schmerda, Kondensationsprod. des Rhodanmonismus mit Formaldehyd 281.

Artini (E.), Polymorphismus des Dinitrotoluidins 281.

Robinson (G. M.), Azoxybrenzcatechinäther und verwandte Stoffe 282.

Tröger (J.) u. Piotrowski (J.), Säureadditionsprod. von Azobenzol-p-hydrazonen 285.

Riiber (C. N.) u. Berner (E.), Spaltung der Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt  $122^\circ$  in ihre optisch-aktiven Komponenten 285.

Verkade (P. E.), Komplexe organische Manganverbind. 286.

Hemmerlé (R.), Phenylbrenztraubensäure 287.

Prins (H. J.), Isomerisation und Hydratation von Citronellal durch Säuren 289.

Montagne (P. J.), Disotierung von 4-Brom-4'-aminobenzophenon in alkoh. Lösung 289.

Fischer (O.) u. König (E.), Einw. von Phthalsäureanhydrid auf 1,6-Dioxynaphthalin 290.

Joscht (A.), Löslichkeit des Anthrachinons in den Gemengen einiger organ. Flüss. 291.

Gadamer (J.), Über das Isocantharidin 291. — Reduktionsprodd. aus Cantharsäure und Hydrobromcantharsäure 292.

Staudinger (H.) u. Becker (H.), Ketencarbonester 293.

Staudinger (H.) u. Hirzel (H.), Ketencarbonester und Phenylketencarbonester 295.

Staudinger (H.), Ketencarbonester und Schiffische Basen 297.

Staudinger (H.) u. Endle (R.), Vergleich der Isocyanate mit den Ketenen 298. — Über das Dimethylaminobenzoylchlorid 299.

Simonis (H.), Herovici (L.), Schuhmann (H.) u. Medlewska (E.), Hydrolyse von Chromonen durch verdünntes Alkali 299.

Simonis (H.) u. Herovici (L.), Über das 2,3,5,7-Tetramethylchromon 300.

Nolf (P.), Eine interessante Eigenschaft gealterter Fibrinogenlösungen 301.

Unna (P. G.) u. Golodetz (L.), Hornalbumosen und ihre Bedeutung für die Dermatologie 302.

#### Physiologische Chemie.

Pieraerts (J.), Seleöl 302. — Zur chemischen Kenntnis der Nuß von *Ximenia americana* 303.

Baker (J. L.) u. Hulton (H. F. E.), Nachweis der Existenz eines die Furfuroide der Gerste hydrolysierenden Enzyms im Malz 303.

Bokorny (T.), Über organische Pflanzenernährung 304.

Zijp (C. van), Cantharidin und dessen Vork. in *Epicauta ruficeps* 304.

Marcusson (J.), Sterine und ihre Bedeutung 304.

Bottazzi (F.), Einw. des Respirationsgases auf die glatten Muskeln 304.

Gasparrini (O.) u. Piergili (B.), Entkalkende Wrkg. einiger Trinkwässer auf den Schmelz der Zähne in der Zahnungsperiode 305.

Artom (G.), Elemente, welche Träger der Wirksamkeit glucolytischer Enzyme sind. Glucolyt. Enzyme des Darmes und der Blutkörperchen 305.

Wacker (L.), Chemodynam. oder Kohlensäuretheorie der Muskelkontraktion 305.

Brunacci (B.), Anpassungsvermögen von Amphibien an die sie umgebende Flüss. Phänomen des Anpassungsvermögens bei überwinternden Fröschen 305. — Einfluß der Anreizung auf die Abscheidung von Verdauungsflüss. 305.

Müller (R.), Wrkg. von Druck auf Immunkörper und Immunrkk. 305.

Batke (V.), Einfluß des Kochsalzhungers auf die Magenverdauung und über die Möglichkeit des Ersatzes der HCl durch HBr im Magen 306.

Ortner (A.), Zur Kenntnis der Magenent-

leerung u. ihrer Beziehung zur Verdünnungssekretion des Magens 306.

Leschke (E.) u. Schneider (E.), Einfluß des Zwischenhirns auf den Stoffwechsel 307.

Ritter (F.) u. Weiland (W.), Kohlenhydratstoffwechsel bei Erkrankungen der Drüsen mit innerer Sekretion 307.

Freund (H.) u. Grafe (E.), Beeinflussung des Gesamtstoffwechsels und des Eiweißumsatzes beim Warmblüter durch operative Eingriffe am Zentralnervensystem 307.

Lombroso (U.), Kann das Muskelgewebe Harnstoff bilden? 307.

Unna (P. G.), Wrkg. des Höllesteins 307.

Unna (P. G.) u. Golodetz (L.), Tiefenwirkung der Silberverb. 309.

Koëlsch (F.), Giftigkeit der aromat. Nitroverb. 309.

Issekutz (B. v.), Wrkg. der Tropeine und ihrer quaternären Ammoniumbasen 309.

#### Gärungschemie und Bakteriologie.

Traetta-Mosca (F.), Gärung einiger Zucker mittels *Aspergillus glaucus*, sowie über die alkoh. Gärung 310.

Mutto (E.) u. Polacci (G.), Veränderlichkeit einiger Mikromycetenarten 310.

Unna (P. G.), Rosaniline und Pararosaniline 311.

Nègre (L.), Über die Pseudodysenteriebacillen unter dem Gesichtspunkt ihrer Verwandtschaft mit den Dysenteriebacillen und dem *Bacterium coli* 311.

Peyronel (B.), Ein für Italien neuer Kartoffelparasit: *Spondylocladium atroviens* Harz 311.

#### Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Waterman (H. S.), Spontane Infektion einer gesättigten Kaliumchloratlösung 311.

Bettink (H. W.), Acetylen und Acetylenvergiftungen 311.

Kuttenkeuler (H.), Nahrungsmittelchemie und Nahrungsmittelkontrolle im Kriege 312.

Arup (P. S.), Huish (H. C.) u. Richmond (H. D.), Zus. der Milch 312.

Paris (G.), Weinbereitung 312.

Topti (M.), Bekämpfung des Sauerwurms beim Wein.

Hasterlik (A.), Wasserglas als Eierkonservierungsmittel 312.

Ficai (G.) u. Perotti (R.), Brotverderben durch Hefe, welche mit *Oospora variabilis* Lindner infiziert ist 312.

Waal (A. J. C. de), Sojaprodukt 313.

Serger (H.), Schalen und Kerne der Apfelsine 313.

Joachimoglu (G.), Ist der Genuß von Saccharin gesundheitsschädlich? 313.

Stutterheim (G. A.), Gefrierpunkt von Kuhmilch 313.

Binaghi (R.), Unterdrückung des Nahrungsmittelbetrugs und die soziale Wrkg. der Nahrungsmittelchemie 313.

Neviny (J.), Zwei neue Fälschungsmittel 313.

### Medizinische Chemie.

- Jarno (L.), Mononucleose bei Malaria 313.  
Kraus (R.), Penna (J.) u. Cuenca (B.), Heterobakterientherapie und Proteinotherapie 314.  
Fühner (H.), Arsenwasserstoff und seine therapeut. Verwendung 314.  
Morgenroth (J.) u. Bieling (R.), Experimentelle Chemotherapie der Gasbrandinfektion 314.  
Bier (A.), Behandlung von heißen Abszessen, infektionsverdächtigen und infizierten Wunden mit Morgenrothschen Chininderiv. 315.  
Stephan, Wundbehandlung mit Carrel-Dakinscher Lösung und offene Wundbehandlung 315.  
Richter, Kaliumpermanganbehandlung 315.  
Courmont (J.) u. Rochaix (A.), Impfung gegen Typhus. Leukocytose-Agglutinine 315.  
Scherber (G.), Behandlung der Skabies mit Erdöl aus Kleczany 316.  
Pilzer, Skabies (Krätze) und deren Behandlung mit Erdöl 316.

### Pharmazeutische Chemie.

- Tschirch (A.), Hundert Jahre Mutterkornforschung 316.  
Thoms (H.), Anbau von Arznei- und Nutzpflanzen 316.  
Karczag (L.), Über das Perkaglycerin 316.  
Rammstedt (O.), Novojodin, ein neues Wundantisepticum 317.  
Reutter, Einheimische Drogen 317.  
Marotta (D.), Medizin. angewandte chem. Verbb., welche durch Fabrikmarken geschützt sind, und ihre Ersatzprodd. 317.  
Goris (A.), Präparation von Katgutfäden 317.

### Agrikulturchemie.

- Pieri (C.), Elektr. Widerstand des Grundwassers über die Verdünnungskurve 317.  
Lumia (C.), Prozeß der Denitrifizierung im Ackerboden und über Verdorrungserscheinungen in der Wärme und Kälte 317.  
Gilechrist (D. A.) u. Louis (H.), Bas. Schlacke in ihrer Einw. auf die Steigerung der landwirtschaftlichen Erträge 317.  
Andrlik (K.), Wirkt ein Zusatz von  $H_2SO_4$  zum Ackerboden auf die Vegetation der Rübe ein? 318.  
Stoltzenberg (H.) und Stoltzenberg (C.), Ernährungsphysiologische Studie über die Extraktivstoffe der Melasse 318.

### Mineralogische und geologische Chemie.

- Veen (A. van der), Röntgenogramme von Kristallwillingen 318. — Polysymmetrie 318.  
Jaeger (F. M.), Pasteurs Entdeckung der Beziehung zwischen molekularer und physikalischer Dissymmetrie 318.  
Schmidt (C.), Asbest und Nephrit von Poschiavo in Graubünden 319.  
Stauffacher (J.), Chamosit-Eisenglanz-Pisolith in der oberen Kreide 318.

Hubert (H.), Diabase des Fouta-Djalou und ihre Kontaktwirkungen 319.

Lacroix (A.), Umwandlung einiger bas. Eruptivgesteine in Amphibolite 319. — Haunführende Laven der Auvergne und deren homogene Einschlüsse: Theoret. Bedeutung dieser letzteren 319.

Smirnow (N.), Granite von Tschéliabinsk (Südrural) und ihre Unterscheidungsmerkmale 319.

### Analytische Chemie.

- Mach (F.) u. Lederle (P.), Zur Technik des Filtrierens durch glatte Papierfilter 320.  
Arbenz (E.), Best. der Oxalsäure in Nahrungs- und Genußmitteln 320.  
Inze (G.), Best. des  $H_2S$  im Wasser an Ort und Stelle 321.  
Noll (H.), Best. des in Wasser gelösten O bei Ggw. von Nitriten und organischer Substanz 321.  
Gigli (T.), Über einige Neuerungen auf dem Gebiete der Trinkwasserunters. 322.  
Os (D. van), Best. von Jod in Mineralwasser und in Glandulae Thyreoidae 322.  
Wilhelmi (J.), Biolog. Analyse des Wassers im Dienste der Wasserhygiene 322.  
Clementi (A.), Mikrotitration mit Formaldehyd und ihre Anwendung in der Physiologie. Verwendung der Mikrotitration bei der Unters. von Argininen 322.  
Wöber (A.), Titrimetr. Best. von Polysulfid-schwefel neben Monosulfid- und Thiosulfat-schwefel in der Schwefelkalkbrühe 322.  
Scheidler (H.), Anwendung von Hydrazinsulfat und BrK bei der Sulfidbest. in Röstblenden 323.  
Aten (A. H. W.), Theorie der elektrolyt. Best. der Halogene als Halogensilber 323.  
Rupp (E.), Gehaltsbest. von Bromiden 323.  
Arnd (T.), Best. des N salpeter- und salpetersaurer Salze 324.  
Kolthoff (I. M.), Best. der Alkalität und des Phosphorsäuregehaltes in der Asche von Nahrungsmitteln 324.  
Balarew (D.), Best. der Pyrophosphorsäure 324.  
Springer (J. W.), Maßanalytische Zinkbest. 324.  
Powell (A. D.), Best. kleiner Mengen von Kobalt 324.  
Salvadori (R.), Nachweis des Cadmiums 325.  
Wolff (H.), Nachweis kleiner Glycerinmengen 325.  
Eliön (H.), Brommethode zur Best. von Thy-mol, Salicylaten und ähnlichen Verbb. 325.  
Justin-Mueller (E.), Verbesserung der volumetr. Eiweißbest. mittels Kaliumferrocyanid. Ggw. sich schnell zersetzender Albuminoide in gewissen Harnen 325.  
Polak (J. J.), Bewertung der Gefrierpunktsbest. bei Milchunterss. 325.  
Lieber (G. D.), Refraktometrie des Milchserums nach Ackermann 326.  
Bianchi (A.), Nachweis künstlicher Farbstoffe in Butter 326.

Kauffman (M.), Best. der in Wasser löslichen Fettsäuren von Butterfett und anderen Fetten 327.  
 Fahrion (W.), Best. der Verseifungszahl 327.  
 Richmond (H. D.) u. Hitchman (F. G.), Best. des Öles in Zubereitungen aus Malzextrakt und Dorschlebertran 327.  
 Goldberg (A.), Best. des Ölgehaltes von Kondensaten aus Dampfkeseln 327.  
 Verda (A.), Jodreaktion des Harns 328.  
 Kozicki (G. v.) u. Pilat (St. v.), Schmelzwärme von Paraffin 328.  
 Thöni (J.) u. Geilinger (H.), Brauchbarkeit des Indolnachweisverf. nach Morelli bei Kulturen von *Bacterium coli* 328.  
 Zacherl (H.), Differentialdiagnose der Gasbranderreger 329.  
 Heffter (A.), Wertbestimmung der Digitalisdroge 329.  
 Rhein (M.), Diagnost. Verwertung der durch Bakterien hervorgerufenen Indophenolreaktion 330.  
 Sachs (H.), Zuverlässigkeit der Wassermannschen Reaktion 330.  
 Gary (M.) u. Dittmer (J.), Prüfung von Wärmeschutzstoffen auf Wärmedurchlässigkeit 330.  
 Kropf (A.), Häufige Fehlerquelle bei Generatorgasanalysen 330.  
 Kempf (R.), Über die Eisengallustinten. Gewichtsanalyt. Best. der Gerb- und Gallussäure 331.

#### Technische Chemie.

Nasini (R.), Chemie in Italien 331.  
 Levi (M. G.), Italienische Mineral- und anorganisch-chemische Industrie 331.  
 Miolati (A.), Elektrochem. Industrie in Italien 332.  
 Rintoul (W.), Herst. von Chemikalien für Laboratoriumszwecke 332.  
 Lockett (W. T.), Reinigung von Sielwässern mit aktiviertem Schlamm 332.  
 Aten (A. H. W.), Anordnung zur elektrolitischen Darstellung von Natriumhypochlorit 332.  
 Meneghini (D.), Probleme der modernen Metallurgie 332.  
 Osann (B.), Reduktionsziffer im Hochofen 332.  
 Burchartz (H.) u. Bauer (O.), Versuche mit Hochofenschlacke 332.  
 Guillaume (C.-E.), Ausdehnbarkeit des Invars 333.  
 Hutin, Rösten der Blenden und zinkhaltigen Gesteine 333.  
 Bauer (O.) u. Wetzel (E.), Verh. von technischem Zink und Blei gegenüber Wasser etc. 333.  
 Grünwald (J.), Platin, dessen Vorkommen und Verwendung 334.  
 Rath (H.), Neuerungen im Metallspritzverfahren 334.  
 Foth (G.), Guanolverst., Weg zur zweckmäßigen Verwendung der Melasseschlempe 334.

Balavoine (P.), Alkohol und Extrakt des Bieres 335.  
 Garelli (F.), Industrie der Fette 335.  
 Jones (R. O.), Hydrolyse von Castoröl 335.  
 Mansbridge (W.), Walindustrie 335.  
 Pickering (S. U.), Reinigende Wirkung der Seife 335.  
 Zänker (W.) u. Schnabel (K.), Beeinflussung der Waschwirkung von Seife und Seifenpulver durch Wasserglasfüllung 336.  
 Lepetit (R.), Möglichkeit der Schaffung einer Farbstoffindustrie in Italien 337.  
 Wagner (K.), Bleichen von Papiergeweben 337.  
 Tagliani (G.), Neues buntes Reserveverfahren unter Hydronblau oder unter gewissen Küpenfarbstoffen 337.  
 Hofmann (E.), Kontinuerfärberei 337.  
 Baudisch (O.), Zur Theorie der Farblacke 337.  
 Kühn (C.), Die Korngröße von Strichfarben 337.  
 Kissling (R.), Chemie und Industrie des Leimss 338.  
 Hinrichsen (F. W.) u. Kindscher (E.), Zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks 338.  
 Decew (J. B.), Bedeutung der Kolloidchemie für die Papierherstellung 339.  
 Barnick (G.), Anlage zur trockenen Dest. von Holz und zur Weiterverarbeitung des Holzteers 339.  
 Bertelsmann (W.), Die festen Brennstoffe in den Jahren 1915 und 1916 339.  
 Marcusson (J.), Schwefel- und Sauerstoffverbb. des Erdöls 339.  
 Fischer (F.) u. Gröppel (H.), Carbonsäuregehalt in deutschen Kokerei- und Gasanstaltssteeren 341.  
 Kobert (R.), Ist die blaue oder die grüne Chrombrühe zu bevorzugen 341.  
 Moeller (W.), Beziehungen der Liesegangschen Schichtungen zu den Gerbvorgängen 341.  
 Gschwender (G.), Ausländisches Gerbmaterial 342.  
 Bauer (O.) u. Vogel (O.), Metallographische Unters. vorgeschichtlicher Bronzefundstücke 342.  
 Mecklenburg (W.), Die Schwärze von Tintenflecken auf Papier 343.

#### Patente.

Elkan (L.) Erben G. m. b. H., Haltbare Präparate aus leicht zersetzlichen Pulvern 343\*.  
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Echte schwarze Färbungen auf Pelzen und Fellen 343\*. — Emetin 345\*.  
 — Stickstoffhaltige Kondensationsprodd. der Anthrachinonreihe 347\*.  
 Kammgarnspinnerei Stöhr & Co., Küpenfärbverfahren 343\*.  
 Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ausführung katalytischer Verfahren 344\*. — Düngemittel 345\*.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestof-aktieselskab, Anordnung zur Sternkuppelung von Verbrennungsöfen mit durch Gasströme ausgezogenen stabilen Flammenbögen 344\*.  
 Aktiebolaget Astra Apotekarnas Kemiska Fabriker, Begünstigung der Haltbarkeit der Lsgg. von  $H_2O_2$  344\*.  
 Chemische Fabrik Brugg A.-G., Elektrode für Ozondarstellung 344\*.  
 Gebr. Siemens & Co., Kolloidale Graphitsäure 344\*.  
 Riedel (J. D.) Akt.-Ges., Bromierung organischer Verb. 344\*.  
 Rinman (E. L.), Behandlung von Sulfitablauge mit Alkalien 345\*.  
 Thümmel (O.), Kontinuierliche Verarbeitung von Teer und ähnlichen Stoffen 345\*.  
 Josse (E.) u. Gensecke (W.), Erzeugung von destilliertem Wasser 345\*.  
 Glässer (K.), Vorrichtung zum Regeln des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft in Kühl- und Gefrierräumen 346\*.  
 Ramón (A.), Gebrannte Briketts 346\*.  
 Grisson (R.), Härtung von Werkstücken, Zahnradern u. dgl. 346\*.

Marschall (J.), Elektroden von Thermoementen durch Gießen 346\*.  
 North Kommanditgesellschaft, Druckerzeugung in elektrischen Öfen 346\*.  
 Thermos-Akt.-Ges., Elektrische Heizwiderstände 346\*.  
 Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Chromverb. chromierbare Gruppen enthaltender Azofarbstoffe 347\*.  
 Lincke (B.), Schutzmittel für Stiefelsohlen 348\*.  
 Roth (C.), Schützende Überzüge auf Flächen beliebiger Art mit Hilfe von Pech und Asphalt 348\*.  
 Falke (A.), Schmiermittel und Salbenersatz 348\*.  
 Vereinigte Chemische Werke, Verbesserung der Wirkung aromatischer Sulfofettsäuren oder -fette 348\*.  
 Chemische Werke Grenzach, Hydrierungsprod. der Gesamtalkaloide des Opiums 348\*.  
 Ranft (G. A.), Entw. von Formaldehydgas oder zur Herstellung wässriger Formaldehydlösungen aus polymerem Formaldehyd zwecks Raumesinfektion 348\*.  
 Lüscher & Bömper, Verbandstoff 348\*.

## Namenregister.

- |  |   |  |                                    |
|--|---|--|------------------------------------|
| Aktiebolaget Astra Apotekarnas Kemiska Fabriker 344. | Brunacci, B. 305.                                   | Gary, M. 330.                                      | Hofmann, E. 337.                   |
| Andriik, K. 318.                                     | Burchartz, H. 332.                                  | Gasparrini, O. 305.                                | Holgen, H. J. 263. 264.            |
| Anwander, R. 271.                                    | Chemische Fabrik Brugg A.-G. 344.                   | Gebr. Siemens & Co. 344.                           | Huish, H. C. 312.                  |
| Arbenz, E. 320.                                      | Chemische Werke Grenzach 348.                       | Gellinger, H. 328.                                 | Hulton, H. F. E. 303.              |
| Ariès, E. 271.                                       | Christiansen, J. 277.                               | Gensecke, E. 345.                                  | Hubert, H. 319.                    |
| Arnd, T. 324.  | Clementi, A. 322.                                   | Gesellschaft für chemische Industrie in Basel 347. | Hutin 333.                         |
| Artini, E. 281.                                      | Courmont, J. 315.                                   | Gigli, T. 322.                                     | Ince, G. 321.                      |
| Artom, C. 305.                                       | Cuenca, B. 314.                                     | Gilchrist, D. A. 317.                              | Issekutz, B. v. 309.               |
| Arup, P. S. 312.                                     | Czoehralski, J. 277.                                | Glässer, K. 346.                                   | Jaeger, F. M. 318.                 |
| Aten, A. H. W. 323. 332.                             | DeBaat, W. C. 273. 274.                             | Glockner, R. 270.                                  | Jarno, L. 313.                     |
| Badische Anilin- & Soda-Fabrik 344. 345.             | Debye, P. 268. 270.                                 | Goldberg, A. 327.                                  | Jellinek, K. 264.                  |
| Baker, J. L. 303.                                    | Decew, J. A. 339.                                   | Golodetz, L. 302. 309.                             | Joachimoglu, G. 313. 330.          |
| Balarew, D. 273. 277. 324.                           | De Waal, A. J. C. 313.                              | Goris, A. 317.                                     | Jones, R. O. 335.                  |
| Balavoine, P. 335.                                   | Dittmer, J. 330.                                    | Grafe, E. 307.                                     | Jorissen, W. P. 263. 272.          |
| Barkow, E. 269.                                      | Drucker, C. 266.                                    | Grandjean, F. 265.                                 | Joscht, A. 291.                    |
| Barnick, G. 262. 339.                                | Eliou, H. 325.                                      | Grisson, R. 346.                                   | Josse, E. 345.                     |
| Batke, V. 306.                                       | Elkan, L. Erben G. m. b. H. 343.                    | Gröppel, H. 341.                                   | Justin-Mueller, E. 325.            |
| Baudisch, O. 337.                                    | Endle, R. 298. 299.                                 | Grünwald, J. 334.                                  | Kammgarnspinnerei Stöhr & Co. 343. |
| Bauer, O. 332. 333. 342.                             | Euler, H. von 264.                                  | Gschwender, G. 342.                                | Karozag, L. 316.                   |
| Becker, H. 293.                                      | Fahrion, W. 327.                                    | Guillaume, C.-E. 333.                              | Kauffman, M. 327.                  |
| Berner, E. 285.                                      | Falke, A. 348.                                      | Günther, P. 276.                                   | Kempf, R. 261. 331.                |
| Bertelsmann, W. 339.                                 | Farbwerke vorm. Meister Lucius & Co. 343. 345. 347. | Guye, C. E. 281.                                   | Kindscher, E. 338.                 |
| Bettink, H. W. 311.                                  | Ficai, G. 312.                                      | Harries, C. 272.                                   | Kissling, R. 338.                  |
| Bianchi, A. 326.                                     | Fischer, F. 341.                                    | Hasterlik, A. 312.                                 | Kobert, R. 341.                    |
| Bieling, R. 314.                                     | Fischer, O. 290.                                    | Hefter, A. 329.                                    | Koelsch, F. 309.                   |
| Bier, A. 315.  | Foth, G. 334.                                       | Hemmerlé, R. 287.                                  | Kolthoff, I. M. 324.               |
| Binaghi, R. 313.                                     | Freund, H. 307.                                     | Herber, M. 262.                                    | König, E. 290.                     |
| Bokorny, T. 304.                                     | Fühner, H. 314.                                     | Herovici, L. 300.                                  | Kornfeld, G. 274.                  |
| Bottazzi, F. 304.                                    | Gadamer, J. 291. 292.                               | Hinrichsen, F. W. 338.                             | Kossel, W. 269.                    |
|  | Garelli, F. 335.                                    | Hirzel, H. 295.                                    | Kozicki, G. v. 328.                |
|  |   | Hitchman, F. G. 327.                               | Kraus, R. 314.                     |
|  |   | Hoffmann, G. 262.                                  | Kropf, A. 330.                     |

- Kühn, C. 337.  
 Kuttenkeuler, H. 312.  
 Lacroix, A. 319.  
 Lal De, R. 275.  
 Le Chatelier, H. 273.  
 Lehmann, O. 265. 266.  
 Lederle, P. 320.  
 Lepetit, R. 337.  
 Leschke, E. 307.  
 Levi, M. G. 331.  
 Lidstone, F. M. 261.  
 Lieber, G. D. 326.  
 Lincke, B. 348.  
 Lippmann, E.O. v. 263.  
 Lockett, W. T. 332.  
 Lombroso, U. 307.  
 Louis, H. 317.  
 Lumla, C. 317.  
 Lüscher & Bömper 348.  
 Mach, F. 320.  
 Mannich, C. 279.  
 Mansbridge, W. 335.  
 Manuelli, A. 274.  
 Marcusson, J. 304. 339.  
 Marotta, D. 317.  
 Marschall, J. 346.  
 Massink, A. 274.  
 Mecklenburg, W. 343.  
 Medlewska, E. 300.  
 Mees, R. T. A. 264.  
 Meneghini, D. 332.  
 Miolati A. 332.  
 Moeller, W. 341.  
 Montagne, P. J. 289.  
 Morgenroth, J. 314.  
 Mosbacher 262.  
 Müller, R. 305.  
 Mutto, E. 310.  
 Nasini, R. 331.  
 Nègre, L. 311.  
 Neviny, J. 313.  
 Njegovan, V. 271.  
 Noll, P. 301.  
 Nolf, H. 321.  
 Norsk Hydro-Elektrisk  
 Kvaestofaktieselskab  
 344.  
 North Kommanditge-  
 sellschaft 346.  
 Olivier, S. C. J. 261.  
 Ortner, A. 306.  
 Os, D. van 322.  
 Osann, B. 332.  
 Ostwald, W. 263.  
 Paris, G. 312.  
 Penna, J. 314.  
 Pereira-Forjaz, A. 275.  
 Perotti, R. 312.  
 Perrot, F.-L. 265.  
 Peyronel, B. 311.  
 Pickering, S. U. 335.  
 Pieraerts, J. 302. 303.  
 Piergili, P. 305.  
 Pieri, C. 317.  
 Pilat, S. v. 328.  
 Pilzer 316.  
 Pitrowski, J. 283.  
 Planck, M. 268.  
 Podszus, E. 264.  
 Polacci, G. 310.  
 Polak, J. J. 325.  
 Powell, A. D. 324.  
 Prager, W. 272.  
 Prins, H. J. 272. 289.  
 Procopiu, S. 267.  
 Ramón, A. 346.  
 Rammstedt, O. 317.  
 Ranft, G. A. 348.  
 Rath, H. 334.  
 Ráy, P. C. 277.  
 Rebière, G. 276.  
 Reddellien, G. 262.  
 Reutter 317.  
 Rhein, M. 330.  
 Richmond, H. D. 312.  
 327.  
 Richter 315.  
 Riedel, J. D. Akt.-Ges.  
 344.  
 Riiber, C. N. 285.  
 Rinman, E. L. 345.  
 Rintoul, W. 332.  
 Ritter, F. 307.  
 Robinson, G. M. 282.  
 Roehaix, A. 315.  
 Rohland, P. 275.  
 Róna, E. 275.  
 Roth, C. 348.  
 Rupp, E. 323.  
 Sachs, H. 330.  
 Salvadori, R. 325.  
 Schames, L. 270.  
 Scheidler, H. 323.  
 Scherber, G. 316.  
 Scherrer, P. 270.  
 Schmerda 281.  
 Schmidt, C. 318.  
 Schnabel, K. 336.  
 Schneider, E. 307.  
 Schreiner-makers, F. A.  
 H. 273. 274.  
 Schuhmann, H. 300.  
 Seemann, H. 269.  
 Serger, H. 313.  
 Simonis, H. 299. 300.  
 Smirnow, M. 319.  
 Smits, A. 276.  
 Smoluchowski, M. v.  
 267.  
 Springer, J. W. 324.  
 Stancescu, C. 281.  
 Stark, J. 269.  
 Staudinger, H. 293.  
 295. 297. 298. 299.  
 Stauffacher, J. 318.  
 Stephan 315.  
 Stoltzenberg, C. 318.  
 Stoltzenberg, H. 318.  
 Stutterheim, G. A. 313.  
 Svanberg, O. 264.  
 Tagliani, G. 337.  
 Targonski, A. 264.  
 Thermo - Akt. - Ges.  
 346.  
 Thoms, H. 316.  
 Thöni, J. 328.  
 Thümmel, O. 344.  
 Topi, M. 312.  
 Traetta-Mosca, F. 310.  
 Trant, M. 278.  
 Tröger, J. 233.  
 Tschirch, A. 316.  
 Ubbelohde, L. 271.  
 Unna, P. G. 302. 307.  
 309. 311.  
 Veen, A. van der 276.  
 318.  
 Verda, A. 328.  
 Vereinigte Chemische  
 Werke 348.  
 Verkade, P. E. 286.  
 Vogel, O. 342.  
 Wacker, L. 305.  
 Wagner, K. 337.  
 Waterman, H. S. 311.  
 Wegelin, G. 261.  
 Weiland, W. 307.  
 Wetzel, E. 333.  
 Wheeler, R. V. 271.  
 Wijk, W. E. van 272.  
 Wilhelmi, J. 322.  
 Wöber, A. 322.  
 Wöhler, L. 272.  
 Wolff, H. 325.  
 Zacherl, H. 329.  
 Zänker, W. 336.  
 Zijp, C. van 304.

## Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

### Klasse:

9. August 1917.

- 8m, 3. A. 23399. Farbstoffpasten, Verfahren zur Herstellung von —, -lösen und -küpen. Dr. Salo Aschkenasi, Berlin. 7/8. 1916.  
 12c, 2. M. 59160. Kühlung von Salzlösungen, Rückkühler zur — oder anderen Flüssigkeiten, Maschinenfabrik Thyssen & Co. Akt.-Ges., Mülheim, Ruhr. 11/2. 1916.  
 12a, 2. K. 55060. Schwebende Teilchen, Einrichtung zum elektrischen Ausscheiden von — aus Gasen. Georg A. Krause, München. 31/5. 1913.  
 12r, 1. K. 63519. Generatorteur, Verfahren zur Destillation von — und ähnlich schwierig destillierbaren Flüssigkeiten. F. W. Klever, Köln. Zus. z. Anm. K. 63062. 30/12. 1916.  
 26a, 5. G. 44789. Leucht- und Wassergas, Verfahren zur Erzeugung von — in der nämlichen wagerechten Retorte. Dipl.-Ing. Ernst Goffin, Frankfurt a. M.-Heddernheim. 25/1. 1917.  
 39b, 3. St. 19467. Vulkanisationsprodukte kautschukähnlicher Massen, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Hermann Stern, München. Zus. z. Anm. St. 1758. 9/3. 1914.

### Klasse:

85b, 2. H. 69032. im Wasser absorbierte Gase, Vorrichtung zum Ausschelden der —. Christian Hülemeyer, Düsseldorf-Grafenberg. Zus. z. Pat. 238168. 11/10. 1916.

13. August 1917.

- 2c, 1. G. 42328. Vollkorngebäck, Verfahren zur Herstellung von —. Vollbrot-Verwertungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin. 3/10. 1914.  
 81, 5. K. 63124. Waschstücke, Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, seifenähnlich weicher —. Dr. A. Kauffmann & Co., Asperg, Würtbg. 14/10. 1916.  
 81, 6. L. 44580. Gallenpräparate, Verfahren zur Herstellung haltbarer — aus tierischer Galle. Bernhard Lietz, Kiel. 26/9. 1916.  
 10a, 22. St. 30256. Kohle, Verfahren zum Verkokeln schlecht backender —. Stephan, Frölich & Klupfel, Scharley, O.-S. 23/11. 1916.  
 12o, 23. St. 30192. Ketone der Thiophenreihe, Verfahren zur Darstellung von —. Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf, Berlin-Halensee. Zus. z. Pat. 297203. 7/10. 1916.

**Klasse:**

- 12r, 1. T. 21055. Braunkohlenteerde. Verfahren zur Reinigung und Geruchsverbesserung von —. Tetralin Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin. 29/9. 1918.
- 18b, 20. St. 20771. Ferro-Legierungen, Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffarmen —. Stahlwerke Rich. Lindenberg A.-G., Remscheid-Hasten. Zus. z. Anm. St. 20770. 4/2. 1916.
- 22i, 1. G. 45098. Bleikitt, Verfahren zur Herstellung eines schnell verhärtenden schlagzämen —. Th. Goldschmidt, A.-G., Essen. 14/4. 1917.
- 23b, 1. N. 16745. Mineralöle, Verfahren zum Destillieren von —, Teer u. dgl. in Flammrohrbläsen. Richard Neumann, Brünn. 26/3. 1917.
- 39h, 2. B. 75168. Holz, Verfahren zum Konservieren von —. Dr. Hans Bardey, Bad Stuer 1, Meecklb. 15/12. 1918.
- 40b, 1. G. 38157. Kupferlegierungen, Verfahren zur Veredlung von —. Paul Goldstein, Berlin. Zus. z. Pat. 268657. 23/12. 1912.
- 48a, 14. B. 82375. Metallkörper, Verfahren zum Dichten von — mit feinen Poren. Berliner Maschinenbau-Act.-Ges., vormals L. Schwartzkopf, Berlin. 1/9. 1916.
- 57b, 14. K. 63068. Chlorsilberemulsionspapiere, Verfahren zur Tönung von —. Kraft & Stuedel Fabrik photographischer Papiere G. m. b. H., Dresden. 2/10. 1915.

16. August 1917.

- 39b, 2. V. 12443. Kautschuk, Verfahren zum Regenerieren von vulkanisiertem — (Welchumml, Ebonit usw.). Bernardus Johannes Frauziscus Varenhorst, Haag, u. Jean Gerard Fol, Deli, Niederl.-Indien. 18/3. 1914.
- 48a, 16. St. 20862. Druckformen, Verfahren zum elektrolytischen Ätzen von —. Dr. Hans Strecker, München. 8/3. 1916.
- 75c, 5. St. 20281. Schutz von verdampften Überzugsmetallen, Einrichtung zum — vor Oxydation. Neufeldt & Kuhnke, Klei. Zus. z. Pat. 284911. 30/1. 1915.
20. August 1917.
- 12o, 6. D. 30128. Celluloseester, Verfahren zur Herstellung von — mit über 20% gebundener Fettsäure. Deutsche Gasflüchtig-Akt. Ges. (Anorgesellschaft), Berlin. 3/1. 1914.
- 12p, 7. V. 13304. C. C. mono- und dialkylierte Barbitursäure, Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Barbitursäure bzw. —. Dr. Arnold Voswinkel, Berlin. 24/12. 1915.
- 12p, 7. V. 13897. Kondensationsprodukte aus Barbitursäure, Verfahren zur Herstellung von — bzw. C. C. mono- und dialkylierten Barbitursäuren. Dr. Arnold Voswinkel, Berlin. 31/8. 1916.
- 12p, 16. K. 62446. Schwermetallverbindungen von Eiweißstoffen, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Kurt Kottmann, Bern, Schweiz. Zus. z. Anm. K. 61352. 8/6. 1916.
- 26a, 10. P. 35402. Leichte Kohlenwasserstoffe, Verfahren zur Steigerung der Ausbeute von — bei

**Klasse:**

- Erzeugung von Ölas. Philipp Porges u. Dr. Hugo Strache, Wien. 23/12. 1916.
- 26b, 44. S. 44680. Poröse Füllmasse, Verfahren zur Herstellung einer — zur Aufspeicherung von Verdichtetem Gas. Svenska Aktiebolaget Gasaccumulator, Stockholm. 30/11. 1915.
- 40a, 15. K. 58728. Hüttenrauch, Verfahren zur Unschädlichmachung des — von Metallhütten. Wilhelm Kibstermann, Burgörner (Altd.), Hettstedt, Südharz. 30/4. 1914.
- 53e, 5. J. 17657. Malzmilch, Verfahren zur Herstellung von — in haltbarer flüssiger Form. Ernst Albert Jansen, Berlin-Wilmersdorf. 4/3. 1917.
- 55f, 11. C. 26144. Papier, Verfahren zum Wasserdichtmachen von —. Ludwig Cohn, Nordhausen. 3.6. 1916.

23. August 1917.

- 10a, 22. N. 16825. Koks, Verfahren zur Herstellung von festem — aus gasreicher Kohle. Georg Nicksch, Beuthen O.-S. 6.6. 1917.
- 22a, 1. G. 43557. Monoazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von beizenziehenden —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz. 28/12. 1915.
- 22a, 8. G. 44028. o-Oxyazofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von substantiven —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz. Zus. z. Anm. G. 43074. 5/1. 1916.
- 22f, 7. N. 16612. Titanfarbe, gegen farbzerstörende Einflüsse beständige weiße —. Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri Norsk Industri-Hypotekbank, Kristiania, Norw. 30/11. 1916.
- 23b, 3. R. 43557. Montanwachs, Verfahren zur Gewinnung von — aus Braunkohle. A. Riebeckische Montanwerke Akt.-Ges., Halle a. S. 8/8. 1916.
- 40a, 2. M. 55765. Metallhaltiges, pulverförmiges Gut, Vorrichtung zum Entschwefeln und Zusammensintern von — durch Verblasen. Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. Zus. z. Pat. 204082. 4/4. 1914.

27. August 1917.

- 12o, 26. H. 70850. Äthanoltrialkylarsoniumhydroxyde, Verfahren zur Darstellung von — und ihren Salzen. Chemische Werke Grenzach Act.-Ges., Grenzach. 24/1. 1916.
- 12g, 21. B. 82208. Diarylsulfite, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/8. 1916.
- 31c, 15. B. 82725. Zinkkörper, Verfahren und Form zur Erzielung eines dichten und sparsamen Gusses von —. Borkesselwerke m. b. H., Berlin. 31/10. 1916.
- 53c, 3. B. 78205. Fleisch, Verfahren und Vorrichtung zum Schnellpräparieren von — u. dgl. Dipl.-Ing. Dr. Adolf Barth, Frankfurt a. M. 3/8. 1914.

**Grossh. Technische Hochschule zu Darmstadt.**

Abteilung f. Chemie, einschl. Elektrochemie u. Pharmazie. Beginn der Vorlesungen des Wintersemesters am 1. Oktbr. 1917. Aufnahmen vom 17. Septbr. bis 25. Oktbr. Programm gegen Einsendung von 60 Pfg. in Briefmarken. **Das Rektorat. (303)**

Die Fabrik pharmazeutischer Nährprodukte Renatus Klein, dipl. Apotheker, Straßburg i. E., Spatzengasse 6, und Berlin W 57, Bülowstr. 61, liefert Rohmaterialien wie Extrakte, Essenzen, Aromas usw. zur **Fabrikation von Nahrungsmitteln** und chemischen Produkten, wie Suppenwürzen, -Würfel, Tunken, Salatwürzen, Kraft-Extrakte, Worcester-Tunken usw., sowie fertige

**Kräftigungs- und Blutreinigungs-Produkte** als Beigabe zu den täglichen Speisen, an

**Fabrikanten, Apotheker und Drogisten**

Noch einige Bezirke für Reisende und Vertreter frei.

(304)

## Apparate.

S. C. J. Olivier, *Mitteilung über Quecksilberverdampfung in Thermometern.* Bei Unters. der Geschwindigkeit einer Rk. fiel das Resultat etwas 10% höher aus als vor einigen Monaten. Während dieser Zeit befand sich das Thermometer in einem Thermostat bei 30°, und zwar zur Hälfte über dem Wasserstand. Es zeigte sich nun, daß kleine Hg-Tropfen sich im Thermometerrohr angesammelt haben. Unter diesen Umständen kann also Hg in die kälteren Teile des Thermometerrohres destillieren. Wird also ein Thermostat längere Zeit gebraucht, so empfiehlt es sich, das Thermometer ganz in das Wasser einzutauchen. (Chemisch Weekblad 14. 325. 7/4. Wageningen.)  
SCHÖNFELD.

Richard Kempf, *Methoden zur Erzeugung regelmäßiger Temperaturoszillationen von beliebig einstellbarer Schwingungsweite in Luftbädern oder festen Körpern.* Es wird an Hand verschiedener Abbildungen eine Vorrichtung in verschiedenen Ausführungsarten nach Einrichtung u. Handhabung besprochen, mit der beliebig nach oben und unten begrenzbare, regelmäßige und dauernde Temperaturschwingungen in abgeschlossenen Lufträumen oder festen Körpern erzeugt werden können. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 468—77. Abt. 5 [allgem. Chem.])

RÜHLE.

F. M. Lidstone, *Ein Quecksilberviscosimeter.* Der App., der an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung erörtert wird und für die Unters. sehr kleiner Mengen Öles bestimmt ist, besteht im wesentlichen aus einer unten mit einem Glashahn versehenen Capillare, die in halber Höhe mit einer kleinen Ausbauchung versehen und oben trichterförmig erweitert ist. Das Ganze ist mit Ausnahme des unteren, den Hahn tragenden Endes mit W. umgeben. In die Capillare wird durch den Hahn bis zum Trichteranfang Hg eingesaugt und der Hahn geschlossen. Dann wird eine gemessene Menge des Öles — wenig mehr als die Ausbauchung ausfüllt — auf das Hg geschichtet; hat das Öl die Temp. des W. angenommen, so öffnet man den Hahn und beobachtet die Zeit, die das Hg braucht, um von einem Punkt kurz oberhalb der Ausbauchung bis zu einem solchen kurz unterhalb derer zu fallen. Die Berechnung des Viscosität des Öles aus den erhaltenen Werten u. die Vorzüge der Vorrichtung werden erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 270—72. 15/3. [31/1.\*])

RÜHLE.

G. Wegelin, *Über eine Anordnung zum automatischen Auswaschen schwer filtrierbarer Niederschläge.* Die Vorrichtung, die an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben wird, zeichnet sich durch verhältnismäßig große Einfachheit u. große Zuverlässigkeit aus. Es wird dabei Gebrauch gemacht von dem Prinzip des überlaufenden Hebers. Die Wrkg. ist derartig, daß ein beständiges Auswaschen des Nd. gewährleistet ist, das selbsttätig so erfolgt, daß erst dann wieder Waschl. zufließt, wenn die zuvor zugeflossene vollständig abfiltriert ist. Der App. arbeitet unter Druck u. kann tagelang in Betrieb bleiben;

es genügt dann, sich etwa jeden Tag vom richtigen Arbeiten zu überzeugen. Der App. (D.R.G.M.) wird in verschiedenen Größen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N 39, Scharnhorststraße 22, geliefert. Die Herst. der Ultrafilter aus Eisessigkollodium (vgl. Vf., Kolloid-Zeitschrift 18. 225; C. 1916. II. 537) wird, soweit dies hier in Frage kommt, nochmals kurz beschrieben. (Kolloid-Zeitschrift 20. 270—74. Juni. [13/4.] Halle a. S.) RÜHLE.

**G. Reddellen, Filtration unter Feuchtigkeits- oder Luftabschluß.** Zum Filtrieren unter Feuchtigkeit oder Luftabschluß kann man sich mit Vorteil folgenden kleinen Apparates bedienen: Über einen BÜCHNERSchen Trichter, der auf einem Saugkolben sitzt, steht eine Glashaube, deren unterer Rand möglichst genau dem oberen Rand des Trichters angepaßt ist. Um die Berührungsstelle ist ein dicker Gummiring gezogen, derart, daß sich die Haube bequem herauf und herab schieben läßt. Die Haube besitzt ein Ansatzrohr und oben eine tubulierte Öffnung, in welche ein weiter Glasrichter eingesetzt ist. In diesen ist ein Glasstopfen mit langem Stiel eingeschliffen. Das Ansatzrohr ist mit einem geeigneten Trockenapp., der Saugkolben mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Zu Beginn der Filtration saugt man einen schwachen Luftstrom durch den App., holt den Glasstopfen heraus, gießt die Fl. samt Nd. rasch durch den Trichter u. setzt den Stopfen wieder auf. Zum Auswaschen der Substanz füllt man den Trichter bei geschlossenem Stopfen mit Lösungsmittel und hebt von Zeit zu Zeit den Stopfen etwas an, wodurch Fl. eingesaugt wird, u. ein Auswaschen unter völligem Feuchtigkeitsabschluß bewirkt wird. Will man unter Luftabschluß filtrieren, so verbindet man das Ansatzrohr mit CO<sub>2</sub> oder H-Entwicklungsapp. Der Filtrationsapp. wird von der Glasbläserei R. GOETZE und O. PRESSLER in Leipzig angefertigt. (Chem.-Ztg. 41. 580. 18/7.)

JUNG.

**Mosbacher, Eine einfache Apparatur zur Herstellung von Schwefelwasserstoff- und Wasserstoffgas im Laboratorium.** Bei dem Gasentwicklungsapp. fließt die S. aus einem höherstehenden Gefäß durch einen Tubus am Boden mit Glashahn in eine Flasche mit 2 Tuben im Hals und einen Tubus mit Hahn am Boden, die das Zink oder Schwefeleisen enthält. Beim Außerbetriebsetzen des App. läßt man die überschüssige S. aus der zweiten Flasche ab. Zum Auffangen mitgerissener Säure kann man hinter die Entwicklungsflasche einen mit Zink oder Schwefeleisen gefüllten Trockenturm schalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 176. 10/7. [12/5.] Öffentl. Chem. Lab. Dr. K. BRAUER, Cassel.)

JUNG.

**G. Hoffmann, Isothermischer Raum mit Gasheizung.** Der benutzte Ofen ist nach dem Radiatorensystem mit vertikalen Heizrippen u. für einen Gasverbrauch von etwa 1 cbm pro Stunde gebaut. Der Gashahn wird elektrolytisch reguliert. Die Schwankung der Temp. beträgt  $\pm 0,04^\circ$ . (Physikal. Ztschr. 18. 321—22. 15/7. [22/6.] Königsberg. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

**Max Herber, Neuerungen auf dem Gebiete der Wärme- u. Feuchtigkeitsmesser, Thermostate, Wärmeregler für allgemeine Verwendung, Wärmeschränke.** Zusammenfassende Besprechung der genannten Apparate nach Einrichtung und Handhabung an Hand der Patentliteratur und zahlreicher Abbildungen. (Chem. Apparatur 4. 67—70. 10/5. 73—76. 25/5. 83—85. 10/6.)

RÜHLE.

**G. Barnick, Apparatur zum Extrahieren von feinkörnigen oder staubförmigen Materialien mittels flüchtiger Lösungsmittel.** Die Vorrichtung wird an Hand zweier Abbildungen nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben. Der Verstopfung der Filterflächen wird dadurch vorgebeugt, daß die Filter sehr groß sind, und daß der

Inhalt des App. ständig in Bewegung gehalten wird. (Chem. Apparatur 4. 99—100. 10/7. Zeitz.) RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Über chemische Papyri des 3. Jahrhunderts n. Chr.* Besprechung einer in den „Sitzungsberichten der Kgl. Dänischen Akademie der Wissenschaften“ erschienenen Abhandlung von HAMMER JENSEN über: „Zwei Papyri chemischen Inhalts“, welche den Leidener und Stockholmer Papyrus betrifft, über die der Vf. schon früher ausführlich berichtet hat (Chem.-Ztg. 37. 933). (Chem.-Ztg. 41. 589—90. 21/7.) JUNG.

W. P. Jorissen, *Isaac de Hollander und Jan Isaacs de Hollander.* (Vgl. v. LIPPMANN, Chem.-Ztg. 40. 605; C. 1916. II. 1100.) Notizen zur Biographie und wissenschaftlichen Tätigkeiten der beiden Alchemisten. (Chemisch Weekblad 14. 304—10. 31/3. Leiden.) SCHÖNFELD.

H. J. Holgen, *Einiges über die chinesische Alchemie.* Die chinesischen Alchemisten gingen von der Aufgabe eines Lebenselixiers aus. Ein Rezept eines solchen enthält Zinnober, Arsensulfid, Schwefel, Pottasche, sowie einige andere nicht identifizierte Körper. Zur eingehenderen Kenntnis dieser Verhältnisse wäre die Zusammenarbeit eines Chemiehistorikers mit einem Sinologen wünschenswert. (Chemisch Weekblad 14. 400—6. 28/4. Rijswijk.) BYK.

Wilhelm Ostwald, *Das absolute System der Farben.* Eine Farbe kann durch drei Variable, Farbton, Reinheit u. Helligkeit, charakterisiert werden. Unter Reinheit versteht Vf. den echten Bruch, der den farbigen im Gegensatz zum farblosen (grauen) Anteil im Gesamtlicht angibt. Im Prinzip läßt sich die Reinheit durch Führung des zu untersuchenden Farbaufstrichs durch ein Spektrum hindurch und Feststellung seiner scheinbaren Helligkeit in den verschiedenen Teilen desselben ermitteln. Praktisch treten Farbfilter an Stelle des Spektrums. Gleichzeitig wird durch eine derartige Messung der Charakter des Grau, d. h. das Verhältnis des weißen Anteils zur Summe der schwarzen u. weißen Anteile, bestimmt. Das Grau tritt als Variable an die Stelle der Helligkeit. Reinheit und Charakter des Grau sind von der Beleuchtung und dem Charakter des beobachtenden Auges unabhängig. Der Farbton hingegen ist es nicht u. muß daher auf Tageslicht und normale Augen bezogen werden. Die Gesamtheit der Farbtöne läßt sich durch eine in sich zurücklaufende Linie, d. h. durch einen Farbkreis darstellen. Der Farbkreis wird in gleiche Winkelabschnitte eingeteilt und damit quantitativ charakterisiert. Als Anfangspunkt des Kreises wird ein reines Gelb von der Farbe einer 4%ig. Calciumpikratlg. auf Papierunterlage gewählt. Die Analyse einer vorgelegten Farbe läßt sich ausführen, indem man zunächst mit Hilfe eines Farbenmischpapp. diejenige Farbe des Farbkreises bestimmt, die mit ihr zusammen neutrales Grau ergibt. Daran schließen sich dann die Messungen der Reinheit und des Grau. (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 129—42. 29/2. 1916. [22/12. 1915].) BYK.

Wilhelm Ostwald, *Das absolute System der Farben. Zweite Abhandlung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Pigmentfarben des Farbkreises werden durch Vergleich mit Spektralfarben festgelegt. Für etwa  $\frac{1}{5}$  des Farbkreises, in dem purpurrote Farbtöne auftreten, die im Spektrum nicht enthalten sind, werden zur Definition die grünen Komplementärfarben benutzt. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 222—26. 24/4. [3/2.]) BYK.

**H. J. Holgen**, *Aus der Geschichte der chinesischen Mineralogie und chemischen Technologie*. Historische Angaben. (Chemisch Weekblad 14. 468—76. 19/5. Rijswijk.)  
SCHÖNFELD.

**R. T. A. Mees**, *Ist eine Trennung von Isotopen möglich?* Zusammenfassende Besprechung der Literatur. (Chemisch Weekblad 14. 622—26. 7/7. Groningen.)  
SCHÖNFELD.

**A. Targonski**, *Wirkung der molekularen Zusammenstöße auf sehr kleine in einem Gase befindliche Flüssigkeitspartikel*. (Vgl. SCHIDLÖF u. TARGONSKI, Physikal. Ztschr. 17. 376; C. 1916. II. 368. 632.) Der Massenverlust sehr kleiner Quecksilbertröpfchen rührt von dem molekularen Zusammenprall her, was die Verss. in verd. Luft beweisen. Die Geschwindigkeit des Verlustes an M. ist von der Größe des Druckes, der das Quecksilber zerteilt, abhängig. Die Anwesenheit von Wasserstoff im Gase scheint den Verlust an M. zu beschleunigen; jedenfalls vergrößert sie die Geschwindigkeit, mit welcher die D. der Tropfen abnimmt. Die Hypothese der schwachen Stöße zwischen den gasförmigen Molekülen und denen der fl. Partikel wird bestätigt. Eine Erörterung der bisher erhaltenen experimentellen Ergebnisse zeigt, daß die umgebenden Gasmoleküle eine an der Oberfläche der Partikel komprimierte gasförmige Schicht bilden (Adsorptionsschicht). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève 43. 295—306. 15/4. 389—401. 15/5. Physikal. Lab. der Univ. Genf.)  
BYK.

**Emil Podszus**, *Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und Korngröße*. Vf. untersucht die Lösungsgeschwindigkeit schwer l., meist als unl. geltender Oxyde in SS. Es handelt sich um  $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$  u.  $HCl$  als S. Die Korngrößen waren von der Ordnung  $1\ \mu$ . Es wurde bei diesen Stoffen eine so erhebliche Löslichkeit gefunden, daß man bei genügender Aufbereitung, Säureeinw. und Temperatursteigerung eine völlige Lsg. in verhältnismäßig kurzer Zeit erwarten kann. Man findet aber nicht, wie man erwarten sollte, eine Lösungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche, sondern die Geschwindigkeit wächst außerdem noch sehr stark mit der Krümmung der Oberfläche als solcher. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 227—37. 24/4. 1917. [Dez. 1916]. Neukölln.)  
BYK.

**Hans von Euler**, *Über Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze*. (Nach Versuchen von H. v. Euler und Olof Svanberg.) Im allgemeinen geht eine Erniedrigung der Oberflächenspannung mit einer Erhöhung der Löslichkeit parallel und umgekehrt. Indes bestehen sehr deutliche Ausnahmen von dieser Regel. Die Substanzen, deren Löslichkeit in W. untersucht wurde, waren: *Anilin*, *Nitrobenzol*, *Ä.*, die Salze, die die Löslichkeit beeinflussen: *Na-Chlorid*, *-Sulfat*, *-Acetat*, *-Butyrat*, *-Isovalerianat*, *-Palmitat*, *Anilinnitrat*, *Picolinnitrat*, *Natriumbenzoat*, *-Salicylat*, *-Phthalat*, *-Pikrat*,  $NH_4$ -*Benzoat*, *Kaliumvaleriat*. (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 192—97. 1/7. 1917. [20/12. 1916]. Berlin. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft, Stockholm.)  
BYK.

**Karl Jellinek**, *Über die osmotisch-kinetische Theorie der verdünnten Lösungen*. Es wird gezeigt, daß man auf Grund der VAN DER WAALSSchen Anschauungen eine kinetische Theorie für verd. Lsgg. durchführen kann, wenn man die folgenden zwei Grundannahmen macht: Die Volumina des reinen fl. Lösungsmittels u. des aufzulösenden festen Stoffes addieren sich zu dem Volumen der verd. Lsgg.; und: Die Volumkorrektionsgröße der verd. Lsg. setzt sich additiv aus den beiden Volumkorrektionsgrößen zusammen, die dem Lösungsmittel u. dem gel. Stoff zugeschrieben werden müssen. Aus diesen beiden Annahmen folgt kinetisch die Gleichheit des thermischen Druckes von reinem Lösungsmittel u. verd. Lsg. bei gleichen äußeren Bedingungen von Druck und Temp. Vermöge der Gleichheit des thermischen

Druckes lassen sich dann das VAN'T HOFFsche Gesetz  $Pv = nRT$ , sowie das RAOULTsche Gesetz der Dampfdruckverminderung, wie auch endlich das ARRHENIUSsche Gesetz der Siedepunkterhöhung u. das VAN'T HOFFsche Gesetz der Gefrierpunktsverminderung kinetisch ableiten. Die von ED. RIECKE (Ztschr. f. physik. Ch. 6. 564) ausgearbeitete Theorie der Diffusion zeigt, daß noch ein weiteres Erscheinungsgebiet der verd. Lsgg. bereits kinetisch behandelt werden kann. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 169—212. 24/4. 1917. [17/10. 1916]. Danzig. Anorgan.-chem. und elektrochem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule.) BYK.

F.-Louis Perrot, *Betrachtungen über die Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit Hilfe von Tropfengewichten*. Die klassische Formel von TATE, nach der Tropfengewichte und Oberflächenspannungen einander proportional sind, muß fallen gelassen werden. Die Theorie von LOHNSTEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 686; C. 1909. I. 244), wenn sie auch zu sehr die capillaren und statischen Gesichtspunkte betont, ist wenigstens aushilfsweise brauchbar. Für rein experimentelle Unterss. kann man auch das Verf. von MORGAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1461; C. 1915. II. 644) benutzen, vorausgesetzt, daß man sich an die Grenzen und Einschränkungen hält, die MORGAN selbst anzugeben für nötig befunden hat. Eine Formel für das Gewicht des fallenden Tropfens als Funktion aller der Eigenschaften und Bewegungen der Fl., die einen Einfluß hierauf haben können, ist vorläufig noch nicht bekannt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 43. 476—86. 30/6. [April]. Chambésy [Genf].) BYK.

F. Grandjean, *Die Sichtbarkeit der Kontaktschicht zwischen anisotropen Flüssigkeiten und Krystallen über der isotropen Schmelztemperatur jener*. Beim Studium (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 280; C. 1917. I. 444) der Orientierungen fl. Krystalle bildender Substanzen auf Krystallspaltflächen stellte sich heraus, daß Kontaktbereiche existieren, innerhalb deren die Anisotropie über den isotropen F. hinaus erhalten bleibt, und daß sich die Spuren dieser doppeltbrechenden „Häutchen“ (pellicules) zwischen gekreuzten Nicols erkennen lassen. Dazu empfiehlt es sich, zur Beobachtung Spaltrisse aufzusuchen, in denen die Häutchen in doppelter Größe erscheinen, das lebhaft Leuchten der Schmelze zu vermeiden und bei wechselnder Temp. über und unter dem isotropen F. zu beobachten, sowie eine Hilfslamelle von weißem Glimmer zu verwenden, deren geeignete Stärke durch Verss. festgestellt werden muß. Das Häutchen ist im isotropen F. am stärksten und wird bei weiterem Erwärmen rasch schwächer, bis es verschwindet. Solche Häutchen wurden erhalten von Azoxyanisol, *a*-Phenetol, *a*-Anisolphenetol, Anisaldazin, Ditoluylidenbenzidin, Anisalamidoazotoluol, sowie vom Äthylazoxybenzoat und -cinnamat auf Kochsalz, Brucit, Talk und Phlogopit in allen Fällen, in denen bestimmte Orientierungen entstanden. Beim Azoxybenzoat und -cinnamat auf Talk verschwanden die Häutchen plötzlich bei einem wenig über dem isotropen F. gelegenen Punkte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 431—34. [12/3.\*].) ETZOLD.

O. Lehmann, *Die Struktur inhomogener tropfbar-flüssig-krystallinischer Schichten (Spurlinien, Fäden und Höfe)*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 17. 241; C. 1916. II. 366.) Inhomogenitäten tropfbar-fl.-krystallinischer Schichten treten da auf, wo dieselben an verschieden orientierte, anisotrope, feste Flächen (oder mit adsorbierten anisotropen Häutchen bedeckte Glasflächen) angrenzen. So entstehen Schraubenstrukturen und Spurlinien. Weitere Inhomogenitäten entstehen durch Anwesenheit von Spuren von Mutterlauge, die nicht in Form von Tröpfchen wie bei Emulsionen beigemischt erscheinen, sondern in Form von Fäden, die rings um sich eine als Hof erscheinende Strukturstörung bedingen können. Je nach der Art derselben

sind zu unterscheiden ganze und halbe Kern- oder Konvergenzfäden; doch kann auch das eine Fadenende ein Kern-, das andere ein Konvergenzpunkt sein. Im Hof ist die Struktur halb- oder ganzisotrop. Diese Strukturen können auch ohne die Anwesenheit von Mutterlauge bestehen bleiben, sich beliebig verlängern und verkürzen, völlig verschwinden u. neu entstehen. (Ann. d. Physik [4] 52. 445—77. 7/6. [20/2.]) BYK.

**O. Lehmann**, *Störung der Struktur tropfbar-flüssiger Krystalle durch Beimischungen*. Auch völlig fremde Stoffe können in fl. Krystalle aufgenommen werden, wenn auch im allgemeinen nur selten und in geringem Maße. Den Beweis dafür, daß es sich nicht einfach um Einschlüsse handelt, sieht Vf. darin, daß der aufgenommene fremde Stoff in den Mischkrystallen in größerer Konzentration vorhanden ist als in der Mutterlauge. Man sieht dies auch daran, daß sich ein heller Hof um die Krystalle bildet. Weiter wird das Wachstum des Krystalls durch die Aufnahme des fremden Stoffes bedeutend beeinflußt u. so eine Störung der Raumgitterstruktur hervorgebracht, welche Krümmung, Aufblätterung und Zerfaserung erzeugt u. im extremen Falle B. von Sphärokrystallen oder ganz regellos verzweigter Gebilde, die man früher als Drusen betrachtete. (Ann. d. Physik [4] 52. 527—40. 7/6. [4/3.] Karlsruhe.) BYK.

**O. Lehmann**, *Fortschreitende Strukturwellen (scheinbare Rotationen) bei flüssigen Krystallen*. (Vgl. vorst. Ref.) Mischkrystalltropfen mit verdrehter Struktur haben die Eigentümlichkeit, bei Temperaturunterschieden zwischen Ober- und Unterseite zu rotieren mit einer Geschwindigkeit, die mit der Größe des Temperaturunterschiedes zunimmt und derart wachsen kann, daß Einzelheiten der Struktur nicht mehr wahrgenommen werden können. Die Strukturverdrehung kann durch die in dem vorigen Ref. erwähnten fremden Zusätze hervorgerufen werden. Die Rotation ist aber nur eine scheinbare; vielmehr handelt es sich in Wahrheit um wellenartig fortschreitende Änderungen der Struktur. Ein Magnetfeld, daß die Strukturunterschiede aufhebt, bringt auch die scheinbare Rotation sofort zum Stillstand. (Ann. d. Physik [4] 52. 541—52. 7/6. [24/3.] Karlsruhe.) BYK.

**C. Drucker**, *Untersuchungen über Fluidität. I.* (Vgl. DRUCKER und KASSEL, Ztschr. f. physik. Ch. 76. 367; C. 1911. I. 1395.) Die Reibung von Fl. u. Gasen hängt sehr eng mit Oberflächenerscheinungen zusammen; u. die bei der Bewegung erfolgende Beeinflussung der einzelnen Schichten u. besonders der an dem festen Hilfskörper adsorbierten oberflächenschicht läßt sich bei Gasen an der Symbiose des Reibungskoeffizienten mit der Adsorbierbarkeit nachweisen. Die Fluidität fl. Stoffe bei verschiedenen Temp. steht, soweit das vorhandene Zahlenmaterial Schlüsse erlaubt, meist in nahezu linearer Abhängigkeit von ihrem Dampfdruck. Die Fluidität binärer Flüssigkeitsgemische entspricht, sofern die durch die Bewegung bewirkte Veränderung des Komplexitätszustandes nicht ins Gewicht fällt, einer linearen Mischungsformel, auch dann, wenn gegenseitige chemische Verb. erfolgt. In diesem Falle ist statt der binären Formel eine ternäre oder eventuell höhere Formel anzusetzen. Ist der Komplexitäts- oder Verbindungszustand jedoch empfindlich gegen die bei der Bewegung erfolgende Volumänderung, so kann eine Mischungsformel überhaupt nicht aufgestellt werden. Der Temperaturkoeffizient der Fluidität gestattet — analog der thermodynamischen Ableitung der Verdampfungswärme aus dem Dampfdruck — eine Wärmetönung zu berechnen, die der Schmelzwärme nahe liegt u. sehr häufig praktisch mit ihr gleich ist. Die bei der räumlichen Orientierung eines Krystalls auftretende Wärmetönung bildet meist

nur einen kleinen Bruchteil der ganzen Erstarrungswärme. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 287—319. 19/6. 1917. [15/12. 1916]. Berlin.) BYK.

M. v. Smoluchowski, *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*. Die Gesetze der Koagulationskinetik lassen sich nicht aus dem Studium einer einzigen, indirekt durch Koagulation beeinflussten Größe (Zähigkeit u. dgl.) ableiten, da es ein eindeutiges Koagulationsmaß nicht gibt. Relativ einfache Gesetze sind nur für die zeitliche Veränderung der Anzahlen der Teilchen (oder Aggregate verschiedener Kategorien) zu erwarten. Als Grundlage einer mathematischen Koagulationstheorie wird angenommen, daß nach Versetzung einer kolloidalen Lsg. mit einem Elektrolyten gewisse, die Teilchen umgebende Anziehungsbereiche in Wrkg. treten, daß aber die BROWNSche Bewegung eines jeden Teilchens unverändert vor sich geht, solange dasselbe sich nicht im Anziehungsbereich eines anderen befindet. Die Art und Größe jener Anziehungsbereiche hängt in einer erst näher festzustellenden Weise mit der Elektrolytenkonzentration u. der dadurch bewirkten Änderung der elektrischen Doppelschicht zusammen. Für den Grenzfall „rascher“ Koagulation, infolge relativ großen Elektrolytzusatzes kann man annehmen, daß ein jedes Teilchen, sobald sein Mittelpunkt in den Anziehungsbereich eines anderen tritt, für immer mit demselben vereinigt bleibt. Unter Voraussetzung kugelförmiger Anziehungsbereiche und gewisser die Rechnung vereinfachender Annahmen lassen sich dann für die Anzahlen der Teilchenkomplexe bestimmter Art, welche sich aus einem ursprünglich gleichförmigen Kolloid in der Zeit  $t$  gebildet haben, Formeln ableiten, welche das einfachste Schema eines idealen Koagulationsverlaufes darstellen. Dieselben entsprechen in bezug auf die Abhängigkeit vom Kolloidgehalt der bimolekularen Reaktionskinetik. Diese Formeln stehen mit vorläufigen von ZSIGMONDY an koagulierenden Goldlsgg. ausgeführten Teilchenzählungen in genügender Übereinstimmung; es folgt aus ihnen, daß die Größenordnung der Anziehungsatmosphäre in jenen Fällen ungefähr dem Teilchendurchmesser entspricht, d. h., daß die Teilchen sich beinahe berühren müssen, damit merkliche Anziehung eintrete. Durch Einführung der Annahme, daß von den Zusammenstößen der Teilchen nur ein gewisser konstanter Bruchteil  $\epsilon$  zur Vereinigung führt, läßt sich obige Koagulationstheorie erweitern, so daß sie auch als einfachstes Schema der langsamen, bei geringem Elektrolytzusatz stattfindenden Koagulation dienen kann. Von diesem Standpunkt aus lassen sich sowohl die Messungen H. PAINES (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 430; C. 1912. I. 1609) wie auch jene, welche J. GANN (Kolloidchem. Beih. 8. 63; C. 1916. II. 50) bei Verwendung einwertiger anorganischer Koagulatoren angestellt hat, in vollkommen befriedigender Weise interpretieren. Insbesondere erweisen sich die beiden, auf die Abhängigkeit von der Konzentration des Kolloids und des Koagulators bezüglichen Ähnlichkeitsgesetze als gültig. Die bei Verwendung mehrwertiger oder anorganischer Ionen auftretenden Anomalien dürften entweder auf einer Abhängigkeit des  $\epsilon$  von der Teilchengröße oder auf der Veränderung der Konzentration infolge Adsorption des Koagulators beruhen. „Rasche“ Koagulation und chemische Reaktionsprozesse bilden entgegengesetzte Extremfälle. Erstere ist ein reines Diffusionsphänomen, bei letzteren bewirkt eine noch unbekannte, mit der Wertigkeit zusammenhängende Ursache, daß nur ein ganz minimaler Teil der Molekularstöße zu chemischer Vereinigung führt. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 129—68. 24/4. 1917. [8/9. 1916]. Krakau.) BYK.

St. Procopiu, *Über die Konzentration der Elektrolyte in der Umgebung der Elektroden*. (Vgl. Bulletin de la section scientifique de l'Académie Roumaine 3. 187; C. 1915. I. 1041.) Die Schicht, in der sich der Übergang von der unmittelbar

an einer Elektrode herrschenden Konzentration eines Elektrolyten zu der in der freien Fl. herrschenden vollzieht, hat eine erhebliche Dicke. Man kann diese bestimmen, wenn man die EMK. bestimmt, die aus der Bewegung der Elektrode resultiert, d. h. aus ihrer Überführung in Gebiete, in denen die freie Konzentration des Elektrolyten herrscht. Die Übergangsschicht ergibt sich als von der Größenordnung von  $10^{-5}$  cm. Eine Schätzung der gleichen Größe ist auch mit Hilfe der Zeiten möglich, die bis zum Verschwinden des durch die Bewegung erzeugten Potentials vergehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 725—27. 7/5.) BYK.

**P. Debye**, *Der erste Elektronenring der Atome*. Im Innern des Atoms gibt es zunächst dem Kern einen ersten Elektronenkreis, auf dem drei Elektronen in gleichen Winkelabständen, mit je einem Wirkungsquantum behaftet, um den Kern rotieren. Aus diesem Kreis kann ein Elektron entfernt werden und mit zwei Quanten versehen allein auf eine kreisähnliche Bahn gebracht werden, während die zwei übrig gebliebenen Elektronen nun dem Kern näher rücken und in  $180^\circ$  Winkelabstand einen neuen Kreis um den Kern beschreiben. Der Übergang der drei Elektronen von der zweiten Anordnung in die erste erzeugt die  $K_{\alpha}$ -Linie. Die so formulierte Aussage erhält ihr besonderes Gepräge durch den Umstand, daß nunmehr nicht ein Elektron, sondern deren gleichzeitig drei an der Entstehung der  $K_{\alpha}$ -Linie beteiligt sein sollen. Zu dieser Auffassung ist Vf. dadurch geführt worden, daß die BARKLA-WAGNERsche Absorptionsbandkante, welche offenbar mit der  $K$ -Serie verknüpft ist, beobachtet wird am Atom in seinem natürlichen Zustand, in dem von einer vorhergehenden Lockerung der Bindung eines der Elektronen noch nicht die Rede sein kann. Dieser einquantige Ring um den Kern soll bei allen Atomen existieren. (Physikal. Ztschr. 18. 276—84. 15/6. [2/6.] Göttingen. Physikal. Inst.) BYK.

**Max Planck**, *Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Erste Mitteilung)*. Die Frage, ob die Auszeichnung, welche die Quantentheorie den sogen. statischen Bahnen der schwingenden Ionen und Elektronen vor allen übrigen zuweist, darin besteht, daß diese Bahnen die einzig möglichen sind, oder ob sie nur besondere Eigenschaften haben, läßt sich heute nicht mit Sicherheit beantworten. Vf. nimmt an, daß diese Auszeichnung nur darin besteht, daß sie die einzigen sind, in denen eine Emission strahlender Energie erfolgt. Diese Hypothese gewährt den Vorteil, daß sie verträglich ist mit denjenigen Gesetzen der Absorption, welche aus der klassischen Elektrodynamik folgen. Für eine derartige Unters. eignet sich besonders das Absorptionsspektrum, das durch die Rotationen starrer elektrischer Dipole erzeugt wird. Die kanellierte Form der Absorptionsspektren scheint auf den ersten Blick im Widerspruch mit der angegebenen Hypothese zu stehen. Aber dieser entfällt, wenn man bedenkt, daß bei Rotationsspektren eine Molekel als solche gar keine bestimmte Rotationsgeschwindigkeit besitzt, sondern daß sich diese ändert, sobald die Molekel zu absorbieren beginnt. Weiter ist zu bemerken, daß die auffallende Strahlung nicht bei allen Molekeln eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit ergibt, sondern daß die positive Energieabsorption einen Mittelwert zwischen den aufgenommenen u. abgegebenen Energien darstellt. Die Rechnung lehrt, daß möglicherweise in einem Spektralbezirk die absorbierte Energie voll durch die wieder emittierte ausgeglichen werden kann, so daß auch vom Standpunkt der klassischen Theorie kanellierte Spektren durchaus nicht unbegreiflich erscheinen. Die spektrale Verteilungsdichte soll mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit in der Form einer Treppe mit horizontalen Stufen von gleicher Breite abnehmen. Die Stufenbreite entspricht dem spektralen Abstand zweier benachbarter Absorptionsstreifen, die Stufenhöhe der Stärke der Absorption. Dieses Ergebnis stimmt genau

überein mit dem aus der Quantentheorie abgeleiteten thermodynamischen Gleichgewichtszustand der rotierenden Molekeln. Damit ist zwar nicht bewiesen, daß die klassische Theorie der Absorption strahlender Wärme der Wirklichkeit entspricht, wohl aber, daß diese Theorie, auf die Erscheinungen des Rotationspektrums angewandt, auch in der Quantentheorie einstweilen noch nicht aufgegeben zu werden braucht. (Ann. d. Physik [4] 52. 491—505. 7/6. [1/3.] Berlin.) BYK.

**E. Barkow**, *Erfahrungen mit photoelektrischen Zellen*. (Vgl. ELSTER u. GEITEL, Physikal. Ztschr. 15. 610; C. 1914. II. 291.) Die Verss. des Vfs., die zum Teil auch von KÜHL bearbeitet wurden, betrafen Messungen der Sonnenhelligkeit mittels einer Kaliumzelle. Die berücksichtigten Faktoren waren die Abhängigkeit des Photostromes von der Helligkeit u. der Spannung, sowie Ermüdungserscheinungen und Konstanz der Zelle in zeitlicher Hinsicht. Es wurden Zellen verschiedener Herkunft benutzt. Eine lineare Beziehung zwischen Photostrom u. Helligkeit besteht im allgemeinen nicht. Besonders bei größeren Helligkeiten treten starke Schwankungen in den Angaben der Zellen auf, wobei sich die Zellen verschiedener Herkunft noch individuell verschieden verhalten. Hiernach sind die Zellen für die eingangs erwähnten Zwecke praktisch nicht zu verwenden. (Physikal. Ztschr. 18. 214—25. 15/5. [27/4.]) BYK.

**J. Stark**, *Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn Vegard: „Über die Licht-erregung bei den Kanalstrahlen.“* (Vgl. Ann. der Physik [4] 52. 72; C. 1917. I. 729.) Vf. verwarft sich gegenüber der Behauptung von VEGARD, daß er Resultate, die VEGARD vor ihm erhalten hat, für sich in Anspruch nehme. (Ann. der Physik [4] 52. 478—82. 7/6. [24/2.]) BYK.

**W. Kossel**, *Zum Ursprung der  $\gamma$ -Strahlenspektren und Röntgenstrahlenserien. (Zu Herrn R. Swinnes gleichnamigem Aufsatz.)* (Vgl. SWINNE, Physikal. Ztschr. 17. 481; C. 1916. II. 1105.) Nach SWINNE versagt die KOSSELSche Verknüpfung der einzelnen Serien miteinander. Vf. bemerkt hierzu, daß SWINNE seine Gleichungen nicht so prüft, wie es dem Sinn ihrer Ableitung entspricht. (Physikal. Ztschr. 18. 240—41. 1/6. [15/5.]) BYK.

**H. Seemann**, *Die Vermeidung der Verbreiterung von Röntgenspektrallinien infolge der Tiefe der wirksamen Schicht*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 51. 391; C. 1917. I. 302.) Die vom Vf. früher angegebene Spektralmethode, die „Lochkameramethode“ genannt wird, da der Spalt in der Strahlenrichtung hinter dem Krystall liegt, so daß er mit der photographischen Platte eine Lochkamera bildet, hat den besonderen Vorzug vor der alten BRAGGSchen Methode und der „Schneidenmethode“ des Vfs., daß sie unabhängig ist von der Dicke der wirksamen reflektierenden Krystallschicht. Sie liefert selbst mit leichtesten Krystallen, sofern diese fehlerlos sind, oder ihre Fehler durch Parallelverschiebung während der Aufnahme ausgeglichen werden, ebenso scharfe Linien härtester Strahlung, wie sie mit den anderen Methoden im günstigsten Falle erreicht werden können. Dies wird mit Hilfe von Photogrammen des Pt-Spektrums am Zucker einerseits und  $LiKPt(CN)_4$ , Glimmer und Steinsalz andererseits bewiesen. Die einseitige Verbreiterung der L-Serienlinien an Zucker bei Benutzung der Schneidenmethode, die sonst weniger von der Dicke der wirksamen Schicht abhängig ist als die BRAGGSche Methode, ist auf dem Photogramm direkt sichtbar. Die Lauediagramme lassen sich durch ähnliche Anordnung eines dritten Diaphragmas unmittelbar hinter dem Krystall unabhängig von der Dicke der Krystallplatte machen. Ein Spektrograph für die Schneidenmethode und die Lochkameramethode wird beschrieben. (Physikal. Ztschr. 18. 242—49. 1/6. [5/5.] Würzburg. Physik. Inst.) BYK.

**B. Glocker**, *Die Meßmethoden der Röntgenstrahlen*. Die Arbeit ist eine zusammenfassende Übersicht. Sie umfaßt Prinzipielles über Messungen an homogenen und heterogenen Röntgenstrahlen, die Methoden der Intensitätsmessung, und zwar die Wärmewirkungen, die elektrischen Wrkgg., die chemischen Wrkgg., sowie die indirekten Intensitätsmessungen. Bei den Härtemessungen wird unterschieden zwischen Best. der mittleren Härte, wiederholten Absorptionsmessungen, räumlicher Trennung der einzelnen Strahlungskomponenten und indirekten Härtemessungen. Endlich folgt ein Abschnitt über Dosimetrie, d. h. die Messungsmethoden, welche gestatten, die biologische Wrkg. der Strahlen zu taxieren. (Physikal. Ztschr. 18. 302—15. 330—38. 1/7. 15/7. [14/5.])

BYK.

**P. Debye** und **P. Scherrer**, *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. III. Über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle*. (Vgl. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 16; C. 1916. II. 110.) Die Methode von DEBYE wird auf die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle angewandt. Für Graphit ergibt sich zunächst trigonale Krystallstruktur, die nach den von anderen Autoren angewandten Methoden, die größere, nicht recht zur Verfügung stehende Krystalle verlangen, nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Für das Raumgefüge des Graphits ergibt sich das folgende Bild: In gleichen Abständen von je  $3,41 \cdot 10^{-8}$  cm folgen Ebenen aufeinander, welche die C-Atome enthalten. In jeder diesen Ebenen bilden die C-Atome die Eckpunkte von regulären, nicht mittenbesetzten Sechsecken (Seitenlänge  $1,45 \cdot 10^{-8}$  cm), welche die Ebene lückenlos überdecken. In aufeinanderfolgenden Ebenen liegen die C-Atome nicht senkrecht übereinander. Von einem Eckpunkt eines Sechsecks ausgehend, findet man darüber erst zweimal die unbesetzte Mitte eines Sechsecks, dann folgt wieder eine Ecke und so fort. Der Elementarbereich ist ein rhomboedrischer. Man kann sich das Graphitmodell aus dem schon bekannten Diamantmodell durch Dilatation längs der Diagonale bei festgehaltenem Grundriß hervorgegangen denken. Man hat dann noch die C-Atome der zweiten, vierten, sechsten usw. Horizontalebene in die erste, dritte, fünfte usw. zu verlegen. Beim Graphit gehen in den Ebenen von jedem C-Atom drei gleichwertige Valenzen aus, welche dasselbe mit den nächstliegenden C-Atomen koppeln. Die vierte Valenz dagegen ist den drei erwähnten völlig ungleichwertig, sie dient dazu, abwechselnd nach oben oder nach unten zeigend die C-Ebenen miteinander zu verknüpfen. Aus dem verhältnismäßig großen Abstand, aus dem diese vierte Valenz ihre Wrkg. ausübt, ist zu schließen, daß die Bindung der C-Ebenen untereinander eine lockere ist. Dies zeigt sich in der leichten Spaltbarkeit des Graphits. Die Unters. nach der Methode von DEBYE ergibt bei der amorphen Kohle, daß die Anordnung der Atome hier die gleiche ist wie beim Graphit, daß aber hier die einzelnen Krystallindividuen außerordentlich viel kleiner sind, als sich dies beim Graphit durch noch so feine Pulverisierung erreichen läßt. Es gibt somit nur zwei wesentlich verschiedene Modifikationen von C, nämlich Graphit und Diamant. Der Diamant, in dem die vier Valenzen untereinander gleichartig sind, ist der Grundtypus der aliphatischen Verbb., der Graphit, bei welchem nach Ablösung einer Valenz das Bzl.-Sechseck übrig bleibt, der Grundtypus der aromatischen Verbb. (Physikal. Ztschr. 18. 291—301. 1/7. [Mai.] Göttingen. Physik. Inst.)

BYK.

**Léon Schames**, *Zur Thermodynamik des Drosselvorganges*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 18. 30; C. 1917. I. 620.) Briefliche Aussprache ergab, daß die Kontroverse aus einem Mißverständnis in der Bezeichnung einer Energiegröße entstanden ist. (Physikal. Ztschr. 18. 291. 1/7. [7/6.])

BYK.

E. Ariès, *Die Entropie der idealen Gase beim Nullpunkt der absoluten Temperatur*. Vf. leitet den folgenden Satz ab: Die molekulare Entropievermehrung eines festen Körpers, die er erfährt, wenn er sich bei niedriger Temp. vollständig verflüchtigt und dabei in ein ideales Gas übergeht, nähert sich der Gaskonstante  $R$  in dem Maße, wie die Temp. sich dem absol. Nullpunkt nähert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 343—47. 26/2.) BYK.

Vladimir Njegovan, *Über das Verhältnis der Wärmekapazität zur Entropie*. An den Daten über die Wärmekapazität und Entropie der Gase zeigt Vf., daß diese beiden Größen einander proportional sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 275 bis 286. 19/6. 1917. [15/12. 1916.] Epidemiespital in Vinovici [Slavonien].) BYK.

Richard Vernon Wheeler, „*Stufenweise*“ *Entzündung*. Eine möglichst genaue Wiederholung der Verss. THORNTONS über die Entzündungskurven von *Methan-Luftgemischen* bestätigte die Ergebnisse SASTRYS (Journ. Chem. Soc. London 109. 523; C. 1916. II. 555). Es wurden völlig stetige Hyperbeln erhalten, die ALLAN GREENWELL mathematisch untersucht hat. (Journ. Chem. Soc. London 111. 130—38. Februar 1917. [27/12. 1916.] Eskmeals, Cumberland.) FRANZ.

L. Ubbelohde und R. Anwandter, *Zur Kenntnis der Bunsenflamme im Unterdruck*. (Vgl. UBBELOHDE u. KÖLLIKER, Journ. f. Gasbeleuchtung 59. 49; C. 1916. I. 823.) Die in gewöhnlichen Flammen sich abspielenden Vorgänge lassen sich durch die Formeln ausdrücken:



Durch Unterdruck werden die Gleichgewichte 2 u. 3 in dem Sinne beeinflusst, daß der Ablauf der Rk. im Sinne einer Volumvermehrung begünstigt wird, d. h. unter Minderdruck wird die Dissoziation der  $\text{CO}_2$  u. des Wasserdampfes zunehmen. Ferner sinkt mit abnehmendem Druck die Konzentration der Moleküle, womit auch die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen dürfte. Man konnte also erwarten, daß durch die langsame Verbrennung und die Zunahme der Dissoziation und die hierdurch bewirkte Erniedrigung der Flammentemp. die Rk. so stark verzögert wird, daß es möglich sein wird, näher in die Verbrennungsvorgänge einzudringen. Näheres über die für die Verbrennungsverss. im Unterdruck verwendete Apparatur usw. ist im Original nachzulesen. Die Ergebnisse fassen Vf. wie folgt zusammen: Das Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit von *Kohlenoxydluft* bei theoretischer Mischung steigt von 42 cm/sec. bei 760 mm Druck auf 60 cm/sec. bei etwa 300 mm bei tieferen Drucken fällt das Maximum wieder und hat bei 173 mm 47 cm/sec. Mit fallendem Druck wird die Einstellung des Gleichgewichts 1 mm über dem Innenkegel schlechter; bei 760 mm ist die theoretische Mischung von Kohlenoxydluft bis zu 26%  $\text{CO}_2$  verbrannt, bei 162 mm nur bis zu 5%  $\text{CO}_2$ . Dementsprechend hat die Flamme bei 760 mm eine calorimetrische Temp. von 2020°; bei 162 mm nur eine solche von 730°. Die wahrscheinliche Temp. ist bei 760 mm um etwa 300° niedriger als die calorimetrische; mit fallendem Druck wird dieser Unterschied wahrscheinlich immer kleiner, bis schließlich bei etwa 140 mm die calorimetrische und wahrscheinliche Temp. gleich hoch werden. Unterhalb 140 mm Druck kann, der großen Unvollkommenheit der Verbrennung wegen, im gewöhnlichen Brenner keine Flamme mehr erhalten werden. Mit steigender Vorwärmung des Frischgases wird die Verbrennung schlechter, dementsprechend auch die Gleichgewichtseinstellung. Die Nachverbrennung über dem Innenkegel wird mit fallendem Druck immer umfangreicher. Bei niederen Drucken verbrennt der größte Teil des Gases oberhalb des sichtbaren Teiles des Innenkegels (oberhalb der leuchtenden Zone). Das Maxi-

mum der Temp. liegt bei den Unterdruckflammen nicht dicht über dem Innenkegel, sondern 5—7 mm davon entfernt. Bei Drucken von 400 mm begann die leuchtende Zone meßbare Dicke zu zeigen; bei 400 mm etwa 0,3 mm, bei 200 mm etwa 1,6 mm u. bei 145 mm Druck etwa 2,7 mm. Es ist nicht experimentell festgestellt, ob diese Erscheinung durch eine eigentliche Verdickung der Zone oder durch die Oszillation einer äußerst dünnen Zone hervorgerufen wird. Unter gewöhnlichen Umständen verbrennt das theoretische CO-Luftgemisch im Innenkegel nur bis zu ca. 26% CO<sub>2</sub>. (Journ. f. Gasbeleuchtung 60. 225—32. 28/4. 242—46. 5/5. 268—73. 19/5. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SCHÖNFELD.

W. P. Jorissen, *Übereinstimmende Temperaturen.* (Vgl. W. HERZ, Ztschr. f. anorg. Ch. 94. 1; C. 1916. I. 819.) Vf. berechnet für eine Reihe von Substanzen die Quotienten der Kpp. bei 12 und 760 mm Druck und findet sie gut konstant zu 0,77. (Chemische Weekblad 14. 665—71. 21/7. [Juni]. Leiden.) BYK.

W. E. van Wijk, *Ein Vorlesungsversuch.* Folgender Versuch eignet sich zur Demonstration des *Einflusses gleicher Ionen auf die Löslichkeit eines Salzes.* Je eine Scheibe gehärtetes Filtrierpapier wird mittels geschmolzenem Lack an 2 Korkringe befestigt. Diese Schälchen läßt man in eine gesättigte Lösung von PbJ<sub>2</sub> eintauchen, die sich in 2 Reagensgläsern befindet. Gibt man in das erste Schälchen fein gepulvertes KJ, in das zweite Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dann bildet sich in beiden Reagensgläsern ein Nd. von gelbem PbJ<sub>2</sub>, aber im ersten Glas sofort als feines Pulver, im zweiten langsam und krystallinisch. Tatsächlich äußern die Jodionen ihren Einfluß in zweiter Potenz, die Pb-Ionen in der ersten Potenz ihrer Konzentration. (Chemisch Weekblad 14. 315. 31/3. Maastricht.) SCHÖNFELD.

H. J. Prins, *Einfache Demonstration der Addition von Wasser an Terpeneol unter der Einwirkung von Säuren.* Der Übergang von fl. Terpeneol in krystallisiertes Terpinhydrat läßt sich in folgender Weise demonstrieren: Man schüttelt 1 ccm Terpeneol mit 4—5 ccm 80%ig. Phosphorsäure im Reagensglas bei 30°. Nach kurzem Stehen füllt man das Glas mit k. W., schüttelt um und läßt stehen. Nach einigen Minuten krystallisiert Terpinhydrat. Den Übergang kann man auch mit 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigen; die Umsetzung ist dann aber weniger vollkommen. Ameisensäure (85%ig.) ist unwirksam. (Chemisch Weekblad 14. 630—31. 7/7. Zaandam. Lab. N. V. POLAK & SCHWARZ, Riechstofffabrik.) SCHÖNFELD.

## Anorganische Chemie.

C. Harries, „*Die Einwirkung von Ozon auf anorganische Verbindungen.*“ Bemerkungen zu der Arbeit von RIESENFELD u. BENCKER (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 167; C. 1917. I. 557). (Ztschr. f. anorg. Ch. 99. 195—96. 21/6. [25/4.] Berlin-Grünwald.) JUNG.

Lothar Wöhler und W. Prager, *Zur Bestimmung des heterogenen Wasserdampfgleichgewichts, besonders über Eisen und Wolfram.* Eine Apparatur wird beschrieben, um mit Hilfe fallenden Quecksilbers ähnlich der Sprengelpumpe Gasgemenge im geschlossenen Raum bei beliebigem Unterdruck kreisen zu lassen, verwendbar insbesondere zur Feststellung heterogener Wasserdampfgleichgewichte. Es wurde das Wasserdampfgleichgewicht über Wolfram bestimmt und über Eisen. Die Temperaturkurven derselben schneiden sich bei schwacher Neigung bei 840°; für Wolfram ist das Gleichgewichtsverhältnis  $K_{940^\circ} = 1,0$ . Eisen wird oberhalb

840° unedler als Wolfram. Die dauernde Angreifbarkeit des Wolframs durch kleine Mengen Wasserdampf bei hohen Temp. ist auf B. dampfförmigen Wolframoxyds zurückzuführen. (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 199—206. 1/7. Darmstadt.)

BYK.

Henry Le Chatelier, *Die Synthese des Ammoniaks*. Angesichts der Bedeutung, die die Synthese des Ammoniaks namentlich durch das HABERSche Verf. gewonnen hat, erinnert Vf. daran, daß er bereits im Jahre 1901 ein Patent auf Synthese von  $\text{NH}_3$  aus  $\text{N}_2$  u.  $\text{H}_2$  unter Druck bei Temp. über Rotglut genommen hat. Allerdings hat er damals den Gegenstand nicht weiter verfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 588—90. 16/4.)

BYK.

D. Balarew, II. *Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure*. Die früher angegebene Strukturformel für Pyrophosphorsäure und ihre Derivate (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 133; C. 1914. II. 1221) wird durch die folgenden Resultate gestützt: Die Orthosäure geht durch  $\text{SOCl}_2$  in Pyrosäure über. Unterss. über die Verwendung dieser Rk. zur Darst. reiner Pyrosäure aus Orthosäure durch Kochen der konz. Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{SOCl}_2$  zeigten, daß auch bei dieser Entwässerung die Metasäure vor dem vollständigen Verschwinden der Orthosäure erscheint. Auch  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  wirkt entwässernd auf Orthosäure ein unter B. von Pyrosäure. Hierbei kann Metasäurebildung nicht nachgewiesen werden, trotzdem HCl dabei entweicht. Da Äthylmetaphosphat weit unter  $215^\circ$  anfängt, sich zu zersetzen, andererseits Pyroester nahe bei  $215^\circ$  noch unverändert bleibt, so folgt daraus, daß die Zers. von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_7$  durch Erhitzen nicht, wie der Vf. annahm, in zwei Phasen verläuft, sondern, daß die Rk.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3$  unter  $215^\circ$  ausschließlich von links nach rechts verläuft. Es war deshalb zu erwarten, daß Ortho- und Metaester sich zu Pyroester synthetisieren können. Der Vers. hat diese Annahme bestätigt. Nach dem Erhitzen von äquivalenten Mengen von Methylortho- u. Äthylmetaester im Ölbad scheidet Äther den Methylester wieder ab. Bei der Unters. von Methylpyrophosphat beim Erhitzen zeigt es sich, daß es beim Sieden in  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_3$  und ein brennbares, ungesättigtes Gas zerfällt. Beim Erhitzen auf  $100\text{--}130^\circ$  scheidet sich eine in Ä. unl. Schicht ab. Diese Verb. ist ein Metamethylester. Unterss. über die Rk. zwischen  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{PCl}_5$  beim Erhitzen führten insofern zu keinem neuen Resultat, als bei allen Verss. keine Bedingungen gefunden werden konnten, bei welchen die unl. Substanz in bedeutender Menge gebildet wurde, ein Zeichen, daß die B. dieser Substanz ein Resultat sekundärer Prozesse ist. Es wurde auch die Rk. zwischen anderen Pyrophosphaten und  $\text{PCl}_5$  beim Erhitzen untersucht.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{PCl}_5$ , auf  $220^\circ$  erhitzt, gibt  $\text{POCl}_3$ , der Rest, in verd. HCl gel., zeigt Spuren von Pyro-, gar keine Ortho- und viel Metasäure.  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  wurde mit  $\text{PCl}_5$  auf  $270^\circ$  erhitzt, nach den Abdampfen der gebildeten  $\text{POCl}_3$  wurde der Rest getrocknet. Der in W. unl. Teil gab nur die Rk. der Metasäure. Einige normale Orthophosphate treten in Rk. mit  $\text{PCl}_5$  beim Erhitzen im Rohr. Bei  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  bleibt das gebildete  $\text{POCl}_3$  nicht frei, sondern tritt in Verbindung mit den Prodd. der Rk. und dampft nur bei stärkerer Erhitzung ab. Vorverss. über die Färbungen des erhitzten  $\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$  zeigten, daß hierbei die Wasserdampfspannung eine Rolle spielt. Die Strukturformel der Pyrosäure muß auch im Einklang mit dem Molekularprozeß derselben stehen. Alle bisherigen Unterss. zeigen, daß dieses Mol. einfach ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 99. 190—94. 21/6. [3/3.] Chem. Lab. d. Staatsgymnasiums Rustschuk.)

JUNG.

F. A. H. Schreinermakers und Frl. W. C. de Baat, *Über „Natriumarsenite“*. I. (Vgl. Chemisch Weekblad 14. 244; C. 1907. I. 1062.) Vf. untersuchten die Gleichgewichte, die bei  $25^\circ$  im System  $\text{H}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$  auftreten. Folgende Salze

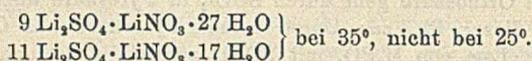
wurden gefunden:  $NaAsO_3$ ,  $Na_4As_2O_6$ ,  $Na_4As_2O_6 \cdot 9H_2O$  und  $Na_{10}As_4O_{11} \cdot 26H_2O$ . Von diesen Salzen bilden die ersten 2 ein feines Pulver, die übrigen bilden durchscheinende Krystalle. Einzelheiten lassen sich in einem kurzen Ref. nicht wiedergeben, es sei deshalb auf das Original verwiesen. (Chemisch Weekblad 14. 262 bis 267. 17/3. Leiden. Anorgan. Chem. Lab.)

SCHÖNFELD.

F. A. H. Schreinemakers und Fr. W. C. de Baat, Über „Natriumarsenite“. II. (Vgl. vorsteh. Ref.) Übersichtliche Darst. der bei der Untersuchung des Systems  $H_2O-As_2O_3-Na_2O$  erhaltenen Resultate. (Chemisch Weekblad 14. 288—90. 24/3. Leiden.)

SCHÖNFELD.

A. Massink, Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten in wässriger Lösung. Die Unters. ternärer Systeme hat die Existenz folgender Doppelsalze ergeben:



Die Sättigungskurve des  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  besteht aus zwei verschiedenen Teilen. Das Doppelsalz  $NaNO_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$  hat  $12,8^\circ$  als niedrigste Temp., bei der es als stabiler Bodenkörper auftritt; bei  $32^\circ$  verschwindet es als stabiler Bodenkörper, wurde indessen bei  $35^\circ$  noch als metastabiler Bodenkörper gefunden. Die Verb.  $3 NaNO_3 \cdot 4 Na_2SO_4$  wird stabil zwischen  $20$  u.  $24,2^\circ$  und ist es noch bei  $35^\circ$ . Die Verb.  $3 NaNO_3 \cdot 2 Na_2SO_4$  wird stabil zwischen  $30$  u.  $35^\circ$ . Weiter wurde die niedrigste Temp. bestimmt, bei der das anhydrische  $Na_2SO_4$  im ternären System  $NaNO_3, Na_2SO_4, H_2O$  als stabiler Bodenkörper auftritt. Gefunden wurde  $24,2^\circ$ . Im quaternären System  $NaNO_3, Na_2SO_4, Cu(NO_3)_2, CuSO_4, H_2O$  wurden bei  $20^\circ$  keine neuen Doppelsalze gefunden. Nur  $NaNO_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$  tritt hier als Doppelsalz auf. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 351—80. 19/6. 1917. [12/11. 1916]. Leiden. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.)

BYK.

A. Manuelli, Über die Löslichkeit von Gips in Seewasser. Verss. des Vfs. ergaben, daß Seewasser nicht mit Gips gesättigt ist, sondern noch eine merkliche Menge zu lösen vermag. Als Grenze der Lösungsmöglichkeit wurde der Wert von 2,041 pro 1 l gefunden, entgegen dem Wert 2,016 LANDOLTS. (Annali chim. applicata 5. 13—24. 1916. Padua. Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

Gertrud Kornfeld, Der Basenaustausch im Permutit. Der Permutit besteht aus Kieselsäure, Al und einem Alkalimetall, das durch eines oder mehrere andere Alkali- oder Erdalkalimetalle in äquivalenter Menge ersetzbar ist. Der Natriumpermutit, mit dem die Verss. des Vfs. unternommen wurden, war von der Permutit-filtergesellschaft geliefert. Die im ganzen austauschbare Na-Menge wurde durch Verwandlung des Natriumpermutits in Silberpermutit festgestellt. Für den Austausch von Na und Ag wurde folgende Formel als gültig gefunden:

$$\left( \frac{Ag_P}{Na_P} \right)^{1,64} \left( \frac{Na_L}{Ag_L} \right) = 129.$$

Das Gleichgewicht zwischen Ag und  $NH_4$  folgt der Formel:

$$\left( \frac{Ag_P}{(NH_4)_P} \right)^{1,67} \left( \frac{(NH_4)_L}{Ag_L} \right) = 37,7,$$

zwischen Ag und K:  $\left(\frac{A_{GP}}{K_P}\right)^{2,17} \frac{K_L}{A_{GL}} = \text{konst.}$ , zwischen Ag und Ba:  
 $\left(\frac{A_{GP}}{\sqrt{B_{aP}}}\right)^{2,8} \frac{\sqrt{B_{aL}}}{A_{GL}} = \text{konst.}$

Dabei bedeuten die Indices P und L die Konzentrationen im Permutit, bzw. in der Lsg. (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 173—77. 1/6. 1917. [20/12. 1916]. Prag, Berlin. Hauptvers. d. Deutschen Bunsengesellschaft.) BYK.

P. Rohland, *Die Oxydation des Eisens und die Rostschutzmittel. II.* (Vgl. Elektrochem. Ztschr. 23. 51; C. 1916. II. 458.) Außer alkal. reagierenden Fl. üben auch Alkalichromate u. Chromichlorid einen Rostschutz aus, der theoretisch schwer verständlich ist. Diese schützende Wrkg. der Chromisalze wird bei dem Rostschutzmittel Eisenchromol u. den Chromolfarben der Chromolwerke m. b. H. in München-Süd verwandt. (Elektrochem. Ztschr. 24. 1—3. April.) BYK.

Rajendra Lal De, *Die Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften isomerer Kobaltamine und den Elektrovalenzen ihrer Koordinationskomplexe.* Nach RICHARDS (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2417; C. 1915. I. 819) hält die chemische Affinität die Atome einer Molekel nicht bloß zusammen, sondern übt auch einen Druck auf sie aus, durch den sie zusammengedrückt werden. Dann müssen in der Reihe von Isomeren: I. *Triamminkobaltnitrit*,  $[(NH_3)_3Co(NO_2)_2]$ , II. *Dinitrotetraamminkobaltitetranitrodiamminkobaltiat*,  $[(NH_3)_4Co(NO_2)_2] \cdot [(NH_3)_2Co(NO_2)_4]$ , und III. *Hexamminkobaltihexanitrokobaltiat*,  $[Co(NH_3)_6] : [Co(NO_2)_6]$ , in der, wenn man die Formel von I. verdoppelt, bei gleichbleibender Anzahl der Nebenvalenzen die Elektrovalenzen von 0 über 1 auf 3 anwachsen, die D. mit der Zahl der Elektrovalenzen zunehmen, was auch tatsächlich zutrifft. Gleichzeitig nimmt, mit einer Ausnahme, die Löslichkeit (g in 1 l) bei gewöhnlicher Temp. ab. Von II. wurden zwei Stereoisomere, nämlich IIa. die 1,2- und IIb. die 1,6-Dinitrotetraamminkobaltiverb. untersucht:

	D. <sub>4</sub> <sup>32-33</sup>	Löslichkeit		D. <sub>4</sub> <sup>32-33</sup>	Löslichkeit
I.	2,0006	2,8820	II b.	2,0291	0,3977
II a.	2,0324	3,6800	III.	2,0626	0,0215.

(Journ. Chem. Soc. London 111. 51—56. Februar 1917. [21/12. 1916.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

A. Pereira-Forjaz, *Spektrographische Studien über portugiesische Uran- und Zirkonminerale.* Die qualitative chemische Zus. des Uranglimmers (oder Tobernit) aus Sabugal ist wahrscheinlich folgende: P, O, U, Cu, Ca, V, Al, Fe, Ra, Ba, Pb, Mn, Mg, Tl, As, Sn u. Bi; die Zus. des Uranglimmers aus Nellas: P, O, Cu, Ca, U, Al, V, Fe, Ra, Ba, Pb, Mn, Zn, As, Sn, Bi, Mg und Tl; die des Autunits aus Nellas: P, O, Ca, Cu, U, Al, V, Fe, Pb, Mn, As, Sn, Bi, Mg und Tl; die des Zirkons aus Alter Pedroso: Si, O, Zr, Ca, Al, Fe, Th, Ti, Mg, Sn, Bi und Cu. Die Linie 4739,5 des Zirkons scheint keine große Empfindlichkeit zu besitzen. Der Carnotit begleitet den Autunit und den Uranglimmer in der radium-uranhaltigen Region von Portugal. Andere uranhaltige Mineralien kommen neben dem Uranglimmer und dem Autunit vor, wie Walpurgit, Trägerit und Zeunerit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 102—3. 8/1.) BYK.

Elisabeth Róna, *Diffusionsgröße und Atomdurchmesser der Radiumemanation.* Die Diffusionskonstante der Radiumemanation in W., A., Bzl. und Toluol wird be-

stimmt. Dieser Wert ist für Wasser 17-mal, für Toluol 6-mal größer als die entsprechenden Werte von WALLSTABE (Physikal. Ztschr. 4. 721. 1903). Mit Hilfe der Diffusionskonstante wurde der Atomradius der Emanation aus der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKISCHEN molekularkinetischen Diffusionsformel berechnet. Zwischen der Diffusionskonstante und der Viscosität wurde keine Proportionalität gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 213—18. 24/4. 1917. [22/12. 1916.] Physiol. Inst. d. Univ. Budapest.) BYK.

Paul Günther, *Einige Studien zum elektromotorischen Verhalten des Bleies*. Es werden Angaben zur Herst. von Bleielektrolyten gemacht, die in neutralen Elektrolyten sehr scharf das Potential des metallischen Bleis geben. Mit solchen Elektroden werden die Ketten  $\text{Pb-PCl}_4$  gesättigt -  $\text{AgCl, Ag u. Pb-PbCl}_2$  gesättigt -  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Ag}$  gemessen. Die Ergebnisse stehen mit Messungen u. Rechnungen von BRÖNSTED (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 645; C. 1907. I. 202) u. L. WOLFF (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 19; C. 1914. I. 737) im Einklang. Die Bildungswärme des Bleichlorids berechnet sich aus ihnen zu 85390 cal. (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 197—99. 1/7. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

A. Smits, *Über Quecksilberjodid. III*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 89. 374; C. 1915. I. 1362.) Vf. hatte früher in nicht bedenkenfreier Weise angenommen, daß oberhalb des Umwandlungspunktes die gelben, rhombischen Mischkrystalle von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  sich kontinuierlich in die roten tetragonalen verwandeln. Eine auf Veranlassung des Vfs. von van der Veen unternommene kristallographische Unters. zeigte indes, daß diese mit einer Farbänderung verbundene kontinuierliche Verschiebung des innerlichen Gleichgewichtes nicht mit einer Änderung der Krystallform verbunden ist. Diese Resultate machen es notwendig, die früher gegebene phasenmäßige Darst. des pseudounären u. des unären Systems abzuändern. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 345—50. 19/6. 1917. [19/9. 1916.] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) BYK.

G. Rebière, *Über Elektrokolloide des Silbers*. Zur Herst. der Elektrohydrosole des Silbers montiert man in ein geeignetes Becherglas aus hartem Glas, welches in einem Eis-Wasserbade steht, zwei Silberelektroden, welche mit einer Elektrizitätsquelle und mit dem Stromregulator und dem Meßapp. in Verb. stehen. Die in W. eingetauchten Elektroden sind ca. 1 cm von der Oberfläche entfernt. Beim Durchleiten des Stromes sieht man bald zwischen den Elektroden einen rauchartigen Bogen, welcher durch geeignete Regulierung erhalten werden muß. Man arbeitet mit 110—120 Volt und 5—10 Ampère. Mit der Abscheidung von kolloidalem Ag geht das Auftreten eines umgekehrten Stromes parallel. Im übrigen arbeitet Vf. genau so wie SVEDBERG bei der Herst. von Metallkolloiden in organischen Lsgg., mit der einzigen Ausnahme, daß als Vehikel W. benutzt wird. Die gewonnenen Silberelektrohydrosole sind in auffallendem Licht trübe, in durchscheinendem Licht klare Fl. verschiedener Färbung. Sie durchlaufen alle Farbentönungen von Grau, Gelb, Violett, Grün und Rot. Die Färbung hängt von der Micellengröße ab und ist eine Funktion der Zus. der intermicellaren Fl. Die Metallkonzentration ist von sekundärer Bedeutung. — *Chemische Zus. der Elektrohydrosole des Ag*. Zur Best. der chemischen Zus. muß eine Trennung der Micellen und der intermicellaren Fl. stattfinden, welche auf verschiedene Weise (Koagulation durch Elektrolyte, Ultrafiltration, Zentrifugieren, Koagulation, Dissoziation usw.) erfolgt. Quantitative Werte gibt nur die Fällung mit sehr verd. Elektrolyten und nachfolgendes Zentrifugieren. Man gibt zu einer gegebenen Menge Hydrosol so viel  $\text{BaNO}_3$ , daß die Salzkonzentration ca.  $\frac{1}{5000}$ -n. ist. Nach einigen Minuten zentrifugiert man mit mindestens

9000 Touren in der Minute. Man erhält so die beiden Bestandteile in dem Zustande, wie sie im Elektrohydrosol im physikochemischen Gleichgewicht sind. Die quantitative Ag-Best. wird cyanimetrisch ausgeführt. Die Ag-Hydrosole sehen um so brauner im durchscheinenden Licht aus, je weniger Ag sie enthalten. Mit steigendem Ag-Gehalt geht die Farbe immer mehr zu Grün über, ihre elektrische Leitfähigkeit steigt mit dem Ag-Gehalt. Als Maß für die Reinheit dient das Verhältnis  $100 \frac{Ag \delta}{Ag t}$ . Das aus den Hydrosolen abgeschiedene kolloidale Ag bildet ein schwarzes, manchmal goldig scheinendes Pulver, wasserfrei, matt, beim Reiben glänzend werdend. An der Luft nimmt es  $CO_2$  auf, löst sich in  $HNO_3$  unter Entw. nitroser Dämpfe, beim Behandeln mit  $HCl$  entsteht metallisches Ag und Cl, bei hoher Rotglut zerfällt es in O und Ag. Es handelt sich demnach nicht um reines Ag, sondern wohl um ein niedriges Oxyd desselben. Sein Ag-Gehalt beträgt 96,4—97,98%. Die durch Ultrafiltration gewonnene intermicellare Fl. hat höhere Leitfähigkeit als das angewandte W. und ist eine Lsg. von Silberoxyd. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 193—204. Juli/August.) GRIMME.

J. Czochralski, *Ein neues Verfahren zur Messung der Krystallisationsgeschwindigkeit der Metalle.* (Vgl. Metallurgie 13. 381; C. 1916. II. 1113.) Das Verfahren beruht auf der Messung der Höchstgeschwindigkeit, mit der man einen dünnen Krystallfaden des betreffenden Metalles aus seiner Schmelze kontinuierlich ziehen kann, ohne daß ein Abreißen des Fadens erfolgt. Die Krystallisationsgeschwindigkeit in der Nähe des F. beträgt für Sn etwa 90 mm pro Minute, für Pb 140 mm pro Minute, für Zn 100 mm pro Minute. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 219—21. 24/4. 1917. [19/8. 1916.]) BYK.

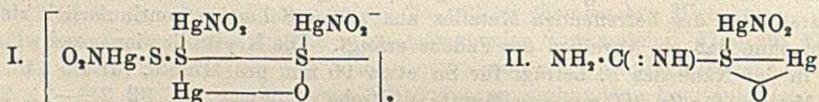
## Organische Chemie.

Johanne Christiansen, *Hydrate von Alkoholen und Fettsäuren.* Zweite Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 90. 628; C. 1916. I. 278.) Es wird der Einfluß der Temp. auf die balloelektrischen Eigenschaften studiert. Bei Äthylalkohol von 20° zeigen sich nur geringe Einflüsse, die Vf. auf den Dampfgehalt der Luft zurückführt. Bei A., Methylalkohol, Propylalkohol, Trimethylcarbinol, Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure liegen die Temp.-Einflüsse zwischen 0—20° innerhalb der Versuchsfehler. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 257—74. 19/6. [5/1.] Kopenhagen. Inst. f. allgem. Pathologie.) BYK.

D. Balarew, *Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methyl-, bzw. Äthylalkohol.* Bei Einw. von Phosphoroxychlorid auf Äthylalkohol entweicht gleichzeitig mit  $HCl$  auch  $C_2H_5Cl$  in bedeutender Menge,  $H_3PO_4$  wird dabei nicht gebildet. Bei Einw. von molekularen Mengen  $POCl_3$  mit 2 Mol. A. wurde auch die B. eines Metaesters beobachtet. Daraus folgt, daß die Rk. nicht in erster Linie in einer Chlorierung oder Entwässerung besteht, sondern in einer Umsetzung, bei welcher  $HCl$  entsteht. Die B. von Alkylchloriden ist das Resultat einer sekundären und die B. von Säurealkylphosphaten einer tertiären Rk. Die Resultate liefern eine Methode zur Darst. von Methylmetaester, die aber noch hinsichtlich der Ausbeute des in Chlf. I. Metaesters verbessert werden muß. (Ztschr. f. anorg. Ch. 99. 187 bis 189. 21/6. [3/3.] Rustschuk. Chem. Lab. d. Staatsgymnasiums.) JUNG.

Prafulla Chandra Rây, *Mercurimercaptidnitrile und ihre Reaktion mit Alkyljodiden.* Teil III. Verbindungen mit Schwefelketten. (Teil II.: Journ. Chem. Soc.

London 109. 603; C. 1916. II. 644.) Wie die Mercaptane reagieren auch *Thioamide* in der tautomeren Form der Iminomercaptane (Journ. Chem. Soc. London 109. 698; C. 1916. II. 996) mit Mercurinitrit; das entstehende Prod.,  $R \cdot C(:NH) \cdot S \cdot HgNO_2$ , zerfällt aber sofort in  $R \cdot C(:NH) \cdot$ , das zu Aldehyd, Säure und  $NH_3$  hydrolysiert wird, und  $S \cdot HgNO_2$ , das gelegentlich zu  $O(S \cdot HgNO_2)$ , oxydiert wird, meist aber in  $3(SHgNO_2), HgO$  übergeht. Für die letztere Verb. läßt sich nach Verdopplung der Molekularformel die Konstitution I. herleiten, die aus  $6SHgNO_2$  und  $2HgNO_2$  unter Austritt von  $2N_2O_3$  aufgebaut ist. Die Verb. I. entsteht auch aus Thiocarbimiden, wobei zuerst  $R \cdot N : C : S(NO_2) \cdot HgNO_2$  entsteht, das über  $S(NO_2) \cdot HgNO_2$  in  $SHgNO_2$  zerfällt. Thioharnstoff verhält sich wie die anderen Thioamide, doch kann hier unter besonderen Bedingungen auch Verb. II. erhalten werden, indem das zuerst gebildete  $NH_2 \cdot C(S \cdot HgNO_2) : NH$  unter Übergang des zweiwertigen S in vierwertigen  $Hg(NO_2)_2$  addiert, worauf  $N_2O_3$  abgespalten wird. Verb. I. reagiert lebhaft mit Alkyljodiden. Mit  $CH_3J$  gibt sie neben Nitromethan Verb.  $(CH_3)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot CH_3J$ , die früher aus Mercurimethylmercaptidnitrit und  $CH_3J$  erhalten wurde. Die Rk. mit  $C_2H_5J$  verläuft viel zusammengesetzter; von den Prodd. wurden Dimercuridijodidsulfid,  $[S \cdot Hg \cdot J]_2$ , Verb.  $C_2H_5 \cdot SJ(HgJ) \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$  und Verb.  $(C_2H_5)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5$  isoliert. Es zeigt sich in allen Fällen, daß, wenn mehr als zwei Atome S in einer Molekel vorhanden sind, immer einige, aber nie alle vierwertig werden können.



Experimentelles. Verb.  $CH_3O_3N_2SHg_2$  (II.), aus Natriummercurinitrit in ziemlich konz. wss. Lsg. (100 ccm) beim Einfließenlassen von 5 ccm sehr verd. wss. Lsg. von Thioharnstoff; weißer Nd., muß schnell isoliert werden. — Verb.  $(Hg_4S_2O_7N_3)_2$  (I.), aus Thioharnstoff, Thioamiden, Allylthiocarbimid oder Diäthylthioharnstoff in W. oder A. u. Natriummercurinitrit in W., schwerer, gelber Nd., unl. in W., Aceton, zers. sich beim Kochen mit W. zu schwarzem  $HgS$ ; wrld von w. HCl unter  $N_2O_3$ -Entw. gel.; beim längeren Stehen mit der Mutterlauge Umwandlung in die rote oder scharlachrote Form des *Quecksilbersulfids*. — Verb.  $Hg_4S_2O_7N_3 = O(SHgNO_2)_2$ , wurde gelegentlich aus Diäthylthioharnstoff und Natriummercurinitrit erhalten. — Verb.  $C_2H_5J_2S_2Hg = (CH_3)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot CH_3J$ , aus Verb.  $[Hg_4S_2O_7N_3]_2$  beim Erwärmen mit  $CH_3J$ , aus Aceton durch Ä. gefällt, F.  $162^\circ$ . — Verb.  $C_4H_{10}J_2S_2Hg = C_2H_5 \cdot SJ(HgJ) \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$ , aus Verb.  $[Hg_4S_2O_7N_3]_2$  beim Erwärmen mit  $C_2H_5J$ , gelbe Kristalle aus Aceton, F.  $86\text{--}88^\circ$ ; nebenbei entsteht Verb.  $(C_2H_5)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5J$  und das in Aceton unl. *Dimercuridijodidsulfid*,  $Hg_2J_2S_2 = J \cdot Hg \cdot S \cdot S \cdot Hg \cdot J$ , gelbliches, körniges Pulver, phototrop. (Journ. Chem. Soc. London 111. 101—9. Febr. 1917. [27/6. 1916.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

**Max Trautz**, *Die Molekularwärme von Zinkdimethyldampf,  $(CH_3)_2Zn$ , ein Beispiel für Additivität von  $C_\infty - \frac{3}{2}R$* . Es wird auf den Widerspruch hingewiesen, worin die Gleichgewichtsbefunde beim Jodzerfall stehen zu denen beim Bromzerfall. Bei ersterem sind die Forderungen der Atomwärmenadditivität sehr genau erfüllt, beim letzteren widerspricht ihr der Befund. Die Integrationskonstante des Bromzerfallgleichgewichts widerspricht mit 2,7 Einheiten der aus Additivität von  $C_\infty - \frac{3}{2}R$  abgeleiteten. Dies Beispiel zeigt, daß selbst im grundsätzlich widersprechenden Fall noch eine sehr beträchtliche Annäherung in der Berechnung von Gleichgewichten mittels der Additivität von  $C_\infty - \frac{3}{2}R$  erzielt wird. Die Molekularwärme des Zinkdimethyls,  $(CH_3)_2Zn$ , berechnet man bei Annahme strenger Addi-

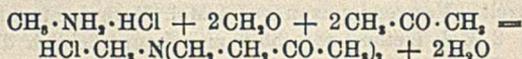
tivität u. der inneren Energie Null für Zinkatome zu 12,6; gefunden wurde durch mehrfache Messungen mit der KUNDTschen Methode 12—13. Auch in diesem ungünstigen Fall ist also die Übereinstimmung gut. Die Molekularwärme von  $\text{CO}_2$  wurde ebenfalls bei gewöhnlicher Temp. mit derselben Methode gemessen und in genauem Einklang mit bisherigen Messungen u. im Widerspruch zu dem aus der Additivität berechneten Zahlenwert 8,03 zu 8,56 gefunden. Aus diesen Befunden wird der Schluß gezogen, daß ganz im Einklang mit früherer Formulierung die Additivität von  $C_v - \frac{3}{2}R$  bei Gasen ähnlicher Unvollkommenheit zwar eine sehr gute Annäherung liefert, aber nie streng besteht, welch letzteres früher vom Vf. noch für möglich gehalten worden war (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 21. 105). (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 206—12. 1/7. 1917. [30/12. 1916.] Heidelberg. Physik.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.)

BYK.

C. Mannich, *Eine Synthese von  $\beta$ -Ketonbasen.* (Vergl. C. MANNICH und W. KRÖSCHE, Arch. der Pharm. 250. 647; C. 1913. I. 292, u. SCHAEFER u. TOLLENS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2181; C. 1906. II. 429.) Studiert wurde zunächst der Reaktionsverlauf zwischen Ammoniumsalz, Formaldehyd und Aceton, bezw. Diäthylketon. Besser als mit Ammoniumsalz gelingt die Kondensation mit Aminsatz, z. B. Methylamin- und Dimethylaminchlorhydrat, insbesondere wird hier die Zahl der nebeneinander entstehenden Reaktionsprodd. geringer, so daß das Reaktionsgemisch leichter entwirrbar ist. Als Prodd. der Kondensation treten  $\beta$ -Ketonbasen auf. — Wenn man Dimethylaminchlorhydrat, Formaldehydlösung und Aceton in passendem Verhältnis miteinander kocht, so ist nach einiger Zeit der freie Formaldehyd verschwunden, und es entsteht im Sinne der Gleichung:

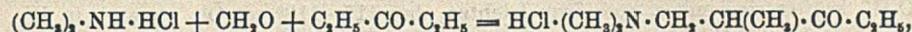


Dimethylamino-1-butanon-3. Komplizierter ist der Reaktionsverlauf, wenn man Methylaminchlorhydrat mit Formaldehydsg. und Aceton kondensiert. Es entstehen mehrere Basen nebeneinander, die schwierig zu trennen sind und bei der Vakuumdest. zum Teil verharzen. Immerhin gelang die Isolierung von Methyliminodi-(butanon-3),  $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , welches im Sinne der Gleichung:



entstanden ist. Auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gibt mit Formaldehydsg. und Aceton — schon bei gewöhnlicher Temp. — leicht Kondensationsprodd., jedoch war es bisher unmöglich, aus dem offenbar recht komplizierten Gemisch von zersetzlichen Basen einheitliche Prodd. zu isolieren.

Dimethylaminchlorhydrat reagiert mit Formaldehydsg. und Diäthylketon in folgender Weise:



unter B. von Dimethylamino-1-methyl-2-pentanon-3. Nicht so einfach verläuft die Rk., wenn man Methylaminchlorhydrat mit Formaldehydsg. u. Diäthylketon kocht. Es entstehen hier nebeneinander vier  $\beta$ -Ketonbasen und ein ungesättigtes, N-freies Keton, und zwar aus je 1 Mol. Methylaminchlorhydrat, Formaldehyd und Diäthylketon Methylamino-1-methyl-2-pentanon-3,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus 1 Mol. Methylaminchlorhydrat, 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Keton 1,3,5-Trimethylpiperidon-4,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ , aus 2 Mol. Methylaminchlorhydrat, 2 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Keton die  $\beta$ -Ketonbase  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2$ , aus 1 Mol. Methylaminchlorhydrat, 2 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Keton die  $\beta$ -Ketonbase

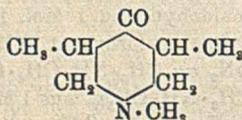
$\text{CH}_3 \cdot \text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . Das ungesättigte Keton,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ , entsteht wohl sekundär durch Zerfall des Methylamino-1-methyl-2-pentanons-3 in Methylamin u.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ . —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Formaldehyd und Diäthylketon reagieren ebenfalls leicht miteinander unter B. von Basen, doch gelang es nicht, dieselben durch Vakuumdest. zu trennen. Nur aus den niedrig sd. Fraktionen gelang die Abscheidung eines Chlorhydrats in mäßiger Ausbeute; dieses erwies sich als identisch mit dem oben erwähnten, aus Methylaminchlorhydrat, Formaldehyd und Diäthylketon entstehenden 1,3,5-Trimethylpiperidon-4. Es war mithin eine teilweise Methylierung des N-Atoms durch den Formaldehyd erfolgt.

Die erwähnten  $\beta$ -Ketonbasen besitzen sämtlich stark alkal. Eigenschaften. Diejenigen mit offener Kette sind ziemlich empfindlich. — Vf. weist auf die Möglichkeit der B. von Pyridinderivaten in den Pflanzen aus Ammoniumsalzen, Formaldehyd und aliphatischen Ketonen (s. o.) hin.

Experimenteller Teil. *Dimethylamino-1-butanon-3*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , durch zwölfstündiges Kochen von 8,15 g Dimethylaminchlorhydrat, 8,5 g 35%ig. Formaldehydls., 29 g Aceton und 16 ccm W. am Rückflußkühler, eigenartig riechendes Öl,  $\text{Kp}_{13}$  50—52°, l. in W. unter Erwärmung. Das krystallinische Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch. Das Pt-Salz ist krystallisierbar, aber ll.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , Nadeln aus A., F. 124—126°. — *Methyliminodi(butanon-3)*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ , durch achtstündiges Kochen von 6,75 g Methylaminchlorhydrat, 13 g 35%ig. Formaldehydls., 29 g Aceton u. 12 ccm W., Krystalle aus Ä., F. 132°, ll. in W. und A. mit stark alkal. Rk. Pikrat. gelbe Nadeln. Pt-Salz, orangefarbene, zl. Prismen.  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , gelbe, kurze Prismen, F. 153° unter Zers.

*Dimethylamino-1-methyl-2-pentanon-3*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , durch einstündiges Kochen von 8,15 g Dimethylaminchlorhydrat, 8,5 g Formaldehydls., 8,6 g Diäthylketon und 8 ccm W., farbloses Öl,  $\text{Kp}_{10}$  59—61°, l. in W. Das Chlorhydrat krystallisiert aus Aceton, F. etwa 105°, ist aber zerfließlich.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , goldgelbe Prismen aus verd. A., F. 71°. Das Pt-Salz ist in W. sl. — Bei der Einw. von Methylaminchlorhydrat und Formaldehyd auf Diäthylketon entstehen mehrere Prodd., deren Mengenverhältnis je nach den Versuchsbedingungen wechselt. Verwendet man auf 1 Mol. Methylaminchlorhydrat 2,2 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Keton, so erhält man hauptsächlich die Base  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2$ . Nimmt man je 1 Mol. der Ausgangsmaterialien, so entstehen neben der genannten Base erhebliche Mengen niedriger sd. Prodd. Man kocht z. B. 40,5 g Methylaminchlorhydrat und 57 g Formaldehyd mit 29 g W. und 51,6 g Diäthylketon eine Stunde lang, entfernt das überschüssige Keton durch Ä., den nicht in Rk. getretenen Formaldehyd durch  $\text{NaHSO}_3$ , macht die gebildeten Basen durch KOH frei und unterwirft sie der fraktionierten Vakuumdest. Isoliert wurden folgende Verb.: 1. *Methyl-2-penten-1-on-3*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} = \text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , kräftig riechendes, spezifisch leichtes, bei 117—119° sd. Öl, etwas l. in W. Semicarbazon,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_3$ , Blättchen aus verd. A., F. 158—159°. — 2. *Methylamino-1-methyl-2-pentanon-3*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , farbloses, in W. l. Öl,  $\text{Kp}_{13}$  72—74°. Das krystallinische, aber äußerst zerfließliche Chlorhydrat ist in Aceton ll.; in seiner Lsg. erzeugt  $\text{PtCl}_4$  einen Nd., nicht aber  $\text{AuCl}_3$  und Pikrinsäure.  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , orangefarbene Krystalle aus h. W., F. 146—147°.

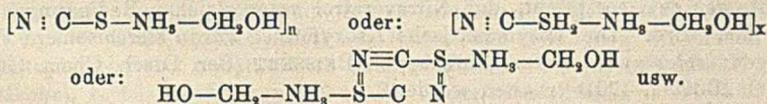
— 3. *1,3,5-Trimethylpiperidon-4*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$  (s. nebenstehende Formel), farbloses, in W. l. Öl,  $\text{Kp}_{16}$  74 bis 76°.  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ , große, luftbeständige Prismen aus h., absol. A., färbt sich oberhalb 200° rot, schm. bei 235°, unl. in Aceton. Au-Salz, gelbe Nadeln. Pikrat, lange Nadeln.  $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ ,



orangerote, zll. Prismen, F. 204°. Oxim,  $C_8H_{16}ON_2 \cdot HCl$ , Krystalle aus h. A., F. 191 bis 192°, l. in W. und A., kl. in Aceton. — 4. *Di-(methylamino-1,5)-dimethyl-2,4-pentanon-3* oder *Di-(methylaminomethyl-2,2)-pentanon-3*,  $C_9H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$  oder  $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot NH \cdot CH_3)_2$ , farbloses, in W. l. Öl, Kp.<sub>13</sub> 112—113°, empfindlich gegen SS. Chlorhydrat, Krystalle aus Aceton, sehr zerfließlich. Au-Salz, goldgelbe Rosetten. Pikrat, Krystalle. Pt-Salz,  $(C_9H_{20}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , orangegelbe Nadeln, unl. in A., l. in h. W. unter geringer Zers. Oxim,  $C_9H_{21}ON_3 \cdot 2HCl + H_2O$ , große Prismen aus k. W., F. gegen 188—190° unter Gelbfärbung und Zers. — 5. *Methyliminodi-(methyl-2-pentanon-3)*,  $C_{13}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5]_2$ , fast farbloses, kaum riechendes, mit W. nicht mischbares Öl, Kp.<sub>14</sub> 147—150° unter langsamer Zers.  $C_{13}H_{25}O_2N \cdot HCl$ , Krystalle aus Aceton, F. 104—106°, sehr zerfließlich, l. in A. und Essigester. Die wss. Lsg. schmeckt sehr bitter; sie bleibt klar auf Zusatz von  $PtCl_4$ , wird dagegen durch  $AuCl_3$ ,  $HgCl_2$  und Pikrinsäure gefällt. Dioxim,  $C_{13}H_{27}O_2N_3 \cdot HCl + 2H_2O$ , Krystalle aus wenig h. W., F. 192° unter Gelbfärbung u. Zers., l. in A., fast unl. in Aceton. Jodmethylat,  $C_{14}H_{29}O_2NJ$ . Krystalle aus Aceton, F. 139°, sll. (Arch. der Pharm. 255. 261—76. 19/7. [30/4.] Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERB.

C. E. Guye und C. Stancescu, *Über das Explosionspotential in Kohlensäureanhydrid bei hohen Drucken*. (Vgl. GUYE, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 42. 20; C. 1916. II. 972.) Vf. leiten ab, daß im Falle der Gültigkeit des BOYLE-MARIOTTESCHE Gesetzes das Explosionspotential lediglich eine Funktion des Prod.  $md$  ist;  $m$  ist dabei die Molekülzahl in der Volumeneinheit,  $d$  die Distanz der Platten, zwischen denen die Entladung erfolgt. Dies bestätigt sich für  $CO_2$  für Drucke zwischen 5 und 45 Atmosphären und für Plattenentfernungen zwischen 0,34 und 2,24 mm. Der tatsächliche Gültigkeitsbereich des Gesetzes ist ein größerer als der, für den es abgeleitet ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 602—5. 16/4.) BYK.

Schmerda, *Über ein Kondensationsprodukt des Rhodanammoniums mit Formaldehyd*.  $NH_4CNS$  reagiert in konz. wss. Lsg. mit  $CH_2O$  ohne B. von  $CO_2$ . Bei Einw. von je einem Mol. der Ausgangsmaterialien wurde eine Verb. mit 30,35% S und 26,01% N erhalten; der Vf. stellt dafür die Formeln auf:

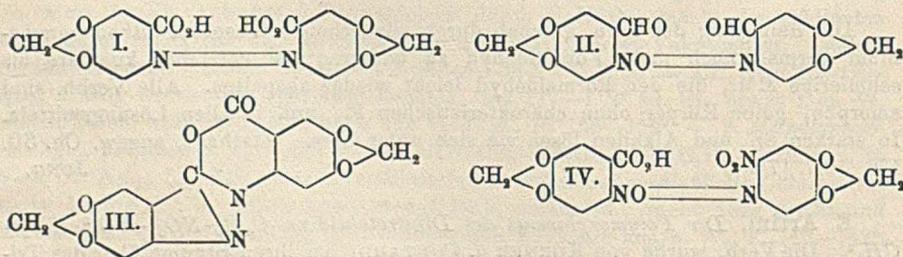


Die Reinigung der Verb. geschah durch wiederholtes Waschen. Rhodanammonium vermag noch mehr Formaldehyd zu addieren; es entstehen knethare bis schmierige MM., die den Formaldehyd leicht wieder abspalten. Alle Verb. sind amorphe, gelbe Körper ohne charakteristischen F., unl. in allen Lösungsmitteln. In starken SS. und Alkalien lösen sie sich unter Zers. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 176. 10/7. [7/4.]) JUNG.

E. Artini, *Der Polymorphismus des Dinitrotoluidins*,  $C_6H_4 \cdot NO_2^1 \cdot NO_2^3 \cdot NH_2^5 \cdot CH_3^2$ . Die Verb. wurde von KÖRNER u. CONTARDI bei ihren Studien über das Trinitrotoluol erhalten (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 339; C. 1917. I. 744). Sie ist je nach dem Lösungsmittel von wechselnder Gestalt, wie schon KÖRNER beobachtete. Vf. stellte mindestens vier verschiedene kristalline Phasen fest, von denen er drei beschreibt. Form  $\delta$ . Aus Ä. + A. bei langsamer Verdunstung. Rhombische Prismen ( $a : b = 0,7935 : 1$ ). Sehr leichte Spaltbarkeit nach (001). Sehr starke Doppelbrechung. D. 1,524. — Form  $\gamma$ . Durch langsame Verdunstung

der gesättigten Lsg. in Essigäther oder Aceton, rein oder mit A. Triklin, 0,8339 : 1 : 2,1764,  $\alpha = 93^{\circ}26'$ ,  $\beta = 89^{\circ}$ ,  $\gamma = 89^{\circ}33'$ . Habitus sehr wechselnd. Polysynthetische Verzwilligung, mechanische Deformationen oder skelettartige Ausbildung sind nicht selten. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001). D. 1,497, Mol.-Gew. 197,086, Mol.-Vol. 131,65,  $\chi = 3,4940$ ,  $\psi = 4,1650$ ,  $\omega = 9,0648$ . — Form  $\beta$ . Mit  $\gamma$  gemischt aus Lsg. in Essigäther oder in Aceton bei gewöhnlicher Temp.; oder rein durch außerordentlich langsame Abkühlung der kochenden alkoh. Lsg. Rhombische (bipyramidale) Klasse. 0,8557 : 1 : 1,1119. Der Habitus der Krystalle schwankt stark, häufig sind dieselben aneinander gewachsen. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001). D. 1,495, Mol.-Gew. 197,086, Mol.-Vol. 131,83,  $\chi = 4,4279$ ,  $\psi = 5,1747$ ,  $\omega = 5,7535$ . Nahe morphologische Beziehungen zwischen dem pseudorhombischen  $\gamma$  u.  $\beta$  treten hervor, wenn man bei ersterem die c-Achse verdoppelt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 392—400. 1/4.\*) ETZOLD.

**Gertrude Maud Robinson**, *Azoxybrenzcatechinäther und verwandte Stoffe*. 6-Nitro-3,4-methylenedioxymandelsäure wird auch durch h. wss. Alkali in 4,5,4',5'-Dimethylentetraoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure (I.) (Journ. Chem. Soc. London 107. 1753; C. 1916. I. 468) verwandelt, doch entsteht jetzt Azoxyperonal (II.) als Nebenprod., das auch aus Nitroperonal und Natriummethylat in geringer Menge erhalten wird. Beim Erhitzen mit Eg. liefert Azoxyperonal 3-Oxy-5,6,4',5'-dimethylentetraoxy-2-phenylindazol-2'-carbonsäurelacton (III.) (vgl. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1966; C. 1911. II. 544), das durch Chromsäure zu I. oxydiert wird. Durch HNO<sub>3</sub> wird Azoxyperonal in 2-Nitro-4,5,4',5'-dimethylentetraoxyazobenzol-2'-carbonsäure (IV.) übergeführt; dieser unsymmetrische Verlauf der Rk. läßt sich leicht erklären, wenn man den *Azoxyverbindungen* die unsymmetrische Formel  $\cdot\text{NO} : \text{N}\cdot$  (vergl. ANGELI, Gazz. chim. ital. 46. II. 67; C. 1916. II. 898) gibt. In dieser unsymmetrischen Formel entspricht, wenn man vom Azoxyveratrol als besonderem Beispiel ausgeht, der eine Kern etwa dem Nitroveratrol, während der andere nicht sehr verschieden von einem Kern des Azoxyveratrols sein kann. In Übereinstimmung hiermit gibt Azoxyveratrol beim Nitrieren in Eg., wie Veratrol selbst, nur ein Mononitroderivat; erst bei stärkerem Nitrieren erhält man Dinitroazoxyveratrol. Ebenso führt das Bromieren in Eg. nur zu einem Monobromazoxyveratrol, was dem entspricht, daß Nitroveratrol unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen wird. Die unsymmetrische Azoxyformel würde stereoisomere Formen verlangen; solche sind wahrscheinlich von REISSERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1364; C. 1909. I. 1701) erhalten worden.



Experimentelles. 4,5,4',5'-Dimethylentetraoxyazobenzol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_3 : \text{N} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_3 : \text{O}_2 : \text{CH}_2$ , aus 1 g Nitromethylenedioxybenzol in 50 ccm A., 2 g KOH in 8 ccm W. beim Kochen mit 4 g Zinkstaub in 5 Min., goldene Tafeln aus Essigester, F. 236—237°, ll. in Nitrobenzol, zl. in h. Aceton, Bzl., sonst wl.; HNO<sub>3</sub> erzeugt 2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-dimethylentetraoxyazobenzol, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 305° (Zers.). — Azoxyveratrol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2 = (\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO} : \text{N}$ .

$C_6H_3(CH_2O)_2$ , aus 15 g 4-Nitroveratrol bei  $\frac{1}{2}$ -stünd. Kochen mit Natriummethylat (10 g Na, 100 g Methylalkohol), gelbe Nadeln aus Aceton, F. 155—156°, wl. in A., zl. in Eg., Chlf., ll. in Bzl.; beim Erhitzen mit Eisenfeile destilliert *Azoveratrol*, F. 186°. — *6-Bromazoxyveratrol*,  $C_{16}H_{17}O_5N_2Br = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NO : N \cdot C_6H_2Br (OCH_3)_2$ , aus 3 g Azoxyveratrol in 50 ccm Eg. und 1,6 g Brom in 20 ccm Eg. unter Kühlung mit Eis in 10 Min., hellgelbe Nadeln aus Essigester, F. 165°, wl. in A., ll. in Aceton, Bzl.; ein Dibromderivat konnte nicht erhalten werden. — *6-Nitroazoxyveratrol*,  $C_{16}H_{17}O_7N_2 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NO : N \cdot C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2$ , aus 2,4 g Azoxyveratrol in 60 ccm Eg. und 12 ccm  $HNO_3$  (D. 1,42) in 30 ccm Eg., hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 185°; anfangs scheiden sich orange Nadeln ab. — *6,6'-Dinitroazoxyveratrol*,  $C_{16}H_{16}O_9N_4 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot NO : N \cdot C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2$ , aus Azoxyveratrol oder seinem Mononitroderivat und 4 Tln.  $HNO_3$  (D. 1,42) in 5 Min., orange Blättchen aus Nitrobenzol, F. 287°, swl.; aus der Lsg. in 3 Tln.  $H_2SO_4$  fällt W. nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. *2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-tetramethoxyazobenzol*, rote Nadeln aus Nitrobenzol.

*Azoxyperonal*,  $C_{16}H_{10}O_7N_2$  (II.), aus 5 g 6-Nitro-3,4-methylendioxymandelsäure in 10 ccm h., gesättigtem wss.  $Na_2CO_3$  und 3 ccm 40%ig. NaOH bei vorsichtigem Erhitzen oder aus 10 g Nitropiperonal beim Kochen mit Natriummethylat, goldene Nadeln aus Pyridin, wl. in organischen Fll. — *Diphenylhydrazon*,  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ , aus den Komponenten in k. Eg. in 12 Stdn., rote Nadeln aus Ä. + PAe., F. 203 bis 204°, ll. in vielen Fll. — *3-Oxy-5,6,4',5'-dimethylentetraoxy-2-phenylindazol-2'-carbonsäurelacton*,  $C_{16}H_9O_6N_2$  (III.), aus Azoxyperonal bei 215° oder beim Kochen mit Nitrobenzol oder Eg., farblose Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 350°, swl.; l. in sd. alkoh. KOH;  $CrO_3$  in Eg. oxydiert zu *4,5,4',5'-Dimethylentetraoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure* (I.), die auch beim Ansäuern der alkal. Mutterlauge des Azoxyperonals erhalten wird. — *2-Nitro-4,5,4',5'-dimethylentetraoxyazobenzol-2'-carbonsäure*,  $C_{15}H_9O_9N_2$  (IV.), aus 1 g Azoxyperonal und 4 g  $HNO_3$  (D. 1,42) in 10 Min., gelbbraune Nadeln aus Nitrobenzol, zers. sich oberhalb 330°, nach dem Dunkelwerden bei 320°, äußerst wl. in den meisten Fll.; aus der h. Lsg. in NaOH scheidet sich beim Ansäuern zuerst *2-Nitro-4,5,4',5'-dimethylentetraoxyazobenzol-2'-carbonsäure*, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 270°, gibt beim Nitrieren *2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-dimethylentetraoxyazobenzol*, und dann ein farblos krystallisierender Stoff ab, der nicht weiter untersucht werden konnte. — *Nitropiperonaldimethylacetal*,  $C_{10}H_{11}O_6N = CH_2 : O : C_6H_2(NO_2) \cdot CH(OCH_3)_2$ , aus 15 g Nitropiperonal in 200 ccm sd. Methylalkohol bei Zusatz von 5 Tropfen  $HNO_3$ , fast farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 69°, zl. in organischen Fll. außer PAe.; konnte nicht in die Azoxyverb. verwandelt werden, da die Methylendioxygruppe hydrolysiert wird. — *Azoxyveratrumaldehyd*,  $C_{18}H_{18}O_7N_2 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_2(CHO) \cdot NO : N \cdot C_6H_2(CHO)(OCH_3)_2$ , aus 6-Nitro-3,4-dimethoxymandelsäure in h.  $Na_2CO_3$  beim Erhitzen mit NaOH, hellgelbe Nadeln aus Amylalkohol, F. 185°; gibt beim Kochen mit Nitrobenzol ein Indazolderivat, farblose Nadeln aus Eg., F. 257°. (Journ. Chem. Soc. London 111. 109 bis 121. Februar. [30/1.] Sydney. Liverpool. Univv.) FRANZ.

J. Tröger und J. Piotrowski, *Über Säureadditionsprodukte von Azobenzol-p-hydrazonen*. (Vergl. S. 99.) Es sollte experimentell ermittelt werden, ob die von J. TRÖGER und J. PUTTKAMMER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 450; C. 1909. I. 358) beim 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazon beobachtete Salzbildung bei allen in dieser Hinsicht zu prüfenden Hydrazonen auftritt, und ob diese Salze eine analoge Zus. besitzen. Ferner sollte festgestellt werden, ob auch Aldehyde, bezw. Ketone der Fettreihe zur Hydrazonbildung befähigt sind, und ob auch solche Hydrazone Salze zu bilden vermögen. — Kondensiert man aliphatische Aldehyde oder Ketone mit der Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure, so sind die entstehenden Hydrazonsalze meist

relativ ll., und es ist daher ihre Trennung von nicht in Rk. getretenem Aldehyd, bezw. Keton und nicht zur Umsetzung gelangter Hydrazinsulfosäure bisweilen kaum durchführbar. Bei den aliphatischen Verbb. erfolgt die Kondensation bedeutend leichter, als bei den aromatischen Verbb., so daß oft ein Erwärmen von einigen Minuten im ersteren Falle genügt. Bei zu langem u. zu starkem Erhitzen pflegen harzige und schmierige Nebenprodd. aufzutreten; Kondensationen mit Glucose ließen in solchen Fällen deutliche Zeichen von Verkohlungen erkennen. Auch die Freimachung der aliphatischen Hydrazone aus ihren Salzen schließt weiteren Materialverlust in sich, da diese Hydrazone in wss. Ammoniak zl. sind. Studiert wurden in ihrem Verhalten gegenüber Azobenzol-*p*-hydrazinsulfosäure von aliphatischen Verbb.: Aceton, Acetylaceton, Acetessigester, Chloracetaldehyd und Glucose.

Experimenteller Teil. Darst. und Reinigung der *Azobenzol-p*-hydrazinsulfosäure erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von TRÖGER und FRANKE, mit dem Unterschied, daß zur Reinigung nicht das Ammonium-, sondern das K-Salz benutzt wurde. — Die Reindarstellung des *Benzalazobenzol-p*-hydrazonsulfats,  $C_{19}H_{16}N_4 \cdot H_2SO_4$ , welche TRÖGER, BERLIN und FRANKE nicht gelungen war, läßt sich leicht bewirken, wenn man das rohe Salz mit schwefelsäurehaltigem Eg. auswäscht und aus der gleichen Fl. umkrystallisiert. Ultramarinblaue Nadelchen. Analoge Arbeitsweise führte auch bei den anderen Salzen zu reinen Prodd. —  $C_{19}H_{16}N_4 \cdot HCl$ , auch direkt durch Erwärmen der Hydrazinsulfosäure mit Benzaldehyd und HCl-haltigem Eg. erhältlich; schwarzviolettes Pulver, ll. in HCl-haltigem Eg. —  $C_{19}H_{16}N_4 \cdot HJ$ , schwarzviolettes, amorphes Pulver. — *p*-Tolylalazobenzol-*p*-hydrazonsulfat,  $C_{23}H_{18}N_4 \cdot H_2SO_4$ , kleine, violette Nadeln. —  $C_{20}H_{18}N_4 \cdot HCl$ , kleine, dunkelviolette Nadeln. —  $C_{30}H_{18}N_4 \cdot HBr$ , dunkelviolettes, amorphes Pulver. — *p*-Isopropylbenzalazobenzol-*p*-hydrazonsulfat,  $C_{22}H_{22}N_4 \cdot H_2SO_4$ , ultramarinblaue Nadeln. —  $C_{22}H_{22}N_4 \cdot HCl$ , blauschwarzes, mikrokristallinisches, nach dem Trocknen bei 105° kohlschwarz erscheinendes Pulver. — *Cinnamalazobenzol-p*-hydrazonsulfat,  $C_{21}H_{18}N_4 \cdot H_2SO_4$ , prachtvolle, cantharidengrüne, prismatische Nadeln. —  $C_{21}H_{18}N_4 \cdot HCl$ , lockeres, kohlschwarzes, mikrokristallinisches Pulver. —  $C_{21}H_{18}N_4 \cdot HBr$ , schieferschwarzes, mikrokristallinisches Pulver.

*o*-Chlorbenzalazobenzol-*p*-hydrason,  $C_{19}H_{15}N_4Cl = C_6H_5N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : CH \cdot C_6H_4Cl$ , aus dem folgenden Sulfat und  $NH_3$ , braunrote, derbe, sternförmige Krystalle aus 3 Tln. Lg. und 1 Tl. Bzl., F. 150,5°, gibt beim Zerreiben ein ziegelrotes Pulver. —  $C_{19}H_{15}N_4Cl \cdot H_2SO_4$ , aus Azobenzol-*p*-hydrazinsulfosäure und *o*-Chlorbenzaldehyd in Ggw. von Eg. bei 100°, schmutzig violettes, amorphes Pulver, ll. in Eg. —  $C_{19}H_{15}N_4Cl \cdot HCl$ , braunviolettes, amorphes Pulver. —  $C_{19}H_{15}N_4Cl \cdot HBr$ , braunschwarzes, mikrokristallinisches Pulver. — *p*-Chlorbenzalazobenzol-*p*-hydrason,  $C_{19}H_{15}N_4Cl$ , goldgelbe, glänzende Blättchen aus 2 Tln. Lg. und 1 Tl. Bzl., F. 177°. —  $C_{19}H_{15}N_4Cl \cdot H_2SO_4$ , ultramarinblaue Kryställchen. — *o*-Nitrobenzalazobenzol-*p*-hydrason,  $C_{19}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , rotbraune Nadeln aus wenig Bzl., F. 194°, braunschwarze, kleine Nadelchen aus viel Bzl., F. 196°. —  $C_{19}H_{15}O_2N_5 \cdot H_2SO_4$ , ultramarinblaue, filzige Nadeln aus schwefelsäurehaltigem Eg. —  $C_{19}H_{15}O_2N_5 \cdot HCl$ , grauviolette Nadelchen. —  $C_{19}H_{15}O_2N_5 \cdot HJ$ , braunschwarze Nadeln. — *p*-Nitrobenzalazobenzol-*p*-hydrazonsulfat,  $C_{19}H_{15}O_2N_5 \cdot H_2SO_4$ , stahlblaue, filzige Nadeln aus schwefelsäurehaltigem Eg. — *m*-Nitrobenzalazobenzol-*p*-hydrazonsulfat,  $C_{19}H_{15}O_2N_5 \cdot H_2SO_4$ , stahlblaue Nadeln. — *o*-Oxybenzalazobenzol-*p*-hydrazonsulfat,  $C_{19}H_{16}ON_4 \cdot H_2SO_4$ , stahlblaue, feine Nadeln. —  $C_{19}H_{15}ON_4 \cdot HCl$ , moosgrüne, feine Nadelchen. —  $C_{19}H_{16}ON_4 \cdot HJ$ , olivgrünes, mikrokristallinisches Pulver. — *p*-Methoxybenzalazobenzol-*p*-hydrazonsulfat,  $C_{20}H_{18}ON_4 \cdot H_2SO_4$ , stahlblaue Nadelchen. —  $C_{20}H_{18}ON_4 \cdot HCl$ , blauschwarze Nadeln.

*Purfuralazobenzol-p*-hydrazonsulfat,  $C_{17}H_{14}ON_4 \cdot H_2SO_4$ , kleine, stahlblaue Nadel-

chen. —  $C_{17}H_{14}ON_4 \cdot HCl$ , schwarzvioletes, amorphes Pulver. —  $C_{17}H_{14}ON_4 \cdot HBr$ , schwarzvioletes, amorphes Pulver. — *Acetylidenazobenzol-p-hydrizon*,  $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ , aus dem Sulfat und  $NH_3$ , gitterartig gruppierte, dunkelbraune Nadeln aus stark verd. A., F. 111,5° nach vorherigem Sintern. —  $C_{15}H_{16}N_4 \cdot H_2SO_4$ , durch 15 Min. langes Erwärmen molekularer Mengen der Hydrazinsulfosäure und Aceton in Ggw. von A. und einem Tropfen  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade, blauvioletes Krystallpulver. — *Acetylacetylidenazobenzol-p-hydrizon*,  $C_{29}H_{28}N_8 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ , aus dem Sulfat und  $NH_3$ , orangefarbene Blättchen aus 80%ig. A., F. 87°. —  $C_{29}H_{28}N_8 \cdot 2H_2SO_4$ , durch 15 Min. langes Erwärmen von 1 Mol. Acetylaceton mit 2 Mol. Hydrazinsulfosäure in Ggw. von Eg. und einem Tropfen  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade, violettbraunes, aus kleinen, kompakten Krystallen bestehendes Pulver, ll. in Eg. — *Azobenzol-p-hydrizon vom Acetessigester*,  $C_{13}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , aus der Hydrazinsulfosäure und Acetessigester in Ggw. von alkoh. HCl und Zers. des entstandenen Gemisches von Chlorhydrat und Sulfat mit  $NH_3$ , sternförmig gruppierte, rotbraune Nadeln aus Bzl., die am Licht schwach gebräunt werden, F. 127°. —  $C_{18}H_{20}O_2N_4 \cdot HCl$ , violettes, krystallinisches Pulver. — *Monochloracetalazobenzol-p-hydrizonsulfat*,  $C_{14}H_{15}N_4Cl \cdot H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2Cl \cdot H_2SO_4$ , durch 15 Min. langes Erwärmen von Chloracetaldehyd und Hydrazinsulfosäure in Ggw. von A. und einem Tropfen  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade, schwarzes, amorphes, grünlich schimmerndes Pulver. Die Darst. des freien Hydrazons gelang nicht. — Chlorhydrat des *Azobenzol-p-hydrizons von der d-Glucose*,  $C_{18}H_{32}O_6N_4 \cdot HCl = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH(CHOH)_4 \cdot CH_2OH \cdot HCl$ , durch 15 Min. langes Erwärmen der Hydrazinsulfosäure mit 100%ig. d-Glucose in Ggw. von alkoh. HCl auf dem Wasserbade, stahlblaue, prismatische Krystalle. Die Darst. eines analysereinen Sulfats und Bromhydrats, sowie des freien Hydrazons gelang nicht. (Arch. der Pharm. 255. 233—40. 11/6.; 241—61. 19/7. [24/2.] Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochsch.) DÜSTERB.

C. N. Riiber und E. Berner, *Die Spaltung der Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 122° in ihre optisch-aktiven Komponenten*. (Vgl. RIIBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 823; C. 1915. I. 1373.) Die Vff. haben die bei 122° schm. *Phenylglycerinsäure* in ihre aktiven Komponenten gespalten, die den Schmelzpunkt 95° zeigen. Bereits PLÖCHL und MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1608; C. 97. II. 350) wollen diese Spaltung ausgeführt haben, nach ihren Angaben soll die aktive S. bei 167° schm. Die Mitteilungen PLÖCHLS u. MAYERS beruhen auf einem Irrtum; wahrscheinlich haben sie infolge Umlagerung der labilen S. die unreinen Komponenten der S. vom F. 141° in Händen gehabt. — Läßt man eine Lsg. von racemischer Phenylglycerinsäure und Strychnin in absol. A. 12 Stdn. stehen, so scheidet sich das Strychninsalz der d-Säure aus, während das Strychninsalz der l-Säure gelöst bleibt. Aus den Salzen erhält man durch Zerlegen mit 2-n.-Schwefelsäure die freien aktiven Säuren. — *Racemische Phenylglycerinsäure vom F. 122°*. Krystallisiert in der monoklin-sphenoidischen Klasse. 100 g Ä. lösen bei 20° 2,78 g. Eine wss. Lsg. mit 3% racemischer Säure zeigt  $D_{20}^{30}$  vac. 1,00844. Besitzt eine größere Verbrennungswärme als die Phenylglycerinsäure vom F. 141°, und zwar beträgt der Unterschied etwa 9 Kilogramm-Kalorien pro Gramm-Molekül. — *d-Phenylglycerinsäure*. Krystallisiert in der monoklin-sphenoidischen Klasse, F. 95°.  $[\alpha]_D^{20} = 26,11^\circ$  (p = 3,276; in W.);  $[\alpha]_C^{20} = 20,19^\circ$ ;  $[\alpha]_E^{20} = 34,48^\circ$ . Das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temp. zu und mit steigender Verdünnung ab.  $[\alpha]_D^{20} = 21,15^\circ$  (in 97%ig. A.; p = 6,02);  $[\alpha]_D^{20} = 27,49^\circ$  (in Aceton; p = 7,64). 100 g Ä. lösen bei 20° 9,02 g Säure. Eine wss. Lsg. mit 3% d-Säure zeigt  $D_{20}^{30}$  vac. 1,00846. — *l-Phenylglycerinsäure*. Krystallfäden; F. 97—98°. Höchstes be-

obachtetes Drehungsvermögen  $-25,6^\circ$ . Ist nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 893—97. 14/7. [18/4.] Drontheim. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

P. E. Verkade, *Über komplexe organische Manganverbindungen*. II. (I. s. Chemisch Weekblad 14. 34; C. 1917. I. 849.) In der I. Mitteilung zeigte Vf., daß SS. mit der Gruppe  $\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$  mit einer Suspension von *Manganoxxydhydrat* eine Braunfärbung geben, die beim Erhitzen verschwindet unter B. von  $\text{CO}_2$ , Aldehyd, bezw. Keton. *Aromatische Säuren* mit OH-Gruppen im Benzolkern vermögen ebenfalls die Mn-Suspension mit verschiedenen Farben zu lösen (s. Tabelle). Die Färbung verschwindet aber nicht beim Erhitzen; ebensowenig findet eine  $\text{CO}_2$ -Entw. statt.

	Mn-Rk.	Fe-Rk.
I. <i>Salicylsäure</i> . . . . .	dunkelbraun	violett
<i>o-Kresotinsäure</i> . . . . .	braun	„
<i>o-Oxymesitylsäure</i> . . . . .	hellgelb	blau
<i>Guajacolcarbonsäure</i> . . . . .	orangebraun	„
<i>Opiansäure</i> . . . . .	—	—
<i>2,4-Dioxybenzoesäure</i> . . . . .	dunkelbraun	violett
<i>Orsellinsäure</i> . . . . .	braunrosa	„
<i>Gentisinsäure</i> . . . . .	rotbraun	tiefblau
<i>2,6-Dioxybenzoesäure</i> . . . . .	grünbraun	violettblau
<i>2-Oxyisophthalsäure</i> . . . . .	dunkelbraun	rot
II. <i>3-Oxybenzoesäure</i> . . . . .	braungelb	— <sup>1)</sup>
<i>3-Äthoxybenzoesäure</i> . . . . .	—	—
<i>4-Oxybenzoesäure</i> . . . . .	hellgelb	gelbbraun
<i>Anissäure</i> . . . . .	—	—
<i>Vanillinsäure</i> . . . . .	orangebraun	rotbraun
<i>Piperonylsäure</i> . . . . .	—	—
III. <i>o-Hydrocumarsäure</i> . . . . .	hellgelb	bläulich
<i>p-Methoxyzimsäure</i> . . . . .	—	—
<i>Homopiperonylsäure</i> . . . . .	—	—
<i>Tyrosin</i> . . . . .	hellrotbraun	rotbraun (in der Wärme)

<sup>1)</sup> Vf. erhielt, entgegen den Angaben der Literatur, eine schwache gelbbraune Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ .

Aus den Ergebnissen folgt, daß für das Zustandekommen der Färbung mit Manganoxxydhydrat, in Analogie mit der  $\text{FeCl}_3$ -Rk., die Ggw. einer freien Hydroxylgruppe erforderlich ist. Aus der Analogie mit der Fe-Rk. folgert Vf., daß das Mn in der Lsg. sich im dreiwertigen Zustande befindet. Bei den Verb. der Gruppe I. (s. Tabelle) könnte das Mn komplex gebunden sein. Bei den SS. der Gruppen II. und III. kann dies nicht der Fall sein. Die Farbe, mit der die einzelnen SS. gel. werden, ist mehr oder weniger braun, so daß sich die Rk. zum Nachweis der einzelnen Oxysäuren nicht verwenden läßt. Salicylsäure, Gentisinsäure, die Resorcyllsäuren und Guajacolcarbonsäure lösen das Manganoxxydhydrat sehr leicht. Die anderen SS. besitzen geringeres Lösungsvermögen, so z. B. Kresotin- und o-Oxymesitylsäure. Auch die *Alkalisalze der aromatischen Oxysäuren* zeigen die Farbenrk. — Die bei ein- und mehrwertigen Phenolen erhaltenen Resultate zeigen, daß tatsächlich das Mn bei den aromatischen Oxyverb. an eine einzige Hydroxylgruppe gebunden ist. Einwertige Phenole, insofern sie in W. l. sind, sind befähigt, das Manganoxxydhydrat in Lsg. zu bringen (Phenol, Kresole, Xylenole, Guajacol, guajacolsulfosaures Kalium etc.). Analog verhalten sich die *m-Dioxyverb.* (Resorcin,

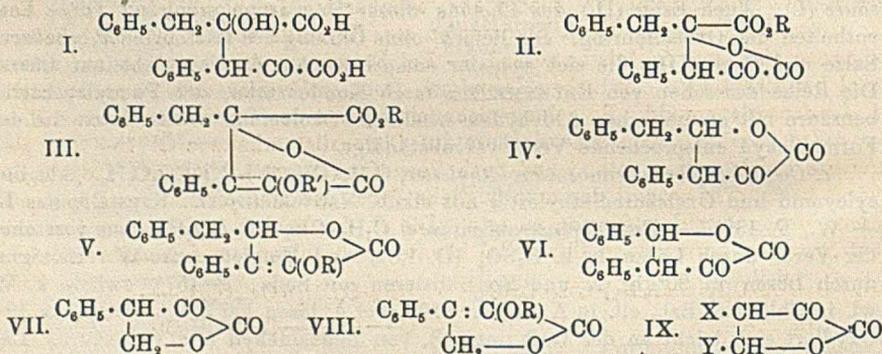
Orcin), ferner Phloroglucin etc. Die *p*-Dioxyverb. lösen die Mn-Suspension schnell unter gleichzeitiger Oxydation. Hydrochinon liefert z. B. Chinhydron; Tri- und Tetrachlorhydrochinon geben grüne Lsg., aus denen sich ein schwarzer Nd., wahrscheinlich substituiertes Chinhydron, ausscheidet. Die Oxydation verläuft nicht so glatt wie mit  $\text{FeCl}_2$ . Aus Unters. im Ultramikroskop und aus Dialysevers. folgt, daß das Mn in der Lsg. nicht in kolloidaler Form zugegen ist. (Chemisch Weekblad 14. 420—25. 5/5. [21/4.] Rotterdam. Lab. der Holländ. Handels-Hochschule.)  
SCHÖNFELD.

B. Hemmerlé, *Über die Phenylbrenztraubensäure* (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 758; C. 1916. II. 317). Vf. hat die Phenylbrenztraubensäure u. ihre Derivate von neuem untersucht. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die freie Phenylbrenztraubensäure nicht der ihr gewöhnlich zugeschriebenen Ketoformel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  entspricht, sondern Enolstruktur  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  besitzt. Die Ketoform existiert nur in den neutralen Salzen. Auch das von der Enolform abgeleitete Acetylderivat konnte dargestellt werden. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das entsprechende Acetylderivat der Phenylbrenztraubensäure dargestellt, um zu zeigen, daß auch diese S. in der Enolform  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  reagieren kann, obwohl diese Enolform noch nicht isoliert werden konnte. Durch Aldolkondensation der Phenylbrenztraubensäure entsteht die Diphenylbrenztraubensäure (I.). Auch Ester (II.) des Lactons dieser S. wurden erhalten.\* Diese Ester enthalten den Oxolactonring. Sie liefern, ohne Öffnung des Lactonringes, wiederum Salze und Ester (III.), die sich von der entsprechenden Enolform ableiten müssen. Die Reihe der schon von ERLÉNMEYER durch Kondensation der Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Aldehyden erhaltenen Oxolactone wurde durch die dem Formaldehyd entsprechende Verb. vervollständigt.

*$\alpha$ -Cyanphenylbrenztraubensäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus Benzylcyanid und Oxalsäureäthylester mit alkoh. Natriumäthylat. Krystalle aus Eg. + W., F. 130°. — *Benzylbrenztraubensäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus vorstehender Verb. durch Lösen in k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) und Eingießen in W. Reinigung durch Lösen in 90%ig. A. und Neutralisieren mit Soda, F. 157°, swl. in k. W., wl. in Chlf. und Bzl., sl. in A. und Ä. 100 cem Ä. lösen bei Zimmertemp. ca. 19 g. Oxydiert sich leicht an der Luft unter B. von Benzaldehyd und Oxalsäure. Läßt sich unter PAe. oder als Na-Salz unverändert aufbewahren. Reduziert FEHLINGSCHE Lsg. u. NESSLERSCHES Reagens. Die Natriumbisulfitverb. ist beständig gegen k. Salzsäure. Die freie krystallisierte S. ist die Enolform  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; die Salze entsprechen der Ketoform. Setzt man die S. aus ihren Salzen in Freiheit, so entsteht im ersten Moment die Ketoform. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 100°. — *Phenylbrenztraubensäuremethylester*, F. 75°, unl. in W., l. in A., Ä. und Bzl. Oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Verbindet sich mit Natriumbisulfit. — *Phenylbrenztraubensäureäthylester*, F. 45°. Sonstige Eigenschaften wie beim Methylester. — *Acetylphenylbrenztraubensäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OCO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus Phenylbrenztraubensäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus A. oder Ä., F. 168°. 1 g löst sich in ca. 20 cem A. oder in ca. 30 cem Ä. (*Acetylbenzylbrenztraubensäure*, B. analog, F. 125°.)

*Diphenylbrenztraubensäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6$  (I.). Aus Phenylbrenztraubensäuremethylester oder -äthylester mit starker Soda- oder besser Kaliumbicarbonatlsg., Verdünnen u. Kochen. Farblose Nadeln, F. 194° unter Zers., unl. in W., Chlf., Bzl., l. in A., Ä. und Aceton. Zers. sich beim Kochen mit W. in  $\text{CO}_2$  und  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton (IV.), F. 171°. — *Diphenylbrenztraubensäuredimethylester*. Aus Diphenylbrenztraubensäure in Methylalkohol durch Neutralisation mit methylalkoh. KOH und Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr auf 100°. Krystalle, F. 101°, sl. in A. u. Ä. — *Diphenylbrenztraubensäureäthylester*. Analog dargestellt. Krystalle, F. 102°.

sl. in A. und Ä. —  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäuremethylester,  $C_{16}H_{16}O_5$  (II., R =  $CH_3$ ). Aus Phenylbrenztraubensäuremethylester mit Natronlauge oder Kaliumbicarbonat. Krystalle aus A., F. 160°. —  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäureäthylester,  $C_{20}H_{18}O_5$  (II., R =  $C_2H_5$ ). Analog aus Phenylbrenztraubensäureäthylester. Beide Ester reagieren sauer und lassen sich bei Ggw. von Phenolphthalein titrieren. Bei der Verseifung liefern sie unter  $CO_2$ -Abspaltung  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton. —  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäuremethylester-enol-methyläther ( $\alpha$ -Oxomethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäuremethylester) (III., R und R' =  $CH_3$ ). Aus  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäuremethylester in Methylalkohol durch Neutralisation mit methylalkoh. KOH und Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100°. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 84°. —  $\alpha$ -Oxomethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäureäthylester (III., R =  $C_2H_5$ , R' =  $CH_3$ ). Analog dargestellt. F. 80°. Liefert beim Erhitzen mit Eg. + HCl  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton-enol-methyläther (V., R =  $CH_3$ ). —  $\alpha$ -Oxoäthyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäureäthylester (III., R und R' =  $C_2H_5$ ). Analog dargestellt. F. 54°. Liefert beim Erhitzen mit Eg. + HCl  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton-enol-äthyläther. —  $\alpha$ -Oxoäthyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäuremethylester (III., R =  $CH_3$ , R' =  $C_2H_5$ ). Analog dargestellt. Wurde nicht kristallisiert erhalten.



Für die freien Oxolactone nimmt Vf. die Ketoform IX. an, für deren Salze, Äther und Acidyl-derivate aber im Gegensatz zu ERLÉNMEYER (LIEBIGS Ann. 333. 163; C. 1904. II. 1388) die entsprechende Struktur von Enolderivaten. Das schon von ERLÉNMEYER (l. c.) beschriebene  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -phenylbutyrolacton (VI.) liefert beim Lösen in w. Sodaslg. und Fällen mit HCl in der Kälte  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -oxy- $\gamma$ -phenylbuttersäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$ . Hellgelbe Nadeln. F. bei schnellem Erhitzen unter 100°, bei langsamem Erhitzen Rückbildung des Oxolactons vom F. 210°, l. in Ä., l. in Sodaslg. Gibt mit  $FeCl_3$  erst beim Erhitzen unter Rückbildung des Oxolactons Grünfärbung. Geht beim Aufbewahren wieder in das Oxolacton über. —  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton (IV.) entsteht aus Phenylbrenztraubensäure mit verd. Salzsäure. Entsteht auch aus Phenylbrenztraubensäure und Phenylacetaldehyd. Bildet kein Semicarbazon. —  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolactonmethyläther (V., R =  $CH_3$ ), F. 103°, wl. in Ä. —  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolactonäthyläther (V., R =  $C_2H_5$ ). Aus dem K-Salz des Oxolactons und Äthyljodid. F. gegen 100°, wl. in Ä. —  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenylbutyrolacton (VII.). Aus dem Na-Salz der Phenylbrenztraubensäure u. verd. Formalin bei Ggw. von HCl. Krystalle aus A, F. 202°, wl. in k. A., swl. in Ä. und Bzl., l. in Kaliumbicarbonatlg. in der Hitze. Liefert bei mehrtägigem Stehen mit Semicarbazid unter Aufspaltung das Semicarbazon der  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -oxybuttersäure,  $C_{11}H_{13}O_4N_3$ .



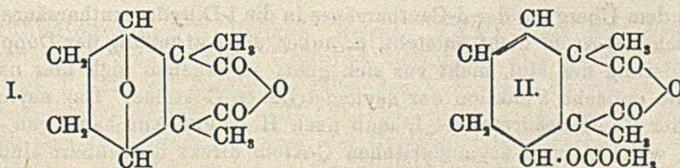
Zur Isolierung von 4-Brombenzophenon wird die Mutterlauge mit Essigsäure und HBr gekocht; dadurch wird 4-Brom-4'-äthoxybenzophenon in die Oxyverb. übergeführt und kann aus dem Gemisch durch KOH entfernt werden. — 4-Brom-4'-oxybenzophenon, Nadeln aus Bzl.; F. 191°. — 4-Brom-4'-äthoxybenzophenon,  $C_{15}H_{13}O_2Br$ ; die durch Diazotieren von Bromaminobenzophenon erhaltene Verb. war identisch mit dem durch Erhitzen von 11 g 4-Brombenzoylchlorid, 10 g Phenetol, 7 g  $AlCl_3$  und 50 ccm  $CS_2$  auf 60° bis zum Aufhören der HCl-Entw. erhaltenen Prod.; Krystalle aus A.; F. 132°. — 4-Brombenzophenon, Krystalle aus A.; F. 81,5°. (Chemisch Weekblad 14. 526—29. 9/6. Leiden. Organ. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

O. Fischer und E. König, *Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf 1,6-Dioxynaphthalin. Bildung von 6,6'-Dioxynaphthofluoran. (II.)* (I. Mitteilung siehe O. FISCHER, KÖNIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1076; C. 1914. I. 1756.) Neben dem früher beschriebenen 6,6'-Dioxynaphthofluoran wird beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1,6-Dioxynaphthalin auf 180—200° in geringer Menge die 1,6-Dioxynaphthoyl-o-benzoesäure,  $C_{18}H_{12}O_5$ , erhalten. Schwachgelbliche Nadeln u. Prismen aus 90%ig. Essigsäure; F. 220—221°; l. in Alkalien, auch in kohlen-sauren mit gelber Farbe; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. Beim Erwärmen der schwefel-sauren Lsg. entsteht etwas Dioxynaphthofluoran. Geht beim Erhitzen für sich teilweise in das Fluoran unter Abspaltung von Phthalsäureanhydrid über. Gibt beim Erhitzen mit 1,6-Dioxynaphthalin glatt das Dioxynaphthofluoran. Besitzt einen süßen, an Süßholz erinnernden Geschmack. — *Mononatriumsalz*. Gelbe Krystalle; zwl. — 1,6-Dimethoxy-naphthoyl-o-benzoesäuremethylester,  $C_{21}H_{18}O_5$ . Aus der S. in KOH mittels Dimethylsulfat. Schwachgelbliche Prismen aus A.; F. 141 bis 142°; unl. in k. Alkalien; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit rötlichgelber Farbe. — 1,6-Dimethoxy-naphthoyl-o-benzoesäure,  $C_{20}H_{16}O_5$ . Beim Erwärmen des Esters mit verd. NaOH. Fast farblose Prismen aus 90%ig. A.; färbt sich beim Erwärmen gelb und schm. bei ca. 214° zu einem roten Öl zusammen; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tiefrotgelber Farbe. — *Dichlor-1,6-dioxynaphthofluoran*,  $C_{28}H_{14}O_5Cl_2$ . Aus 6,6'-Dioxynaphthofluoran in Eg. mittels der berechneten, aus  $KMnO_4$  und HCl dargestellten Menge Chlor. Pyridinhaltige, farblose Nadeln aus Pyridin + Ä. + PAe.; verliert beim Trocknen im Xylolbade nach und nach das Pyridin; färbt sich beim Erhitzen bei ca. 280° unter Zers. grünlichblau; ll. in Aceton, Methylal, Chinolin; wl. in Ä., A., Bzl.; l. in verd. Alkalien mit grünlichblauer Farbe. — *Dibrom-1,6-dioxynaphthofluoran*,  $C_{28}H_{14}O_5Br_2$ . Aus 6,6'-Dioxynaphthofluoran in k. Eg. mittels Br in Eg. Das zunächst erhaltene, schwer l., scharlachrote bromwasserstoffsäure Oxoniumsalz geht beim Übergießen mit Eg. und Stehen an der Luft unter Abspaltung von HBr in fast farblose Sternchen oder gekreuzte Prismen über. Auch durch Waschen mit natriumacetathaltigem W. verliert das Oxoniumsalz allen HBr und gibt eine grau-violette M., die nach dem Übergießen mit A. ein grauweißes Pulver bildet. Beim Umkrystallisieren des Pulvers aus Chinolin unter Zusatz von Ä. und PAe. erhält man das Chinolinsalz der Dibromverb. in farblosen Sternchen oder Warzen, die das Chinolin beim Trocknen im Xylolbade oder durch Erwärmen der Lösung in Alkalien verlieren. Wl. in Ä., A., Aceton, Eg. u. Bzl., leichter l. in Pyridin und Chinolin; l. in wss. Alkalien mit grünlichblauer Farbe, in alkoh. Alkalien mit lauchgrüner. Die roten Oxoniumsalze mit HCl usw. werden durch feuchte Luft zers. — *Dijod-1,6-dioxynaphthofluoran*,  $C_{28}H_{14}O_5J_2$ . Aus Dioxynaphthofluoran und Jod in Eg. Scheidet sich aus Pyridin auf Zusatz von Ä. und PAe. in farblosen, pyridinhaltigen Nadeln aus; ll. in Pyridin, Chinolin, A., Ä., wl. in PAe. und Bzl.; verliert beim Erhitzen im Xylolbade nur schwer das Pyridin. — Gibt man zu dem Fluoran in Eg.  $HNO_3$  (D. 1,4), so scheidet sich das tiefrote, salpetersäure Oxoniumsalz des Fluorans aus. Durch Schütteln und kurzes Erwärmen auf 60—70° geht

der Nd., ohne sich zu lösen, in die hellroten Wärcchen eines *Dinitrodioxy-naphtho-fluorans*,  $C_{20}H_{14}O_9N_2$ , über. Gelbe Nadeln aus Pyridin + W.; l. in einer Spur Alkali mit violetter Farbe, in mehr Alkali mit grüner Farbe, die beim Stehen, schneller beim Erwärmen, in braungelb übergeht. — Aus den Mutterlaugen der Dinitroverb. werden durch W. rotbraune Flocken eines anderen Körpers gefällt, der sich in Alkalien mit schwach gelbgrüer Farbe löst. — *6,6'-Dimethoxy-naphtho-fluoran*. Aus dem Fluoran in KOH mittels Dimethylsulfats unter gelindem Erwärmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1011—15. 14/7. [11/6.]) SCHMIDT.

Adolf Joscht, *Über die Löslichkeit des Anthrachinons in den Gemengen einiger organischer Flüssigkeiten*. Vf. untersuchte die Löslichkeit von *Anthrachinon* in einigen binären, ternären, quaternären und quinternären Gemischen von *Hexan*,  $CCl_4$ , *Äthylacetat*, *Aceton*, *Bzl.* und *Chlf.* bei  $17,95^\circ$ . Folgende Gemenge wurden näher untersucht: *Aceton-CCl<sub>4</sub>*, *Aceton-Chlf.*,  $CCl_4$ -*Chlf.*, *Chlf.-Äthylacetat*, *Äthylacetat-CCl<sub>4</sub>*,  $CCl_4$ -*Bzl.*, *Chlf.-Bzl.*, *Aceton-Bzl.*, *Äthylacetat-Bzl.* Außerdem bestimmte Vf. die Löslichkeit von *Anthracen* in dem Gemische *Aceton-CCl<sub>4</sub>*. Die erhaltenen Zahlen (vgl. Tabellen und Kurven im polnischen Original) fand Vf. nicht immer mit der Mischungsregel vereinbar. Sie entfernen sich von ihr im positiven, sowie öfter im negativen Sinne. Alle *Chloroformgemische* zeigen eine negative Löslichkeit, worin sich *Chlf.* und  $CCl_4$  sichtlich unterscheiden. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten werden mit der Zunahme der Anzahl der Mischungskomponenten immer kleiner; man kann also die Löslichkeit in diesen Gemischen desto sicherer nach der einfachen Mischungsregel berechnen, aus je mehr Komponenten die Gemische bestehen. Positive Kurven fand Vf. bei dem *Aceton-CCl<sub>4</sub>*-Gemisch, und zwar mit analogem Verlauf, ob es sich um *Anthrachinon* oder *Anthracen* als Bodenkörper handelt. Die Gemische  $CCl_4$ -*Bzl.* und *Bzl.-Äthylacetat* stehen mit der Mischungsregel im Einklang. (Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie 1916. 8/6. 355—57. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

J. Gadamer, *Über das Isocantharidin*. 6. Mitteilung über *Cantharidin*. (Vergl. W. RUDOLPH, Arch. der Pharm. 254. 423; C. 1916. II. 923.) Von den vom Verfasser früher aufgestellten *Cantharidin*formeln hat RUDOLPH auf Grund seiner Untersuchungen der Formel I. den Vorzug gegeben. Diese Formel vermag aber erstens nicht ohne weiteres die Bildung von  $\alpha$ -*Hemellithylsäure* bei der pyrogenen Zersetzung des *cantharsauren* Ba zu erklären und zweitens die Eigenschaften des *Isocantharidins* und der *Isocantharidinsäure* nicht recht ver-

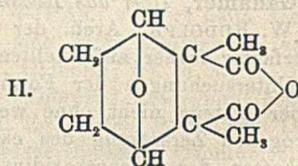
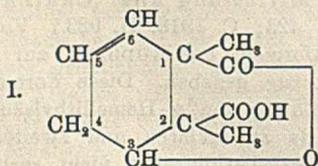


ständig zu machen. Eine nochmalige Bearbeitung des *Isocantharidins* ergab folgendes: Als Ausgangsmaterial diente eine *d-Cantharsäure* vom  $[\alpha]_D = +87,5-90^\circ$ . Nach dreistündigem Erhitzen mit *Acetylchlorid* im Rohr auf  $135^\circ$  zeigte sich Innendruck, und es ergab sich eine Ausbeute an *Isocantharidin* von 120%. Das Prod. entsprach in allen Eigenschaften durchaus den für *Isocantharidin* angegebenen, nur der F. lag etwas höher, nämlich bei  $84-85^\circ$  nach vorherigem ( $80,5^\circ$ ) Sintern; das  $[\alpha]_D$  betrug  $-100$  bis  $101,25^\circ$  (in *Aceton*  $c = 2$ ). In *Aceton* ist dieses *Isocantharidin* sll.; diese Lsg. ist gegen  $KMnO_4$  beständig, während eine durch Verreiben

hergestellte sodaalkal. Lsg. gegen  $\text{KMnO}_4$  ganz unbeständig ist. Die weitere Unters. dieses Isocantharidins lehrte dann, daß dasselbe eine Acetylgruppe enthält u. in Wahrheit *Acetylhydratocantharsäureanhydrid* (II.) ist, welche durch Wasseraufnahme leicht in die zweibasische *Acetylhydratocantharsäure* übergeht und aus letzterer durch Wasserabspaltung regeneriert wird. Isocantharidin u. Isocantharidinsäure existieren also nicht. Das von ANDERLINI und GHIRA beschriebene Basalz des Isocantharidins,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Ba}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , besitzt in Wirklichkeit die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ba}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Verseifung des Isocantharidins (in Wahrheit Acetylhydratocantharsäureanhydrid) hatte DANCKWORTT (Arch. der Pharm. 252. 680; C. 1915. I. 203) gefunden, daß die zurückgebildete Cantharsäure nur ein  $[\alpha]_D$  von  $+60,7$ — $60,8^\circ$  zeigte, während eine S. mit dem  $[\alpha]_D$   $+87,5^\circ$ , dem  $[\alpha]_D$  der Ausgangssäure, zu erwarten war. Eine Nachprüfung der Verss. DANCKWORTTs ergab, daß die Herabminderung der Rechtsdrehung auf einen Gehalt der zurückgebildeten d-Cantharsäure an unverseiftem Acetylhydratocantharsäureanhydrid und dessen Hydrat zurückzuführen ist. (Arch. der Pharm. 255. 277—90. 19/7. [2/5.] Breslau. Pharm. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Über Reduktionsprodukte aus Cantharsäure und Hydrobromcantharsäure*. 7. Mitteilung über Cantharidin. (Vgl. vorst. Ref.) Während es DANCKWORTT nicht gelungen war, die d-Cantharsäure durch Behandeln mit Metallen und SS. oder mit Na-Amalgam in saurer und alkal. Lsg. zu reduzieren, verläuft die Reduktion ganz leicht, wenn man die mit Soda neutralisierte Lsg. der Cantharsäure nach dem von MANNICH modifizierten PAAL-SKITASchen Verf. in Ggw. von Palladiumkohle mit H schüttelt. d-Cantharsäure lieferte hierbei nur eine *l-Dihydrocantharsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , F.  $267^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -52,5^\circ$  (in absol. A., c = 2). Das gleiche Prod. wurde erhalten, als auf 1 Äquivalent d-Cantharsäure 2 Äquivalente KOH zur Anwendung kamen. Damit ist ein weiterer Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Formel I. der Cantharsäure und die Formel II. des Cantharidins erbracht.



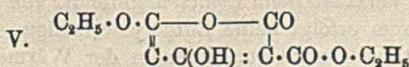
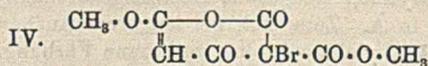
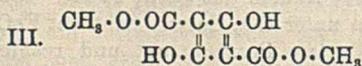
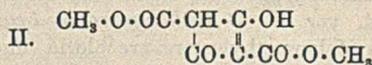
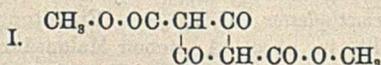
Da bei dem Übergang der d-Cantharsäure in die *l*-Dihydrocantharsäure ein neues asymmetrisches C-Atom nicht entsteht, u. außer der Aufhebung der Doppelbindung eine Veränderung des Mol. nicht vor sich geht, so ergeben sich hier nähere Einblicke in die optische Funktion der asymmetrischen C-Atome. Das asymmetrische System 1 der Cantharsäureformel I. muß nach H. RUPES Anschauungen — Doppelbindungen, welche einem asymmetrischen C-Atom direkt benachbart sind, erhöhen dessen optische Funktion außerordentlich, während sie, in weiterer Entfernung stehend, keinen oder sogar eher einen abschwächenden Einfluß ausüben — rechtsdrehend sein. Da nun dieses sicher die entgegengesetzte optische Funktion wie System 2 haben muß — denn die Carboxylgruppen stehen in *cis*-Stellung —, muß System 2 notgedrungen linksdrehend sein. Ob dann das dritte asymmetrische System, der Träger der Alkoholgruppe, rechts- oder linksdrehend ist, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden, wahrscheinlich aber dreht es nach links. Schon aus genetischen Gründen ist es nach Ansicht des Vfs. zweckmäßig, in ähnlicher Weise, wie es in der Zuckergruppe nach dem Vorgange von E. FISCHER üblich ist, die

Nomenklatur in dem Sinne abzuändern, daß einem Typ angehörige Verbb. ohne Rücksicht auf das tatsächliche Drehungsvermögen mit demselben Vorzeichen versehen werden. Es würde danach die bisher als *d-Cantharsäure* bezeichnete Verb. in Zukunft als *l-Cantharsäure* zu führen sein.

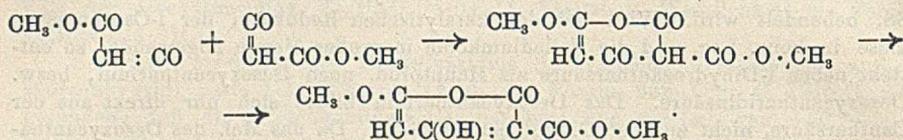
Dieselbe *l*-Dihydrocantharsäure entsteht, allerdings neben einer Anzahl anderer, noch nicht näher untersuchter Verbb., wenn *l*-Hydrobromcantharsäure mit Zn und SS. behandelt wird. Wird bei der katalytischen Reduktion der *l*-Cantharsäure diese in konz. Lsg. und die Palladiumkohle in großer Menge angewandt, so entsteht neben *l*-Dihydrocantharsäure als Hauptprod. noch Desoxycantharidin, bezw. Desoxycantharidinsäure. Das Desoxycantharidin bildet sich nur direkt aus der Cantharsäure, nicht aus der Dihydrocantharsäure. Da das Mol. des Desoxycantharidins symmetrisch gebaut ist, so ist natürlich auch das Prod. aus aktivem Ausgangsmaterial optisch inaktiv.

**Experimenteller Teil.** Ein stark wirksamer Katalysator wurde nach MANNICH erhalten, als KAHLBAUMSche Knochenkohle mit HCl ausgewaschen und frisch ausgeglüht mit so viel Palladiumchlorürlsg. übergossen und unter Schütteln mit H behandelt wurde, daß die Kohle etwa 2% Pd enthielt. Ein aus KAHLBAUMScher Blutkohle in derselben Weise bereitetes Präparat war dagegen völlig wirkungslos. Im Anschluß hieran beschreibt Vf. eine kleine Abänderung der sog. Paalschen Ente. — *r*-Dihydrocantharsäure,  $C_{10}H_{14}O_4 + \frac{1}{4}H_2O$ , erhalten aus *r*-Cantharsäure nach PAAL-SKITA mit Palladiumhydrosol, F. 264,5—265°, wird erst bei 130—140° wasserfrei, ist in W. schwerer l., als die opt.-akt. Säure. Verss. zur Zerlegung der racemischen Säure mit Hilfe des Brucinsalzes führten nicht völlig zum Ziele. Das schwerer l. l-Salz,  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot C_{23}H_{28}O_4N_2 + 5H_2O$ , lieferte eine S. vom  $[\alpha]_D = -33-35^\circ$ . — Die Reduktion der *l*-Hydrobromcantharsäure durch Zinkstaub und Säure ergab bisher mit Sicherheit folgende Prodd.: 1. *l*-Dihydrocantharsäure, 2. eine gut krystallisierende S.,  $[\alpha]_D = -86,25^\circ$ , 3. eine in W. und Ä. sl., nur schwierig krystallisierende S., 4. ein in Ä. und W. wl. Körper vom F. oberhalb 275°. — Das frisch mit Wasserdampf destillierte und mit Ä. ausgeschüttelte Desoxycantharidin sintert bereits bei 147°; bei 159—160° steigen unter teilweisem Schmelzen Blasen auf, und bei 163—164° ist die Substanz unter Hochsteigen klar geschmolzen. Nach mehrwöchentlichem Liegen an der Luft trat deutliche Sinterung erst bei 158° ein; bei 161,5—162,5° teilweises Schmelzen und Hochschnellen, bei 165° klares Schmelzen. Wurde nach dem Erkalten nach mehreren Stunden von neuem erhitzt, so blieb ein Teil über 270° noch fest. (Arch. der Pharm. 255. 290 bis 302. 19/7. [2/5.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**H. Standinger und H. Becker, Ketene. XXVI. Über Ketenmonocarbonester.** (25. Mitteilung s.: STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 40; C. 1914. I. 775; vgl. ferner die folgenden Referate.) Es war zu erwarten, daß der Ketenmonocarbonester,  $CO : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , nicht isoliert werden kann; dagegen sollte sich sein Polymerisationsprod., der Cyclobutandiondicarbonsäureester (I), gewinnen lassen, der sich zu einem Cyclobutenolonderivat (II), bezw. dem Cyclo-



butadiendioldicarbon säureester (III.) umlagern könnte. Aus Brommalonestersäurechlorid und Zn in Ä. kann aber nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode für Ketene weder das monomolekulare Ketene, noch das Polymere erhalten werden. Bei der Einw. von Chinolin auf die Malonestersäurechloride nach dem WEDEKIND'schen Verf. entstehen dimolekulare Ketenderivate, die sich aber als Pyrononverb. erweisen:



Das Prod. ist ein Analogon der Dehydracetsäure und der Dehydrobenzoylessigsäure, deren B. ganz analog auf Polymerisation von Acetylketen, bzw. Benzoylketen beruht. Das neue Pyrononderivat zeigt in manchen Punkten mit der Dehydracetsäure übereinstimmendes Verhalten. Nur ist der Ring infolge des Ersatzes der Methylgruppe durch Methoxyl unbeständiger. Durch  $\text{NH}_3$  und Anilin wird das Pyrononderivat sehr leicht aufgespalten. Mit Brom gibt das Pyrononderivat eine Monobromverb. (IV.), die neutral ist u. nicht weiter mit Brom reagiert. Gegen W. ist das Pyrononderivat unbeständiger, als die Dehydracetsäure; es zerfällt leicht in Malonsäure, Essigsäure, Kohlensäure und auffallenderweise Malonester und nicht Malonestersäure; wahrscheinlich entsteht auch etwas Acetessigester. — Bei der B. der Dehydracetsäure muß das Acetylketen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CO}$ , als Zwischenprod. angenommen werden. Verss., dieses Ketene durch Überleiten von Acetessigesterdämpfen im Vakuum über eine glühende Platinspirale u. durch rasches Abkühlen der Zersetzungsprod. auf  $-180^\circ$  darzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Aus Malonester sollte analog beim Erhitzen obiges Pyrononderivat erhalten werden. Dies ist jedoch nicht möglich, da Malonester viel beständiger als Acetessigester ist und weniger leicht A. abspaltet. Andererseits ist das entstehende Pyrononderivat beim Erhitzen empfindlicher u. zersetzt sich unter Kohlensuboxydbildung, so daß die Zers. des Malonesters auch nicht bei höheren Temp. durchgeführt werden kann. Für die Gewinnung von Ketenen haben sich vielfach Säurechloride als geeignetes Ausgangsmaterial erwiesen; so gibt auch das Malonmethylstersäurechlorid bei höherem Erhitzen das obige Pyrononderivat.

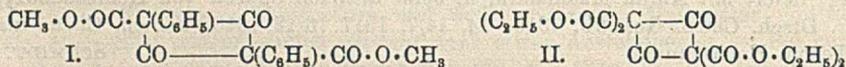
*Malonmethylstersäurechlorid*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$ . Aus malonmethylstersäurem Kalium u. Thionylchlorid in absol. Ä. Fl.; Kp.<sub>12</sub> 57—59°. — *Malonmethylstersäureanilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Aus dem Chlorid und Anilin. Nadeln aus Ä. und PAe.; F. 42—43°. — *Brommalonmethylstersäurechlorid*,  $\text{COCl} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Aus dem Chlorid und Br in  $\text{CS}_2$ . Kp.<sub>10</sub> 90—91°. — *Brommalonmethylstersäureanilid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NBr}$ . Kristalle aus Methylalkohol, F. 113—114°. — *Polymeres des Ketencarbonesters*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ . Bei der Einw. von Zinkspänen auf Brommalonestersäurechlorid in sd. Ä. in einer Kohlensäureatmosphäre. Nadeln aus Bzl., F. 179—180°; 1. in Sodalsg. ohne Veränderung. Gibt beim Kochen mit Anilin Malonanilid. Mit  $\text{FeCl}_3$  entsteht eine braunrote Färbung. Nach der Titration liegt ein trimolekulares Polymerisationsprod. vor. — *3-Methoxy-pyronon-1-carbonsäuremethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$  (s. Einleitung). Aus Malonmethylstersäurechlorid und Chinolin in absol. Ä. neben Malonsäuremethylester und etwas Acetessigsäuremethylester. Nadeln aus Chlf.; F. 148—150°; wl. in Ä. Zers. sich bei längerem Aufbewahren unter  $\text{CO}_2$ -Entw. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  in Methylalkohol eine rotbraune Färbung. Reduziert Permanganat und reagiert sofort mit Br in Chlf. Verkohlt beim Erhitzen unter B. von etwas Kohlensuboxyd. Beim Erhitzen im Vakuum erfolgt keine Entpolymerisation. Ist gegen Sodalsg. u. KOH in der Kälte beständig, wird von ihnen in der Wärme unter B. von Malon-

säure gespalten. Kann aus h. W. bei raschem Arbeiten umkrystallisiert werden, zers. sich bei längerem Kochen mit W. unter B. von  $\text{CO}_2$ , Malonsäuredimethylester, Malonsäure, Essigsäure u. Spuren von Acetessigsäuremethylester. Gibt bei mehrtägigem Stehen mit  $\text{NH}_3$  Malonamid. Anilin liefert Malonanilid neben einer bei ca.  $70^\circ$  schm. S. von der Zus. 1 Mol. polymeres Keten und 1 Mol. Anilin. — *Semicarbazon des Acetessigsäuremethylesters*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ . Krystalle aus Methylalkohol, F. 151—152°. — *3-Methoxy-1-brompyronon-1-carbonsäuremethylester* (IV.). Aus dem Pyrononderivat und Br in  $\text{CS}_2$ . Nadeln aus Bzl.; zers. sich bei 180—185°. Entfärbt nicht Br in Chlf. Unl. in Soda und NaOH; wird von diesen bei längerem Kochen zers. Löst sich nach kurzem Kochen in Methylalkohol; es entsteht ein Öl, das starke Eisenchloridrk. zeigt. Die Lsg. in A. u. in Essigester geben mit  $\text{FeCl}_3$  eine rotbraune Färbung. — *Malonäthylestersäurechlorid*. Kp.<sub>10</sub> 63—64°. — *Malonäthylestersäure-p-toluidid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ . Aus dem Chlorid und p-Toluidin. Krystalle aus verd. A., F. 83°. — *Brommalonäthylestersäurechlorid*. Aus dem Chlorid u. Br in  $\text{CS}_2$ . Fl., Kp.<sub>10</sub> 88—90°. Gibt mit Zn in Ä. nur geringe Mengen eines Öles u. nur Spuren von Krystallen. — *Brommalonäthylestersäureanilid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{BrN}$ . Aus dem Chlorid und Anilin. Nadeln aus A., F. 94°. — *3-Äthoxy-pyronon-1-carbonsäureäthylester* (V.). Aus dem Malonäthylestersäurechlorid u. Chinolin in Ä. neben Malonester. Krystalle aus  $\text{CS}_2$ ; F. 85—86°; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine rotbraune Färbung; liefert mit Anilin Malonanilid u. beim Erhitzen Spuren von Kohlensoxyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1016—24. 14/7. 1917. [6/12. 1916.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

H. Staudinger und H. Hirzel, *Ketene*. XXVII. *Ketendicarbonester und Phenylketencarbonester*. (Vgl. das vorhergehende Ref. und die folgenden.) Verss., den Benzylketencarbonester aus Benzylbrommalonestersäurechlorid zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Die Umsetzung zwischen Phenylchlormalonestersäurechlorid u. Zn erfolgt schwer, so daß diese Rk. für die Gewinnung des Phenylketencarbonesters nicht in Frage kommt. Letzterer Ester kann sehr einfach nach der SCHRÖTERschen Methode dargestellt werden, nachdem die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1978; C. 1916. II. 892) eine neue Rk. zur Gewinnung des Benzoyldiazoessigesters aufgefunden haben. Verss. zur Darst. des Ketendicarbonesters,  $\text{OC}:\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , aus Methantricarbonester oder Derivaten desselben waren erfolglos. Auch dieses Keten läßt sich leicht nach der SCHRÖTERschen Methode gewinnen. Die Ketencarbonester zeigen einige überraschende Eigenschaften. Der Äthylketencarbonester ist farblos, während das Diäthylketen gelb ist. Der Phenylketencarbonester ist schwach gelb, viel heller als das orangefarbige Diphenylketen. Der Ketendicarbonester ist wieder farblos. Die  $\text{CO}_2\text{R}$ -Gruppe hat also einen stark farberhöhenden Einfluß auf die Ketengruppe. Das ist überraschend; denn auf die Carbonylgruppe wirkt sie stark farbvertiefend. Die Ketencarbonester zeigen mit W., A. und primären Basen die normalen Ketenrkk. Besonders reaktionsfähig ist der Ketendicarbonester gegen W.; er geht hierbei in die Methantricarbondiäthylestersäure,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , über, die schon bei tiefer Temp. in Malonester u.  $\text{CO}_2$  zerfällt. Die drei bisher bekannten Ketencarbonester sind nicht autoxydabel, sondern gegen Sauerstoff auch bei höherer Temp. recht beständig. Es darf nicht angenommen werden, daß die geringe Reaktionsfähigkeit der Ester gegen Sauerstoff einem relativ gesättigten Zustande der Ketengruppe entspricht; denn im allgemeinen sind die Ketencarbonester sehr reaktionsfähig Verb. Der Ketendicarbonester setzt sich sehr leicht mit W. um, viel leichter als das ziemlich reaktionsträge Diäthylketen. Äthylketencarbonester addiert Benzylalkohol viel rascher als das Diäthylketen. Die Ketencarbonester verbinden sich zum Teil sehr leicht mit SCHIFFSchen Basen. Ferner besitzen sie alle die Tendenz, sich unter B. von

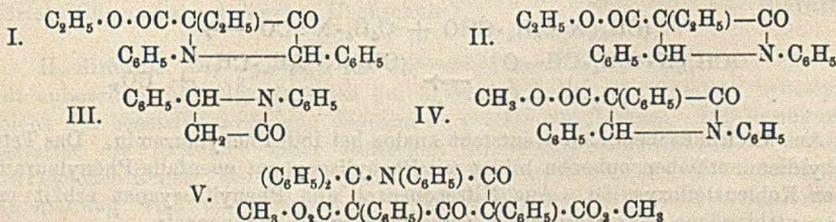
Cyclobutandionderivaten zu polymerisieren. Aus dem Phenylketencarbonester entsteht die Verb. I. und aus dem Ketondicarbonester die Verb. II. Die Konstitution dieser Verbb. wird dadurch bewiesen, daß durch W. Aufspaltung zum Diphenylacetondicarbonester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ , bezw. zum Acetontetracarbonester,  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC})_2 \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , eintritt. Die Tendenz zur Polymerisation ist sehr verschieden. Sie wurde für die verschiedenen Ketencarbonester durch Molekulargewichtsbestst. bei 30° genauer verfolgt. Danach polymerisiert sich der Äthylketencarbonester in ca. 1/2 Stde., der Phenylketencarbonester in ca. 1 Tag. Die Polymerisation des Ketendicarbonesters verläuft sehr langsam und ist bei 30° nach mehreren Monaten noch nicht beendet. Die aus den Ketencarbonestern entstehenden Cyclobutandionderivate lassen sich bei höherer Temp. wieder entpolymerisieren; ein Zusammenhang zwischen der Tendenz der Ketene zur Polymerisation u. der Beständigkeit der Polymerisationsprodd. besteht nicht. Erhitzt man die Ketencarbonester längere Zeit auf höhere Temp., u. zwar so hoch, daß sie wieder in monomolekularer Form vorliegen, so gehen sie eigentümlicherweise in die Malonesterderivate über, z. B.  $\text{OC} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  in  $\text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Dieser Übergang findet beim Ketendicarbonester besonders leicht statt; dagegen tritt keine Zers. unter Kohlenoxydabspaltung ein, wie sie beim Diphenylketen und beim Dimethylketen bei höherer Temp. beobachtet worden ist.



Der Äthylketencarbonester wird bei 4-stdg. Erhitzen auf 200° in Äthylmalonester und harzige Substanzen zers. — *Phenylketencarbonsäuremethylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{CO}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Schwach aromatisch riechendes, hellgelbes Öl,  $\text{Kp}_{0.25}$  81—82°. Gibt beim Erhitzen auf 200° im Rohr Phenylmalonester neben harzigen Prodd. Wird durch Sauerstoff weder bei gewöhnlicher Temp., noch bei 120° angegriffen. — *Phenylmalonmethylestersäure*. Beim Schütteln einer äth. Lsg. des Methylesters mit W. Krystalle aus Methylalkohol, F. 95°; zerfällt bei höherem Erhitzen in Phenylessigester u.  $\text{CO}_2$ . — *p-Toluidid der Phenylmalonmethylestersäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Aus der äth. Lsg. des Ketens mittels p-Toluidin. F. 148—149°, aus Methylalkohol. — *Anilid der Phenylmalonestersäure*. F. 109°. — *Dimethylester der Diphenyldiketocyclobutandicarbonensäure* (I). Bei 1—2-tägigem Erwärmen des Ketens auf 30°. Fast farblose, zähe M. Wird beim Erhitzen vollständig zum monomolekularen Keten entpolymerisiert. Gibt beim Erwärmen mit p-Toluidin auf dem Wasserbade das p-Toluidid der Phenylmalonestersäure. — *Diphenylacetondicarbonensäuredimethylester*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . Beim Schütteln einer äth. Lsg. des Cyclobutanderivates mit W. Krystalle aus Methylalkohol; F. 90—91°; gibt eine dunkelviolette Eisenchloridrk. — *Ketendicarbonensäurediäthylester*,  $\text{OC} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Farblose, leicht bewegliche Fl.;  $\text{Kp}_{10}$  115—116°;  $\text{Kp}_{0.3}$  85—87°. Erstarrt bei tiefer Temp. zu farblosen Nadeln, die zwischen 0 und 1° schmelzen. Ll. in indifferenten Lösungsmitteln, auch in PAe. Nimmt aus der Luft begierig W. auf und geht in die feste Methantricarbondiäthylestersäure über, die bei -20° einige Zeit haltbar ist, bei Zimmertemp. sich sehr rasch in Malonester zers. Mit A. entsteht Methantricarbonsäureester, mit Anilin Methantricarbonsäurediäthylesteranilid. Wird durch Sauerstoff bei Zimmertemp. nicht verändert. Bei 72-stdg. Durchleiten von Sauerstoff bei 100° geht das Keten in ein dickfl. Öl über, das bei der Dest. im Vakuum im wesentlichen Methantricarbonester liefert. Das Keten geht bei 4-stdg. Erhitzen im Rohr auf 180° in Methantricarbonsäuretriäthylester u. harzige Prodd. über. — *Diketocyclobutantetracarbonsäureäthylester* (II). Bei längerem Erhitzen des Ketendicarbonesters auf 100°. Dickes, gelbes Öl; wird bei der Dest. im

Vakuum unter B. des Ketendicarbonsäureesters entpolymerisiert. — *Acetontetra-carbonsäureester*,  $(C_2H_5 \cdot O \cdot OC)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ . Aus dem polymeren Ketendicarbonsäureester in Ä. beim Schütteln mit W.  $Kp_{0,3}$  95—102°. Färbt sich mit  $FeCl_3$  rotbraun. Unl. in Soda. Ist nach der Titration mit Barytwasser eine einbasische Säure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1024—35. 14/7. 1917. [6/12. 1916]. Zürich. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Staudinger, *Ketene. XXVIII. Ketencarbonester und Schiffsche Basen.* (Vgl. die vorhergehenden Referate und das folgende.) Die farbigen Ketoketene geben mit SCHIFFSchen Basen  $\beta$ -Lactame, bisweilen auch Diketopiperidinderivate. Beim farblosen Keten und dem Kohlensuboxyd finden diese und ähnliche Rkk. nicht statt. Der Äthylketencarbonester reagiert sehr leicht mit Benzalanilin unter B. eines Trimethyleniminderivates (I.), das aber schon bei Zimmertemp. unter Vier-ringspaltung in seine Bestandteile zerfällt, wobei der Äthylketencarbonester sich polymerisiert. So erklärt sich, daß man aus dem Anlagerungsprod. mit A. Äthylmalonester, mit Anilin Äthylmalonestersäureanilid neben Benzalanilin erhält; mit W. erfolgt Zerfall in Äthylmalonestersäure und Benzalanilin; letzteres wird bei Ggw. von S. gespalten und das frei werdende Anilin liefert dann Äthylmalonester-säureanilid. Beim Erhitzen auf höhere Temp. wird das Trimethyleniminderivat gespalten, die beiden Moleküle vereinigen sich dann von neuem zu einem bestän-digen  $\beta$ -Lactam (II.), das auch aus Benzalanilin und dem polymeren Äthylketen-carbonester, dem Diäthyldiketocyclobutandicarbonester, erhalten wird. Seine Kon-stitution wird durch die Aufspaltung zu der Aminosäure,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ , erwiesen. Das Lactam sollte sich bei der hohen Temp. in Phenyl-isocyanat und  $\alpha$ -Äthylzimt ester zerlegen lassen; diese Spaltung läßt sich jedoch nicht beobachten. Mit Benzophenonanilin gibt der Äthylketencarbonester kein Additionsprod. Aus Ketendicarbonester und Benzalanilin wird keine Additions-verb. erhalten, mit Benzophenonanilin entsteht ein Trimethyleniminderivat, das an feuchter Luft unter B. von Methantricarbonestersäureanilid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , zerfällt. Phenylketencarbonester gibt mit Benzalanilin ein  $\beta$ -Lactam und mit Benzophenonanilin ein Diketopiperidinderivat. Ketene und Kohlensuboxyd lie-fern mit SCHIFFSchen Basen bei tiefen Temp. keine Trimethyleniminderivate. Wie der Äthylketencarbonester reagiert auch das Keten bei hoher Temp. (ca. 180°) mit Benzalanilin unter B. eines  $\beta$ -Lactams (III.), das sich bei noch höherer Temp. in Phenylisocyanat und Styrol spaltet. Aus Kohlensuboxyd läßt sich kein  $\beta$ -Lactam gewinnen.

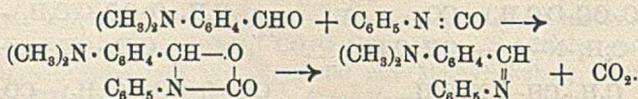


Für die Darst. des Ketens nach der Methode von SCHMIDLIN und BERGMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2821; C. 1910. II. 1746) wird eine ausführliche Vor-schrift gegeben. —  $\beta$ -Lactam der  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -anilinopropionsäure (III.). Beim Über-leiten von Keten über Benzalanilin, das auf 180—200° erhitzt wird. Blätter aus Methylalkohol; F. 153—154°. Zerfällt beim Destillieren über eine 600 w. Silber-spirale unter 15 mm Druck in Phenylisocyanat und Styrol. — 1,2-Diphenyl-4-äthyl-ketotrimethylenimin-4-carbonsäuremethylester (I.). Aus Äthylketencarbonensäuremethyl-

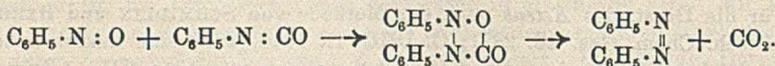
ester in PAe. mittels Benzalanilin in absol. Ä. bei  $-20^{\circ}$ . Krystalle; F. ca.  $66^{\circ}$ ; zerfällt an feuchter Luft in Benzalanilin, bezw. Anilin und Benzaldehyd einerseits, und Äthylketencarbonsäureester andererseits, der sofort Äthylmalonestersäure und Äthylmalonestersäureanilid liefert. Gibt mit Anilin in Ä. Äthylmalonestersäureanilid. Liefert mit A. Äthylmalonsäurediäthylester und Benzalanilin. —  $\beta$ -Lactam der  $\beta$ -Anilino- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -äthyl- $\alpha$ -carboxyäthylpropionsäure (II.). Beim Erhitzen des eben beschriebenen Trimethyleniminderivats im Vakuum auf  $200^{\circ}$  oder aus Benzalanilin und Diäthylidiketocyclobutandicarbonsäureester auf  $170-180^{\circ}$ . Krystalle aus PAe.; F.  $109-110^{\circ}$ . —  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -äthyl- $\beta$ -anilinopropionsäure,  $C_{17}H_{19}O_2N$ . Beim Kochen des  $\beta$ -Lactams mit alkoh. KOH. Krystalle aus verd. A.; F.  $154-155^{\circ}$ . —  $\beta$ -Lactam der  $\beta$ -Anilino- $\alpha, \beta$ -diphenyl- $\alpha$ -carboxymethylpropionsäure (IV.). Aus Phenylketencarbonsäuremethylester in absol. Ä. mittels Benzalanilin. Krystalle aus Methylalkohol; F.  $158-159^{\circ}$ . Zers. sich beim Erhitzen. Verändert sich weder bei längerem Stehen, noch beim Kochen mit Anilin. —  $1,2,2,3,5$ -Pentaphenyl- $3,5$ -carboxymethyl- $4,6$ -diketopiperidin (V.). Aus Phenylketencarbonsäuremethylester u. Benzophenonanilin. Krystalle; F.  $213-214^{\circ}$  (Zers.); ll. in Chlf., fast unl. in h. Methylalkohol. — Der Ketendicarbonsäureester gibt mit Benzophenonanilin einen Nd., der ein unreines Trimethyleniminderivat darstellt, bei  $121^{\circ}$  schm. und beim Stehen an der Luft oder beim Umkrystallisieren in Methantricarbonsäurediäthylesteranilid übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1035-41. 14/7. 1917. [6/12. 1916.] Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

SCHEMIDT.

H. Staudinger und R. Endle, *Ketene*. XXIX. *Vergleich der Isocyanate mit den Ketenen*. (Vgl. die vorhergehenden Ref.) Die Isocyanate stehen in ihrem Verhalten den Aldoketenen nahe; sie sind wie diese farblos, polymerisieren sich meist leicht, sind dagegen nicht autoxydabel u. lagern sich nicht an ungesättigte Verbb. unter B. von Vierringen an. Additionsprodd. sind am ehesten beim Phenylisocyanat zu erwarten; denn Diphenylketen ist besonders additionsfähig. Bei gewöhnlicher Temp. lagert sich Phenylisocyanat auch an reaktionsfähige, ungesättigte Verbb. (z. B. Nitrosobenzol) nicht an. Bei höherer Temp. beobachtet man Umsetzungen, die denen des Diphenylketens analog sind. Die primären Additionsprodd. von Phenylisocyanat an ungesättigte Verbb. lassen sich infolge der Unbeständigkeit der Vierringe nicht isolieren. Aus dem Reaktionsprod. kann aber in vielen Fällen auf die B. eines Vierringes geschlossen werden. So ist die B. von Dimethylaminobenzylidenanilin aus Dimethylaminobenzaldehyd u. Phenylisocyanat folgendermaßen zu formulieren:



Aus MICHLERSchem Keton entsteht analog bei  $180^{\circ}$  Phenylauramin. Das Tetramethyldiaminothiobenzophenon bildet mit Phenylisocyanat ebenfalls Phenylauramin neben Kohlenstoffoxysulfid. Aus Nitrosobenzol und Phenylisocyanat erhält man neben nicht näher charakterisierten Zersetzungsprodd. Azobenzol:



Man sollte erwarten, daß das p-Methoxyphenylisocyanat, sowie das p-Dimethylaminophenylisocyanat viel reaktionsfähiger als Phenylisocyanat wären. Auch sollte im Dimethylaminophenylisocyanat ein schwach farbiger Körper vorliegen. Auffallenderweise trifft dies nicht zu. Das Dimethylaminophenylisocyanat ist farblos

und nicht reaktionsfähiger, sondern eher reaktionsträger, als Phenylisocyanat; das farblose Methoxyphenylisocyanat scheint dagegen etwas reaktionsfähiger als Phenylisocyanat zu sein.

Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd u. etwas Bzl. im Rohr auf 190° entsteht *p*-Dimethylaminobenzalanilin. MICHLEERS Keton liefert bei analoger Behandlung fast quantitativ Phenylauramin. Chinon gibt Chinondiphenyldiimin. Beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Tetramethyldiaminotiobenzophenon auf 170° entsteht Phenylauramin und Kohlenoxysulfid. Azobenzol wird beim Erhitzen von Phenylisocyanat mit Nitrosobenzol und absol. Ä. auf 120° erhalten. — *p*-Methoxyphenylauramin,  $C_{24}H_{27}ON_3$ . Aus *p*-Methoxyphenylisocyanat und MICHLEERSchem Keton bei 120°. Orangerote Krystalle, F. 172—173°. — *p*-Dimethylaminobenzalanilsidin. Aus *p*-Methoxyphenylisocyanat und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd. — *p*-Methoxyphenylisocyanat. Aus Anissäurechlorid und Natriumazid in Toluol. Fl. Kp.<sub>10</sub> 110°. — *p*-Dimethylaminobenzhydrazid,  $C_9H_{13}ON_3$ . Aus *p*-Dimethylaminobenzoessäuremethylester und Hydrazin bei 150—160°. Krystalle aus A.; F. 170—171°. — *p*-Dimethylaminobenzoylazid,  $C_9H_{10}ON_4$ . Aus dem Hydrazid mittels  $NaNO_2$  und verdünnter Essigsäure in wässrig-alkoholischer Lösung. Zersetzungspunkt ca. 97°. — *p*-Dimethylaminophenylisocyanat,  $C_9H_{10}ON_2$ . Beim Verkochen des Azids in Toluollsg. und Dest. im absol. Vakuum. Krystalle aus PAe.; F. 39°; Kp. 90—92°. Gibt mit W. Tetramethyldiaminodiphenylharnstoff (F. 258—259° unter Zers.). — *p*-Dimethylaminophenylurethan,  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ . Aus dem Isocyanat u. Methylalkohol. Krystalle aus  $CS_2$ ; F. 101—103°. — *p*-Dimethylaminodiphenylharnstoff,  $C_{15}H_{17}ON_3$ . Aus *p*-Dimethylaminophenylisocyanat und Anilin oder aus Phenylisocyanat und *p*-Aminodimethylanilin. Nadeln aus Methylalkohol; F. 207—208°. — Dimethylaminophenylisocyanat reagiert nicht mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd bei 100°; es setzt sich mit Nitrosobenzol bei 100° um, das *p*-Dimethylaminoazobenzol kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1042 bis 1046. 14/7. 1917. [6/12. 1916.] Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

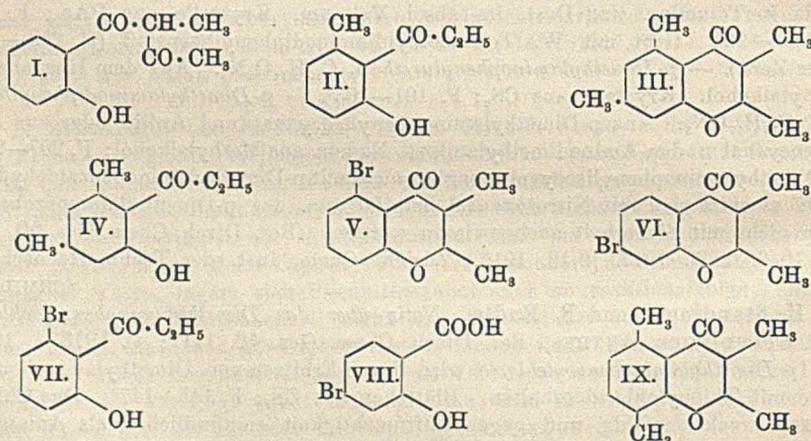
H. Staudinger und R. Endle, *Notiz über das Dimethylaminobenzoylchlorid*. (Vgl. STAUDINGER, ANTHES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1417; C. 1913. I. 1915.) Das *p*-Dimethylaminobenzoylchlorid wird durch Erhitzen von Dimethylaminobenzoessäure mit Thionylchlorid erhalten. Blättchen aus  $CS_2$ ; F. 145—147°. Das Chlorid ist sehr reaktionsfähig und gegen Luftfeuchtigkeit empfindlicher, als Anissäurechlorid und Benzoylchlorid. — Dimethylaminobenzanilid,  $C_{15}H_{16}ON_2$ . Krystalle aus Methylalkohol; F. 182—183°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1046—47. 14/7. [2/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

H. Simonis, *Die Hydrolyse von Chromonen durch verdünntes Alkali*. Chromone mit unbesetzter 5-Stellung werden durch verd. Alkali zu Salicylsäure hydrolysiert, solche mit besetzter 5-Stellung dagegen zu *o*-Oxyacylophenonen. Die Konfiguration gestattet die Annahme einer sterischen Hinderung entsprechend der VIKTOR MEYERSchen Regel. Bei der in jedem Falle an dem Brückensauerstoff stattfindenden Aufspaltung wird das entstehende Diketon (I.) bei unbesetzter *o*-Stellung zum Carbonyl unter dem Einfluß des verd. Alkalis normalerweise der Ketonspaltung, d. h. der B. von Salicylsäure u. einem Keton, unterworfen, bei besetzter *o*-Stellung zum Carbonyl ist die am Kern sitzende Carbonylgruppe behindert, so daß die Spaltung jenseits der Seitenkette, d. h. nach Art der Säurespaltung unter B. eines *o*-Oxyacylophenons und einer S. stattfindet.

Die hier vertretene Auffassung findet ihre Stütze in den nachstehenden experimentellen Ergebnissen. Während die beiden isomeren 2,3,6- und 2,3,8-Trimethylchromone sich durch Alkali glatt zu den betreffenden Salicylsäuren spalten lassen,

führt die Spaltung bei der 2,3,5-Verb. zu *Methyl-o-propiofenon* (II.). Das von SIMONIS und Herovici aus symm. Xylenol und Methylacetessigester aufgebaute 2,3,5,7-Tetramethylchromon (III.), das bei kurzem Kochen mit etwa normaler NaOH überhaupt nicht gespalten wird, liefert bei vielstündigem Kochen 4,6-Dimethyl-o-oxypropiofenon (IV.). Die Unters. der mit H. Schuhmann durch Kondensation von m-Bromphenol mit Methylacetessigester hergestellten beiden möglichen Prodd., des 5-Bromdimethylchromons (V.) und des 7-Brommethylchromons (VI.), bei der Alkalisplaltung ergab, daß die erstere 6-Brom-2-oxypropiofenon (VII.), die zweite m-Bromphenolcarbonsäure [4-Bromsalicylsäure (VIII.)] liefert. Das mit E. Medlewska aus p-Dimethylphenol u. Methylacetessigester hergestellte 2,3,5,8-Tetramethylchromon (IX.) gibt bei der Alkalisplaltung ebenfalls keine Salicylsäure. Die angeführten Umsetzungen beweisen, daß ganz allgemein in der Chromonreihe ein Substituent in Stellung 5 die Hydrolyse des betreffenden Chromons durch verd. Alkali zur zugehörigen Salicylsäure verhindert. — Die Spaltung durch 4%ig. Alkali eignet sich gut zur Identifizierung von Chromonen als solchen; ebenso kann man sich der Rk. zur Darst. schwer zu erhaltender substituierbarer Salicylsäuren oder o-Oxyacylophenone bedienen. Weiter läßt sie sich zur Erforschung natürlich vorkommender Chromone verwenden.



Experimentelles (Angabe der Darst. der Verbb. im theoretischen Teil). *Methyl-o-oxypropiofenon* (II.); Prismen vom F. 28,5°; gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine schwache, aber lange haltbare Violettfärbung; l. in h. W. und in ätzenden und kohlsaurer Alkalien. — 4,6-Dimethyl-o-oxypropiofenon (IV.); farblose Nadeln vom F. 78°. — 5-Bromdimethylchromon (V.); farblose Nadeln vom F. 163°; gibt bei Hydrolyse mit 4%ig. NaOH 6-Brom-2-oxypropiofenon (VII.), farblose Prismen vom F. 82° (aus W.); l. in organischen Mitteln und h. W., ebenso in Alkali und Soda; FeCl<sub>3</sub> färbt die wss. Lsg. schwach violett. — 7-Bromdimethylchromon (VI.); gestreckte Prismen vom F. 108—110°; gibt bei Hydrolyse mit 4%ig. NaOH 4-Bromsalicylsäure (VIII.), weiße Nadeln vom F. 212° aus h. W., deren wss. Lsg. durch FeCl<sub>3</sub> rotviolett gefärbt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 779—86. 16/6. [13/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

H. Simonis und L. Herovici, *Über das 2,3,5,7-Tetramethylchromon*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Kupplung von symm.-Xylenol und Methylacetessigester wurde das 2,3,5,7-Tetramethylchromon erhalten u. damit ein Chromon, in dem die beiden meta-Stellungen zum ätherartig gebundenen Sauerstoff besetzt sind, dargestellt. Die

verhältnismäßig hohe Ausbeute (55%), die bei dem nicht methylierten Phenol auf keine Weise erzielt werden konnte, weist auf einen begünstigenden Einfluß der beiden metaständigen Substituenten auf die Kondensation hin. Trotz der Belastung des Chromongerüsts mit 4 Methylgruppen zeigt das Tetramethylchromon die Fähigkeit, mit Halogenen, den Halogenwasserstoffsäuren und deren Metallsalzen additionelle Verbb. zu liefern.

*2,3,5,7-Tetramethylchromon*, erhalten durch Verschmelzen von 5 g Methylacetessigsäuremethylester mit 30 g symm.-Xylenol u. tropfenweises Zufießlassen des Gemisches nach Zugabe von 1 ccm absol. A. zu 40 g mit Eis gekühltem, trockenem  $P_2O_5$  unter andauerndem Umrühren, nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen der M. auf  $140^\circ$  Aufnahme derselben in wenig sd. W., erschöpfendes Ausäthern ohne Neutralisation, Entfernung des überschüss. Xylenols mit 10%ig. KOH aus der äth. Lsg., Waschen derselben mit W. und Abdstillieren des Ä.; farblose Nadeln aus PAe. und A.; schm. bei  $100,5^\circ$ ; l. in organ. Mitteln; wl. in sd. W.; l. in starker HCl unter B. des Chlorhydrats; gibt bei mehrstdg., schwachem Sd. mit etwas normaler Natronlauge am Rückflußkühler bis zur B. einer klaren Lsg. *2-Oxy-4,6-dimethylpropio-phenon*; Nadeln vom F.  $78^\circ$ ; l. in sd. W.; l. in Sodalslg.; gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  schwache Violett-färbung.

Das Chlorhydrat,  $C_{13}H_{14}O_2 \cdot HCl$ , u. das Bromhydrat,  $C_{13}H_{14}O_2 \cdot HBr$ , vom F.  $193^\circ$  entstehen aus den Lsgg. des Chromons in der betr. rauchenden Halogenwasserstoffsäure beim Abkühlen in Form weißer Krystalle; sie sind sehr zersetzlich. — *Tetramethylchromondibromid*,  $C_{13}H_{14}O_2Br_2$ , durch Vermischen benzolischer Lsgg. molekularer Mengen des Chromons und getrockneten Broms; orangegelbe Krystalle, die unter Bzl. haltbar sind; schm., frisch bereitet und schnell getrocknet, bei  $182^\circ$ . — *Tetramethylchromonoxim*, erhalten durch  $\frac{1}{4}$ -ständiges Erwärmen der alkoh. Lsg. von Tetramethylchromon mit einer Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat und Ätzkali in wenig W., Verjagen des A. u. Zugabe stark verd. S.; flache Nadeln vom F.  $196^\circ$ . — *6-Nitro-2,3,5,7-tetramethylchromon*, durch Versetzen des unter Eiskühlung in konz.  $H_2SO_4$  gelösten Chromons mit der berechneten Menge  $HNO_3$ ; weiße Nadeln vom F.  $128-129^\circ$  aus A. — *2,3,5,7-Tetramethyl-4-thiochromon*, durch Verschmelzen gleicher Mengen Tetramethylchromon u.  $P_2S_5$  bei  $110^\circ$ ; rotgelbe Nadeln vom F.  $93^\circ$  aus sd. A.; l. in den meisten organ. Mitteln mit oranger Farbe; l. in rauch. HCl.

*Tetramethylchromonquecksilberchlorid*,  $C_{13}H_{14}O \rangle O \langle \frac{HgCl}{Cl}$ , aus h. absol.-alkoh.

Lsg.; farblose Nadeln vom F.  $202-203^\circ$  aus A. — *Bistetramethylchromonquecksilberchloridchlorhydrat*,  $(C_{13}H_{14}O_2)_2HgCl_2, HCl + H_2O$ , aus den Lsgg. der Komponenten in rauch. HCl; farblose Krystalle. — *Bistetramethylchromonuranylechloridchlorhydrat*,  $(C_{13}H_{14}O_2)_2 \cdot UO_2Cl_2 \cdot 2HCl$ ; gelblicher Nd. ohne F. — *Bistetramethylchromongoldchlorid*,  $(C_{13}H_{14}O_2)_2 \cdot AuCl_3$ , orangegelber Nd. vom F.  $176^\circ$ . — *Bistetramethylchromonchloroplatinat*,  $(C_{13}H_{14}O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$ , rotgelbe Ausscheidung vom F.  $202^\circ$ . — *Tristetramethylchromonferrichloridchlorhydrat*,  $(C_{13}H_{14}O_2)_3, FeCl_3, 2HCl$ , gelblichkryst. Fällung vom F.  $150-152^\circ$ . — *Tetramethylchromonjodkaliumperjodid*,  $(C_{13}H_{14}O_2)_3 \cdot KJ \cdot J_3$ , erhalten durch Zugabe von 2 g Jod in 10%ig., h. KJ-Lsg. zu einer Lsg. von 0,5 g Tetramethylchromon in sd. W.; verfilzte, braungüne Nadeln vom F.  $79$  bis  $81^\circ$ ; zers. sich bei langsamem Kochen mit W. völlig in Jod, Jodkalium und Tetramethylchromon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 787-93. 16/6. [18/5.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.)

FÖRSTER.

**P. Nolf**, *Eine interessante Eigenschaft gealterter Fibrinogenlösungen*. Fibrinogenlsgg., nach dem Verf. von HAMMARSTEN bereitet und bei  $0^\circ$  gehalten, verlieren nach kürzerer oder längerer Zeit die Fähigkeit, durch Serum zur Gerinnung gebracht zu werden. Gewöhnlich geht ein Stadium voran, in dem die Gerinnung

zwar noch eintritt, aber zögernder und in weniger festen Gerinnseln, bis schließlich die Mischung mit Serum oder einer Lsg. von Thrombin vollständig fl. bleibt. Von den möglichen Erklärungen für diese Erscheinung hatte Vf. schon früher diejenige bevorzugt, daß das Fibrinogen zwar seine Affinität für Thrombin bewahrt, aber damit Verb. von wachsender Löslichkeit bildet. In diesem Falle müßte gealtertes Fibrinogen Thrombin verbrauchen und somit antikoagulierend auf damit gemischtes gerinnbares Medium wirken. Dies ist in der Tat, wenn auch nur in geringem Grade, der Fall. Beim Erhitzen auf 56° trüben sich die Lsgg. des gealterten Fibrinogens, indem sie zugleich ihre antikoagulierende Wrkg. verlieren. Darin unterscheidet es sich von dem *Antithrombosin* der Leber. Vf. neigt zu der Annahme, daß es sich um ein Zwischenprod. zwischen dem eigentlichen Fibrinogen und dem Antithrombosin handelt. (Ann. Inst. Pasteur 31. 155—60. April 1917. [April 1914].) SPIEGEL.

P. G. Unna und L. Golodetz, *Die Hornalbumosen und ihre Bedeutung für die Dermatologie*. Die Albumosen wurden aus Hornmehl auf drei verschiedenen Wegen, durch Ausziehen mit  $\text{NH}_3$ , mit 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und mit  $\text{HNO}_3$  (Mischung gleicher Teile von rauchender S. und W.) und genaues Neutralisieren der Auszüge, hergestellt und nach dem Verf. von PICK fraktioniert. Dabei ergaben sich nur quantitative Verschiedenheiten. Für Gewinnung größerer Mengen, die zu dermatopharmakologischen Forschungen erwünscht sind, wurde das folgende Verf. gewählt: Etwa 60 g Hornmehl werden allmählich in kurz zuvor hergestellte, noch h. Mischung von 60 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 60 ccm W. eingetragen. Nach 24 Stdn. wird der braunviolette Brei mit W. auf  $\frac{1}{2}$  l gebracht, gerührt und filtriert, der Rückstand vom Filter noch feucht in Mischung von 50 ccm konz.  $\text{NH}_3$  und 150 ccm W. eingetragen und nach energischem Rühren wieder filtriert, wobei sich alles außer Keratin A und etwa noch unzersetzten Resten größerer Partikel von Hornmehl löst. Das ammoniakal. Filtrat wird mit dem zuerst erhaltenen sauren vereinigt, aus der Mischung durch genaues Neutralisieren mit  $\text{NH}_3$  das Keratin B ausgefällt, dann aus der neuerdings filtrierten Lsg. die Albumosen zunächst durch Zusatz der gleichen Menge gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., dann durch Sättigen des Filtrats mit festem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . (Dermatol. Wochenschr. 64. 369—78. 6/8. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

## Physiologische Chemie.

J. Pieraerts, *Seleöl*. Unter dem Eingeborenennamen „Sele“ kommt aus gewissen Gegenden des belgischen Kongo eine Ölsaart in den Handel, welche wahrscheinlich aus den Samen der Cucurbitacee *Citrullus vulgaris* besteht. Das durch Auskochen des zerkleinerten Materials gewonnene Öl ist goldgelb, schmeckt angenehm und eignet sich als Speiseöl. Nachstehend seine Konstanten:

$D_{15}^{15}$ . . . . .	0,9231	SZ. . . . .	1,34
Erstarrungspunkt . . . . .	fl. bei +1°	VZ. . . . .	190,4
$\alpha_D$ . . . . .	0	Jodzahl . . . . .	119,5
Kritische Lösungstemp. in A. . . . .	81,9°	REICHERT-MEISZLSche Zahl . . . . .	1,3
$n_D^{20}$ . . . . .	1,4716	Unverseifbares . . . . .	0,67%
MAUMENÉsche Zahl . . . . .	80°	Glycerin . . . . .	11,23%
Spez. Reaktionstemp. nach THOMSON und BALLANTYNE . . . . .	197°	Acetylzahl . . . . .	5,3
		Acetyl-VZ. . . . .	196,6
		Fettsäuren . . . . .	93,97%

Bei der Elaidinrk. entsteht eine braunrötliche, butterartige M., die MILLIAU-

BECHISCHE Rk. gibt eine schwärzlichbraune Färbung, die Trockenfähigkeit ist sehr gering. — Die Fettsäuren bestehen zu 30% aus festen, zu 70% aus fl. SS. Die Gesamtfettsäuren hatten F. 35—36,5°, E. 33,2°, N.-Z. 180,9 (mittleres Mol.-Gew. 310,1), VZ. 193,7 (mittleres Mol.-Gew. 294,7), Jodzahl 102,6, die flüssigen Fettsäuren hatten  $n_D^{20}$  1,4686, Jodzahl 126,4.

Durch geeignete Trennungsmethoden ließen sich die Fettsäuren zerlegen in 43% Ölsäure, 26% Linolsäure, 15% Stearinsäure, 12,5% Palmitinsäure, 2,5% Laurinsäure u. Spuren einer nicht näher identifizierten hochmolekularen Säure. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 204—10. Juli-August. Chemische Abt. des Museums für den belgischen Kongo.) GRIMME.

J. Pieraerts, *Beitrag zur chemischen Kenntnis der Nuß von Ximenia americana*. Die Früchte von Ximenia americana bestehen aus 25% Schalen u. 75% ölhaltigem Kern mit 63,2% Öl, woraus sich für die Frucht ein Ölgehalt von 44,7% berechnet. Das Öl ist klar, sehr viscos und dunkelgelb. Konstanten des Öles:

D. <sub>15</sub> <sup>15</sup> . . . . .	0,9218	Fettsäuren . . . . .	95,07%
$n_D^{22}$ . . . . .	1,4751	Unverseifbares . . . . .	1,88%
Hexabromidprüfung . . . . .	6,24%	Glycerin . . . . .	8,61%
SZ. . . . .	1,0	Acetyl-VZ. . . . .	190,4
VZ. . . . .	170,8	Acetylzahl. . . . .	19,6
Jodzahl . . . . .	94,5		

Konstanten der Gesamtfettsäuren:

F. . . . .	44,5—47°	Jodzahl . . . . .	88,6	} fl. SS.
E. . . . .	44,2—43°	$n_D^{16}$ . . . . .	1,4676	
Neutralisationszahl . . . . .	173,6	Jodzahl . . . . .	100,06	} feste SS.
(Mittleres Mol.-Gew. . . . .	322,6)	F. . . . .	59,7—60,8°	
VZ. . . . .	184,2	E. . . . .	58,5—57,5°	
(Mittleres Mol.-Gew. . . . .	304,5)	VZ. . . . .	147,2	

Orientierende Unterss. lassen auf das Vorhandensein einer hochmolekularen Fettsäure (Cerotinsäure?) schließen. Betreffs des Roh Nährstoffgehaltes des Extraktionsrückstandes u. der Schalen sei auf das Original verwiesen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 210—15. Juli-August. Chem. Abteil. des Museums für den belgischen Kongo.) GRIMME.

Julian Levett Baker und Henry Francis Everard Hulston, *Nachweis der Existenz eines die Furfuroide der Gerste hydrolysierenden Enzyms im Malz*. Bestimmungen von Furfurol (The Analyst 41. 294; C. 1917. I. 133), das aus Gerste und daraus gewonnenem Malz erhalten war, lassen eine kleine, aber deutliche B. von Furfuroiden (Pentosanen) aus nichtfurfuroiden Stoffen während des Mälzens erkennen. Im Dunkeln auf Rohrzucker gewachsene Gerstenembryos nehmen an Gewicht u. Furfuroiden zu; die neuen Furfuroide stammen wahrscheinlich von dem Rohrzuckersubstrat. Natürlich gewachsene Gerstenembryos zeigen ebenfalls eine Zunahme an Furfuroiden, doch entspricht diese genau dem Verlust des Endosperms. Dies kann als Beweis der Existenz eines Enzyms angesehen werden, das die Furfuroide im nichtembryonalen Teil des Korns zu hydrolysieren vermag. Bei weiteren Verss. zur quantitativen Messung der Aktivität eines solchen Enzyms ergab die Digestion von frischem Malz und Gerste, daß ein Teil der unl. Furfuroide der Gerste durch die Enzymwrkg. des Malzes l. gemacht wird. Benutzt man gereinigte Malzschalen als Substrat, so werden 10% ihrer unl. Furfuroide zu l. furfurolgeben-

den Stoffen hydrolysiert, wenn sie der Einw. der mittels A. aus frischem Malz abgetrennten Enzyme bei 30° ausgesetzt werden. Ein wss. Auszug von frischem Malz erzeugt aus Braugerste reduzierende Zucker (Pentose), deren Menge dem Volumen des angewendeten Malzextraktes proportional ist. (Journ. Chem. Soc. London 111. 121—30. Februar. [5/2.] Pimlico. The Stag Brewery. Lab.) FRANZ.

**Th. Bokorny**, *Neuester Stand der Forschungen über organische Pflanzenernährung*. Zusammenfassende Darst. der Forschungen, die in den letzten 5 Jahrzehnten über die Pflanzenernährung aus organischen Stoffen angestellt worden sind. (Landw. Jahrb. 51. 141—73. 13/6.) JUNG.

**C. van Zijp**, *Über Cantharidin und dessen Vorkommen in Epicauta ruficeps Ill.* In dem Käfer *Epicauta ruficeps* Ill. (Trockengewicht ca. 72,5 mg) gelang es dem Vf., physiologisch und mikroskopisch *Cantharidin* nachzuweisen. Zwecks *Nachweises von Cantharidin* in Insekten behandelt TUNMANN (Handelsberichte von GEHE & Co. 1914) das Pulver mit Chlf. oder Essigäther. Nach Verdampfen scheiden sich Krystalle am Rande des Deckglases ab. Hinderlich ist dabei die Ggw. von Fett, welches viel *Cantharidin* verdecken kann. Ferner unterwirft er das Pulver einer Mikrosublimation ohne Zusatz von HCl. Bessere Resultate erhielt Vf. bei der Sublimation nach Anfeuchten des Pulvers mit einem Tropfen 25%ig. HCl. Dadurch wird 1. gebundenes *Cantharidin* in Freiheit gesetzt, 2. sublimiert das *Cantharidin* bei niedriger Temp. — Zum Nachweis von *Cantharidin* kann Barytwasser als mikrochemisches Reagens angewandt werden. Das nach Anfeuchten mit HCl erhaltene Sublimat wird nach Befreien von HCl mit 2 Tropfen Barytwasser behandelt und mit einem Deckglas bedeckt. Nach einigen Minuten werden die *Cantharidinkrystalle* angegriffen und das Reaktionsprod. sieht man sich als feine Nadelchen unregelmäßig um die *Cantharidinkrystalle* festsetzen. — Werden die durch Sublimation erhaltenen *Cantharidinkrystalle* mit 1 Tropfen  $\text{NH}_3$  angefeuchtet, dann lösen sie sich in 5—10 Minuten. Verdampft man das  $\text{NH}_3$  bei ca. 40°, so bleiben in W. fast unl. Krystalle zurück, die mit Ba-Acetat nicht reagieren, so daß angenommen werden muß, daß das *cantharidinsäure*  $\text{NH}_3$  in der Wärme zu *Cantharidin* zers. wurde. Diese Zers. findet schon bei 27° statt. — Zur physiologischen Prüfung auf *Cantharidin* wurde das Sublimat in sehr wenig Lanolin gel. und auf die Innenseite des Unterarmes aufgetragen. Nach 6 Stdn. bildete sich eine große Blase. Mit 0,015 mg *Cantharidin* erzielte Vf. eine fast ebenso große Hautblase wie mit dem Sublimat aus 2 mg des Käfers. (Pharmaceutisch Weekblad 54. 295—301. 7/4. Malang.) SCHÖNFELD.

**J. Marcousson**, *Die Sterine und ihre Bedeutung*. Abhandlung über das V., die Darst. und die Eigenschaften von Cholesterin, Isocholesterin, Coprosterin, Phytosterin, Stigmasterin u. Ergosterin, über die Bedeutung der Sterine für die Analyse, besonders zur Unterscheidung von Tier- u. Pflanzenölen, über die Bedeutung des Cholesterins für die Biochemie und über die Frage der Erdölbildung unter besonderer Berücksichtigung der vom Vf. aufgestellten Cholesterintheorie. (Chem.-Ztg. 41. 577—80. 18/7. u. 590—91. 21/7.) JUNG.

**Filippo Bottazzi**, *Neue Untersuchungen über die gestreiften und glatten Muskeln von Warmblütern*. IX. *Einwirkung des Respirationsgases auf die glatten Muskeln*. 3. Teil. (2. Teil vgl. S. 172.) Der erste Teil befaßt sich mit dem Einfluß von umgebender RINGERScher Lsg. auf den Tonus des präparierten Darmes mit dem Erfolg, daß das Eintauchen in dieselbe vor dem Vers. zunächst eine Depression der Schwingungen bewirkt, welche jedoch bald abklingt. Erneutes Eintauchen

ruft die gleiche Erscheinung stets wieder hervor. — Des weiteren wurde die Einw. von SS. und Alkalien auf den Darm studiert. Es ergab sich, daß auch kleinste Säurezusätze die Schwingungen rapide herabsetzen, darauf folgender Alkalizusatz löst sie nicht nur in alter Stärke wieder aus, sondern erhöht sie sogar noch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 19—28. 7/1. Neapel. Physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

O. Gasparrini und B. Piergili, *Entkalkende Wirkung einiger Trinkwässer auf den Schmelz der Zähne in der Zahnungsperiode*. Die entkalkende Wrkg. wird durch den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Trinkwassers ausgelöst, welches lösend auf  $\text{CaCO}_3$  der Zähne einwirkt. (Annali Chim. applicata 5. 93—97. 1916. [Dez. 1915]. Rom.) GRIMME.

Camillo Artom, *Über Elemente, welche Träger der Wirksamkeit glucolytischer Enzyme sind*. II. *Über die glucolytischen Enzyme des Darmes und der Blutkörperchen*. (I. Mitteilung vgl. LOMBROSO, S. 65.) Kreist TYRODSche Lsg. mit Glucose im überlebenden Hundedarm, so findet eine rapide Glucoseabnahme statt. Setzt man der Glucoselsg. Blut zu, so übt dieses eine ausgesprochene Schutzwrkg. auf die Glucose aus. Man beobachtet zwar auch noch eine geringe Abnahme der letzteren, jedoch beruht dieselbe wohl auf einfachen Kondensationsvorgängen, da sie beim Reagensglasvers. ebenfalls eintritt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 79—82. 7/1.) GRIMME.

Leonhard Wacker, *Chemodynamische oder Kohlensäuretheorie der Muskelkontraktion*. Nach der Annahme des Vfs. wird das primäre Abbauprod. des Glykogens bei der Muskeltätigkeit, die Milchsäure, im Muskel neutralisiert, dann zu Alkalibicarbonat oxydiert; aus letzterem wird durch Einw. der Milchsäure  $\text{CO}_2$  in Freiheit gesetzt. Der bei diesem Prozeß entstehende  $\text{CO}_2$ -Druck ist es, welcher, um das Zustandekommen der Muskeltätigkeit zu ermöglichen, zum osmotischen Druck hinzukommen muß. Durch Wärmezufuhr wird dieser Kohlensäuredruck gesteigert, so daß auch der Weg zur Ausnutzung der Wärme erkennbar ist. — Der Vf. zeigt, wie diese Anschauung den Anforderungen, die an eine Theorie der Muskeltätigkeit gestellt werden müssen, gerecht wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 147—76. 19/7. München. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Bruno Brunacci, *Über das Anpassungsvermögen von Amphibien an die sie umgebende Flüssigkeit durch Veränderung des osmotischen Druckes ihrer Körperflüssigkeiten*. VII. *Das Phänomen des Anpassungsvermögens bei überwinterten Fröschen*. (VI. Mitteilung vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 992; C. 1916. I. 1170.) Die Verss. ergaben, daß überwinterte Frösche bedeutend besser in Salzlsgg. leben können als Sommerfrösche, und daß ihnen der Ausgleich des osmotischen Druckes ihrer Körperfl. bedeutend schneller gelingt. Sie sind in hohem Maße resistent gegen hypertonische Fl. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 252—57. 18/2.) GRIMME.

Rudolf Müller, *Über die Wirkung von Druck auf Immunkörper und Immunreaktionen*. Es wurden die Wrkgg. vermehrten, bezw. verminderten Druckes auf Immunkörper u. Immunrkk. geprüft u. festgestellt, daß Immunkörper u. Immunrkk. durch Veränderungen des Druckes beeinflussbar sind, und daß die entstehenden Änderungen rhythmischen Schwankungen unterworfen sein können. (Wien. klin. Wehschr. 30. 841—44. 5/7. Aus d. serolog. Station d. Klinik f. Geschlechts- und Hautkrankheiten.) BORINSKI.

Bruno Brunacci, *Einfluß der Anreizung auf die Abscheidung von Verdauungsflüssigkeiten*. Vf. benutzte bei seinen Verss. folgende Reizmittel: Geschmacksreiz,

1%ige Essigsäure, welche in Mengen von 10 cm in den Mund genommen wurde und nach 2 Minuten regelmäßig erneuert wurde. — Geruchsreiz, wohlriechende Essenzen (Orchideenextrakt, Ambraessenz u. Nelkenöl), welche in kleinen Gläschen in die Nase eingeführt wurden, und schlechtriachende Körper (CS<sub>2</sub> u. Asa foetida). — Gehörreiz, Stimmgabel, Harmonium und Violine. — Lichtreiz, weißes elektrisches Licht von 10—100 Kerzen. Aus den an mehreren Tabellen erläuterten Verss. ergibt sich, daß die Schnelligkeit der Abscheidung von Verdauungsfl. abnimmt, wenn 2 Reize gleichzeitig einwirken, wobei die Intensität derselben kaum eine bedeutende Rolle spielt. Die quantitative Zus. des Speichels wird insofern beeinflußt, daß mit der Abscheidungsverminderung eine Verringerung der Alkalinität u. der elektrischen Leitfähigkeit gleichläuft, während der N-Gehalt ansteigt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 502—8. 6/5. Rom. Physiolog. Inst.)

GRIMME.

**Viktor Batke**, *Über den Einfluß des Kochsalz Hungers auf die Magenverdauung und über die Möglichkeit des Ersatzes der Salzsäure durch Bromwasserstoffsäure im Magen.* Im Chlorhunger nehmen die motorischen Leistungen des Magens ab, um durch Verabreichung einer einmaligen Kochsalzmenge am Ende einer längeren Cl-Hungerperiode sofort anzusteigen. Durch Verabreichung von NaBr am Ende einer längeren Cl-Hungerperiode zeigt sich oft keine, manchmal eine kleine Steigerung der Magenleistungen. Nach Zufuhr von NaBr während einer Cl-Hungerperiode wird im Magen des Hundes HBr neben HCl sezerniert. Das bestimmte Maximum der sezernierten HBr-Menge entspricht ungefähr der Menge der gleichzeitig sezernierten HCl. Diese HBr-Sekretion wird vom 2. Tage an bei gleichmäßiger NaBr-Zufuhr konstant, wodurch auch das Verhältnis Cl:Br im Mageninhalt ein konstantes wird. Die Magendrüsenzellen sezernieren demnach entsprechend der dem Blute gebotenen Chloride und Bromide HCl und HBr. — Die Acidität des Mageninhaltes geht im Chlorhunger parallel der Herabsetzung der Magenleistungen. Nach einmaliger NaCl-Zufuhr erreicht die Acidität sofort wieder ihren normalen Wert. Nach NaBr-Zufuhr während einer Cl-Hungerperiode steigt die Acidität viel stärker an als die motorischen Leistungen des Magens. Da trotz steigender Acidität nach NaBr-Zufuhr in einer Cl-Hungerperiode die Magenverdauung nur verlangsamt, jedoch nicht aufgehoben wird, kann die sezernierte HBr die HCl hinsichtlich der Magentätigkeit bis zu einem gewissen Grad vertreten. Die schweren allgemeinen Störungen, die im Cl-Hunger trotz mehrtägiger NaBr-Zufuhr auftreten, müssen auf Störungen im Zentralnervensystem zurückgeführt werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 89—111. 19/6. Wien. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.)

RONA.

**August Ortner**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Magenentleerung und ihrer Beziehung zur Verdünnungsssekretion des Magens.* Die Öffnung des Pylorus wird nicht durch die saure Rk. des Mageninhaltes, auch nicht durch das Auftreten von freier HCl im Antrum pylori bedingt; es scheint vielmehr ein bestimmter Verflüssigungsgrad des Mageninhaltes den Reiz dafür abzugeben. — Salzsäure von einer Konzentration von mehr als 0,3—0,4% hemmt die Öffnung des Pylorus vom Magen aus, wobei die freie HCl stärker hemmend wirkt als die gebundene. — Der durch den Pylorus tretende Mageninhalt hat nach Fleischfütterung einen fast konstanten prozentuellen Gehalt an HCl und N; die Herst. dieser Konzentration wird durch eine Verdünnungsssekretion der Magenschleimhaut bedingt. Dieses Sekret dürfte HCl-frei sein. — Die erhobenen Befunde schließen den von BOLDYREFF gefundenen Mechanismus der Konzentrationseinstellung des Mageninhaltes durch Rücktritt von Duodenalsekreten nicht aus. Es scheint vielmehr, daß beide Mechanismen an diesem Vorgang beteiligt sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 124 bis 134. 19/6. Wien. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.)

RONA.

**Erich Leschke** und **Erich Schneider**, *Über den Einfluß des Zwischenhirns auf den Stoffwechsel*. In den Verss. konnte ein irgendwie regelmäßiger und deutlicher Einfluß von Verletzungen der verschiedenen Teile des Zwischenhirns weder auf den gesamten Stoff- und Energieumsatz, noch auf den Purinstoffwechsel im besonderen, noch auf die Ausscheidung der Chloride nachgewiesen werden. Nur der Eiweißstoffwechsel erfährt durch Zwischenhirnreizung eine gewisse Hemmung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 19. 58—70. 30/6. Berlin. 2. med. Univ.-Klinik der Charité.)  
RONA.

**F. Ritter** und **W. Weiland**, *Kohlenhydratstoffwechsel bei Erkrankungen der Drüsen mit innerer Sekretion*. Vff. haben in einer Reihe von Erkrankungen wie Addison, Myxödem, Basedow Blutzuckerbestst. angestellt. Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 19. 118—33. 30/6. Kiel. Med. Klinik d. Univ.)  
RONA.

**H. Freund** und **E. Grafe**, *Über die Beeinflussung des Gesamtstoffwechsels und des Eiweißumsatzes beim Warmblüter durch operative Eingriffe am Zentralnervensystem*. 1. Mitteilung. Die Verss. an Kaninchen zeigen, daß diese bei normaler Körpertemp. mit vollkommen ausgeschalteter Wärmeregulation eine mäßige Steigerung des Gesamtstoffwechsels und eine meist außerordentliche Zunahme der Eiweißverbrennung aufweisen. Dies tritt auch dann ein, wenn die Ausschaltung der Wärmeregulation keine vollständige ist. Ähnlich verhalten sich auch die Hunde: der N-Verlust u. die Eiweißverbrennung erreichen einen enormen Umfang. Durch diese Unterss. ist ein bisher unbekannter, sehr wirksamer zentralnervöser Regulationsmechanismus im Warmblüterorganismus für die Intensität der Verbrennungen in den Geweben aufgedeckt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 168. 1—35. 19/6. Heidelberg. Med. Klinik d. Univ.)  
RONA.

**Ugo Lombroso**, *Über die Entstehung des Harnstoffs*. I. Kann das Muskelgewebe Harnstoff bilden? Aus den mit Hunden angestellten Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: Im arbeitenden Muskel kreisendes Blut erhöht merklich den Harnstoffgehalt, wobei ein künstlicher Zusatz von Aminosäure nicht nötig ist. Fleischkost erhöht die Harnstoffbildung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 569 bis 573. 20/5.)  
GRIMME.

**P. G. Unna**, *Die Wirkung des Höllensteins*. Aus der zunächst bei Einw. des Höllensteins auf tierisches Gewebe entstehenden weißen Verb.  $\text{AgNO}_3$ -Albuminat entsteht weiterhin allmählich mehr oder minder dunkel gefärbtes  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Albuminat oder Ag-Albuminat. Durch eine Reihe künstlicher Eingriffe wird dieser natürliche Vorgang so beschleunigt, daß zuweilen der Übergang zum schwarzen Ag-Albuminat momentan verläuft und darüber hinaus bis zu freiem, körnigem Ag sich erstreckt. Neben diesen Reduktionswirkungen bestehen auch oxydierende Einflüsse, infolge deren der verdunkelnde Reduktionsprozeß an bestimmten Stellen aufgehalten und nicht bis zum Silberschwarz fortgeführt wird. Für die Erforschung dieser Vorgänge ist in erster Linie Tageslicht auszuschließen, ferner bei der Herstellung der Präparate A., der die Sauerstofforte des Gewebes vernichtet und stets auch einen kleinen Teil des gebildeten  $\text{AgNO}_3$ -Albuminats herauslöst, sowie Formalin und andere reduzierende Fl. Hydrosulfit und Rongalit dienen lediglich dazu, da sie die verschiedenen Ag-Prod. momentan zu Ag reduzieren, festzustellen, bis zu welcher Tiefe das Ag in irgend einer Form eingedrungen ist. Bei Ausschluß aller dieser Faktoren läßt sich erst der reduzierende Einfluß des Gewebes bei der Versilberung

mit Sicherheit bestimmen. Die Schnitte werden in von Nd. freier Lsg. von  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  und viel Eiweiß nach DELIOUX-SCHUMACHER am Lichte bis zur Bräunung gebracht, oder es wird ein Stück  $\text{AgNO}_3$  auf das Organ gebracht, dann werden die Veränderungen geprüft, die Ätzung an gewissen empfindlichen Färbungen bewirkt. Es werden Färbungen mit  $\text{KMnO}_4$  + Methylgrün, mit Rongalitweiß, mit Methylgrün + Pyronin nach PAPPENHEIM-UNNA (M. P.) und schließlich mit Neutralviolett extra (N.V.) benutzt. Die mittels der beiden letztgenannten Farbmischungen erhaltlichen Aufschlüsse sind:

	Bei N.V. vorherrschend	Bei M. P. Kernfärbung
Säure + O . . . . .	rot	blaugrün
Säure ohne O . . . . .	blau	rot
O ohne Säure . . . . .	rotviolett	blaugrün.

Als Untersuchungsmaterial wurden nach vielerlei Verss. ausgewählt Lippe vom Pferd, Rückenhaut von Menschenleichen, Leber verschiedener Tiere, gekocht u. ungekocht. Die Verss. an diesen toten Geweben, über die Einzelheiten im Original nachzulesen sind, führten zu dem Schlusse, daß bei Verbindung des  $\text{AgNO}_3$  mit totem Gewebe keine Abscheidung von  $\text{HNO}_3$  und anderen Nitroprodd., sowie kein Freiwerden von O stattfindet. Diese rasch diffundierenden Körper sind in der Umgebung nicht nachzuweisen; es kommt nicht zur Bildung eines „Ätzhofes“ um den „Ätزشorf“. Dieser stellt sich bei geeigneter Färbung zugleich als ein Säurebezirk und ein O-Herd dar.  $\text{HNO}_3$  und ihre Prodd. müssen also an das Gewebe gebunden bleiben. Die verschiedenen bei spontaner Reduktion des Silberweißes im Gewebe ohne Lichtwirkung auftretenden Veränderungen, als „Silbergelb“, „Silberbraun“ und „Silberschwarz“ bezeichnet, und die als „Silberrotgelb“ und „Silberrotbraun“ bezeichneten, die bei gleichzeitiger Einw. des Lichtes entstehen, kommen sowohl als Färbungen des Gewebes wie auch als fein- oder grobkörnige Ndd. vor. Die erste Form zeigt die Verb. des  $\text{AgNO}_3$  mit den einzelnen Gewebselementen an, die zweite entspricht der Verb. mit den fl. Gewebsbestandteilen. Es wird noch die Löslichkeit der verschiedenen Reduktionsstufen, deren B. von dem Verhältnis zwischen den Mengen von  $\text{AgNO}_3$  und Gewebe abhängt, gegen  $\text{NaCl}$  von 20%,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  von 10%,  $\text{NH}_3$  von 10%,  $\text{KCN}$  von 2% u.  $\text{HNO}_3$  von 20% im Vergleich mit der von Ag festgestellt. Mit Hilfe dieser Kenntnis war es möglich, die Silberkörnchen der *Argyrie*, wie es schon nach Unterss. von FROMMANN wahrscheinlich war, als „Silberschwarz“ festzustellen. Bei der Wrkg. des Lichtes handelt es sich um eine solche, die für die einzelnen Spektralbezirke nicht nur verschieden, sondern teilweise entgegengesetzt ist. Gelben und roten Strahlen muß eine oxydierende Wrkg., ähnlich der von  $\text{KMnO}_4$ , zugeschrieben werden.

Es schließen sich hieran Unterss. am lebenden Gewebe, zunächst am lebenden Menschen (Leprome der Haut), dann systematisch an der Haut von Meeresschweinen. Innerhalb der ersten Stunden ist das Bild das gleiche wie bei totem, dann beginnt die Rk. des lebenden Gewebes sich geltend zu machen, zunächst durch Leukocytose, die im Anfange noch bei relativer Trockenheit verläuft, während erst nach mehr als 6 Stdn. deutliche Veränderungen an den Blutgefäßen und schließlich erheblicher Austritt von Lymphe in das Gewebe bemerkbar werden. Es bildet sich daher beim lebenden Gewebe der bekannte „Ätzhof“, zerfallend in eine innere Leukocytzone und eine äußere Zone serösen Exsudats. Als notwendige Bedingung für diese äußere Zone ergibt sich Abspaltung von  $\text{HNO}_3$  aus dem Ätزشorf und ihre Diffusion in das umgebende Gewebe. Ist sonach die „Theorie der oxydierenden Säure“ für die Wrkg. von  $\text{AgNO}_3$  erwiesen, so gelang der Nachweis der früher auch für möglich gehaltenen spontanen Wiederauflösung des

Schorfes im lebenden Organismus in keiner Weise. (Dermatolog. Wochenschr. 63. 915—67. Mit einer farbigen Tafel. 6/8. Sep. vom Vf.) SPIEGEL.

P. G. Unna und L. Golodetz, *Die Tiefenwirkung der Silberverbindungen*. Die zu untersuchenden Ag-Verbb. wurden in Substanz auf ein Muskelstück gebracht und mit einem Tropfen W. befeuchtet. Färbungen mit Hydrosulfit und Neutralviolett gaben Aufschluß darüber, wie tief das Ag in gegebener Zeit eingedrungen war, und welche Veränderung seine Verb. dabei erlitten hatte. Als Grundbedingungen für das Zustandekommen einer Tiefenwirkung ergaben sich Ionisierbarkeit, Leichtlöslichkeit in W. und oxypolare Verwandtschaft zum reduzierenden Gewebs-eiweiß. Die bedeutendste Tiefenwirkung üben demnach  $\text{AgNO}_3$  u.  $\text{AgClO}_4$ . Bindung des Salzes an das Gewebs-eiweiß bildet durchaus nicht, wie früher angenommen wurde, ein Hindernis, eher eine Förderung für das Eindringen. Die eigentlichen Eiweißverbindungen des Ag, bei denen dieses in die Eiweißmolekel eingetreten ist, wie Argonin, besitzen gar keine Tiefenwirkung, in gewissem Grade findet sich eine solche beispielsweise bei Albargin, das als Doppelverbindung von  $\text{AgNO}_3$  und Gelatose noch etwas ionisierbar ist. So fehlt auch bei Präparaten von kolloidalem Ag die Tiefenwirkung umsomehr, je reiner sie sind, völlig beim Elektrargol. (Dermatol. Wochenschr. 64. 449—67. 6/8. Sep. vom Vf.) SPIEGEL.

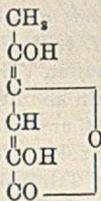
F. Koelsch, *Die Giftigkeit der aromatischen Nitroverbindungen*. Die aromatischen Nitroverbb. sind bisher in der Literatur nur als Sammelgruppe mit gleich giftiger und gleichartiger physiologischer Wrkg. besprochen worden. Vf. teilt die Erfahrungen mit, die er in Verb. mit eigenen Tierverss. bei der massenhaften Verwendung der verschiedensten Substanzen in der Munitionsindustrie sammeln konnte, und bespricht die hierbei in Frage kommenden Gesundheitsschädigungen und die gewerbehygienische Prophylaxe. Behandelt werden die nitrierten Benzole, die nitrierten Toluole, die nitrierten Xylole, die nitrierten Naphthaline, das Trinitroanisol u. die nitrierten Phenole. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Münch. med. Wchschr. 64. 965—68. 24/7. München.) BORINSKI.

B. v. Issekutz, *Über die Wirkung der Tropeine und ihrer quaternären Ammoniumbasen*. Die quaternären Ammoniumbasen der Tropeine lähmen die motorischen Nervenendigungen ungefähr 8—10 mal stärker als die Stammverbb., hingegen ist ihre reizende Wrkg. auf das Zentralnervensystem beim Frosch ungefähr 30—50 mal geringer. — Das N-Methylieren steigert die den Herzvagus lähmende Wrkg. der Tropeine beim Frosch ungefähr 8-fach. Bei den Darmbewegungen vermindert sich die Wrkg. der Tropeine durch das N-Methylieren auf den AUERBACHSchen Plexus, hingegen wird ihre lähmende Wrkg. auf die Vagusendigungen verstärkt. Gleichfalls ist die mydriatische Wrkg. des Homatropinmethylnitrats stärker als die des Homatropins; hingegen fand Vf. in dieser Hinsicht zwischen dem Atropin und seinen quaternären Ammoniumbasen keinen Unterschied. — Das N-Methylieren steigert die die Sekretionen lähmende Wrkg. der Tropeine ebenso bei Homatropin wie bei Atropin. — Es ist wünschenswert, statt des Atropins und Homatropins die bedeutend weniger toxischen, aber in therapeutischer Hinsicht wirksameren quaternären Ammoniumbasen (Eumydrin, Novatropin) mehr in Anwendung zu bringen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 19. 99—117. 30/6. Kolozsvár. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**F. Traetta-Mosca**, *Die Gärung einiger Zucker mittels Aspergillus glaucus, sowie einige Betrachtungen über die alkoholische Gärung*. Vf. hat aus dem Boden unter der Dungschicht eines Pferdестalles einen Schimmelpilz isoliert, der alle Kennzeichen des *Aspergillus glaucus* zeigt. Derselbe invertiert Rohrzucker zunächst u. liefert dann dieselben Prodd, wie in Glucose- oder Lävuloselsg. Bei der durch diesen Pilz hervorgerufenen Gärung wurde eine noch unbekannte Substanz, wahrscheinlich das  $\gamma$ -Lacton einer Trioxyhexadiensäure, isoliert, die mit Bierhefe weiter vergärbar ist und dann A. liefert.

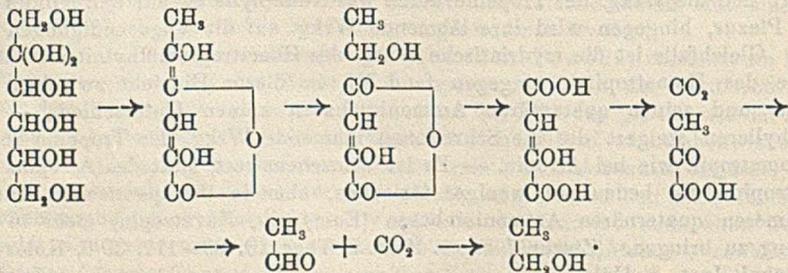
**Experimentelles.** Der genannte Pilz wurde in Reinzucht gewonnen. Er entwickelt sich am schnellsten in Lävuloselsg., langsamer in Glucose- oder Rohrzuckerlsg. Lävulose- und Glucoselsg. zeigen bei der Vergärung konstante Abnahme von Drehungsvermögen u. Reduktionsvermögen bis 0, Rohrzuckerlsg. zeigt zunächst Umkehrung der Rechtsdrehung in Linksdrehung und Zunahme des Reduktionsvermögens, dann Abnahme von Drehung und Reduktionsvermögen, aber nicht bis zum völligen Verschwinden. Aus allen drei Zuckerarten entsteht die gleiche Substanz. Nach zwei Monaten (bei 37°) liefert die Rohrzuckerlsg. beim Extrahieren mit Essigester eine Verb.  $C_6H_6O_4$ , für die Vf. nebenstehende Formel annimmt. Weiße, prismatische Nadeln aus Aceton, die sich am



Licht violett färben, F. 154°, sl. in W., A., Aceton, zwl. in Ä. u. Essigester, unl. in Bzl. und Chlf. Unbeständig gegen Permanganat. —  $\text{Cu}(C_6H_5O_4)_2 + H_2O$ . Nd. mit Kupferacetat in wss. Lsg. Himmelsblaues, krystallinisches Pulver. (Mikroskopische Spieße.) Nimmt bei Gegenwart von Palladium die zwei Doppelbindungen entsprechende Wasserstoffmenge auf. Das Hydrierungsprod. wurde nicht fest erhalten. Liefert mit Brom in Eg. eine bromhaltige Verb. (Farblose Tafeln, F. 99°). — *Diacetylverb.*,  $C_6H_4O_4(CO \cdot CH_3)_2$ . Durch Erhitzen

mit Essigsäureanhydrid und etwas  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln aus Essigester, F. 102°. — *Dibenzoylverb.*,  $C_6H_4O_4(CO \cdot C_6H_5)_2$ . Mit Benzoylchlorid und Pyridin. Weiße Täfelchen aus A., F. 134—135°, unl. in W., wl. in Ä., l. in w. A. und Bzl., l. in k. Eg. und Salzsäure. Die Verb.  $C_6H_6O_4$  wird von Bierhefe unter B. von A. vergoren.

Vf. nimmt an, daß die von ihm isolierte Verb.  $C_6H_6O_4$  ein Zwischenprod. der alkoh. Gärung der Zucker ist, und schlägt z. B. für die Gärung der Lävulose folgendes Schema vor:



(Annali chim. applicata 1. 477—92. 1914. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**Elisa Mutto und Gino Polacci**, *Neuere Untersuchungen über die Veränderlichkeit einiger Mikromycetenarten*. Die Vf. führen den experimentellen Nachweis,

daß durch geeignete Variierung des Nährbodens gewisse Mikromyceten ihren äußeren Habitus vollständig verändern könnern. Farbstoffe werden gebildet oder verschwinden, die Sporen nehmen Formen an, welche für andere Arten charakteristisch sind. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 498—502. 6/5. Pavia. Botan. Inst.) GRIMME.

P. G. Unna, *Die Rosaniline und Pararosaniline*. Mit reinsten Proben von den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. hergestellter Farbstoffe, u. zwar von Krystallviolett, Äthylviolett, Methylviolett 2 B und 2 R aus der Pararosanilinreihe, sowie mit Gentianaviolett u. Viktoriablauf aus der Rosanilinreihe konnte eine Beobachtung, die Vf. bereits vor 30 Jahren gemacht und zu theoretischen Erörterungen über den Einfluß von  $\text{CH}_3$  im Kern verwertet hat, durchaus bestätigt werden. Bei Behandlung der mit Rosanilin überfärbten Leprabacillen mit J und folgender Entfärbung mit A. erhält man nur Stäbchen, ebenso wie bei Entfärbung mit SS., bei gleicher Behandlung der mit Pararosanilin überfärbten Bacillen dagegen die von LUTZ entdeckte Kokkothrixform. Die Erscheinung wird auf die stärkere Bindung des J in den Pararosanilinen zurückgeführt, die demnach durch Eintritt des  $\text{CH}_3$  in den Kern eine Hinderung erfährt, während die Substituenten am N bedeutungslos erscheinen. Verunreinigung der Pararosaniline mit gleichen Mengen von Rosanilinen hatte eine Beseitigung, bezw. Verwischung der Kokkothrixbilder zur Folge. (Dermatol. Wochenschr. 64. 409—19. 6/8. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

L. Nègre, *Untersuchungen über die Pseudodysenteriebacillen unter dem Gesichtspunkt ihrer Verwandtschaft mit den Dysenteriebacillen und dem Bacterium coli*. Im Institut PASTEUR d'Algérie bei Darmerkrankungen isolierte Stämme unbeweglicher (12) und beweglicher (6) Bacillen mit der gemeinsamen Eigenschaft, Milchzucker und Traubenzucker unter B. von Gas zu vergären, wurden bzgl. ihrer kulturellen, biochemischen, agglutinierenden und komplementbindenden Eigenschaften untereinander und mit echten Dysenterie- und Colistämmen verglichen. Sie erwiesen sich danach sämtlich als Glieder einer Gruppe, die zwischen den beiden anderen einen Übergang zu bilden scheint. Abgesehen von dem häufigen Fehlen der Beweglichkeit, stimmen sie in den wesentlichen Merkmalen mehr mit Bact. coli überein, in dessen Gruppe DOPTER (Bull. de l'Inst. PASTEUR 1916. I. 49) sie einreihen wollte. (Ann. Inst. Pasteur 31. 172—86. April.) SPIEGEL.

Beniamino Peyronel, *Ein für Italien neuer Kartoffelparasit: Spondylocladium atrovirens Harz*. Eingehende botanische und physiologische Beschreibung des Parasiten und seiner Einw. auf die befallene Kartoffel. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 509—12. 6/5. Rom. Station f. Pflanzenpathologie.) GRIMME.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. S. Waterman, *Spontane Infektion einer gesättigten Kaliumchloratlösung*. Eine gesättigte  $\text{KClO}_3$ -Lsg. zeigte nach mehrwöchentlichem Stehen B. von Schimmel und Hefepilzen. Die Verwendung von  $\text{KClO}_3$  als Antisepticum erscheint hiernach unberechtigt. (Chemisch Weekblad 14. 514—15. 2/6. [Mai]. Dordrecht.) BYK.

H. Wefers Bettink, *Acetylen und Acetylenvergiftungen*. Vf. bespricht die Eigenschaften und die Giftigkeit des Acetylens. (Pharmaceutisch Weekblad 54. 413—16. 5/5. Utrecht.) SCHÖNFELD.

**H. Kutenkeuler**, *Nahrungsmittelchemie und Nahrungsmittelkontrolle im Kriege*. Zusammenfassende Besprechung aller auf diesen Gebieten beobachteten Erscheinungen, insbesondere der beiden Hauptaufgaben der Nahrungsmittelchemie, die Erhaltung der vorhandenen Lebensmittel und deren Streckung, und der Aufgabe der Nahrungsmittelkontrolle, die hauptsächlich in der Bekämpfung des Ersatzmittelschwindels besteht. (Die Naturwissenschaften 5. 469—74. 13/7. Elberfeld.) RÜHLE.

**Paul S. Arnp, Horace C. Huish und H. Droop Richmond**, *Die Zusammensetzung der Milch*. Frühere Angaben (vgl. The Analyst 39. 243; C. 1914. II. 342) werden durch Unterss. aus den Jahren 1914, 1915 u. 1916 erweitert. Diese gründen sich auf entsprechend 19317, 16118 und 14286 Proben und ergeben folgende Jahresdurchschnittswerte für (v. H.):

	Morgenmilch			Abendmilch		
	1914	1915	1916	1914	1915	1916
D. . . . .	1,0318	1,0319	1,0319	1,0316	1,0318	1,0317
Trockenrückstand . . .	12,40	12,53	12,55	12,64	12,71	12,79
Fett. . . . .	3,59	3,67	3,70	3,84	3,85	3,94.

In umfangreichen rechnerischen Ausführungen werden die „wahrscheinlichen Zahlen“ der Ergebnisse erörtert. (The Analyst 42. 118—24. April. [7/3.\*] Aylesbury Dairy Company.) RÜHLE.

**G. Paris**, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Weinbereitung*. Bericht über neuere Arbeiten betreffend die Verwendung von freier und gebundener  $\text{SO}_2$  in der Weinbereitung, Einw. von  $\text{SO}_2$  auf die Weinbestandteile, ihr Nachweis und die einschlägliche Gesetzgebung. (Annali chim. applicata 5. 27—61. 1916. Avellino. Weinbauschule.) GRIMME.

**Mario Topi**, *Versuche über die Bekämpfung des Sauerwurms beim Wein*. Desinfektionsverss. durch Bespritzen mit Bleiarseniat u. Tabakabkochungen gaben in allen Fällen eine Abnahme der Entw. des Sauerwurms auf infizierten Weinstöcken. Eine vollständige Abtötung konnte in keinem Falle konstatiert werden, desgleichen nicht, ob die Einw. mehr bei Eudemis oder Conchilis erfolgt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 258—61. 18/2.) GRIMME.

**Alfred Hasterlik**, *Wasserglas als Eierkonservierungsmittel*. Es wird ausgeführt, daß sich an der Darst. des Wasserglases während der Kriegszeit nichts geändert hat, und die Warnung vor dem Sulfatwasserglas unberechtigt ist, vorausgesetzt, daß dieses vorschriftsmäßig gewonnen worden ist. Zum Konservieren von Eiern eignen sich Prodd., die 36,7%  $\text{SiO}_2$  u. 10,25%  $\text{Na}_2\text{O}$ , bzw. 24,2%  $\text{SiO}_2$  auf 8,89%  $\text{Na}_2\text{O}$  enthalten. Als ungeeignet erwiesen sich Lsgg. von 1,40%  $\text{SiO}_2$  u. 23,71%  $\text{Na}_2\text{O}$ . (Pharm. Zentralhalle 58. 265—66. 7/6. München.) DÜSTERBEHN.

**G. Ficai und R. Perotti**, *Über ein neues Brotverderben durch Hefe, welche mit Oospora variabilis Lindner infiziert ist*. Das Verderben des Brotes zeigt sich durch Auftreten eines milchweißen Kringes um die Brotporen an. Die Eigenschaften und Beschaffenheit des Schädling und seine Kulturbedingungen werden eingehend beschrieben, Kulturen und Infektionsverss. wurden ausgeführt. Die Vf. schließen aus ihren Unterss., daß genügend hohe Temp. des Backofens und genügendes Durchbacken die Entw. des Schädling verhindern. Hohe Feuchtigkeit des Teiges und zu große Form des Brotes begünstigen sein Wachstum. Geeignete Aufbe-

wahrung und Reinzucht der Hefe sind von größter Wichtigkeit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 513—16. 6/5. Rom. Bakteriolog. Lab., u. Arezzo. Hyg. u. landwirtsch. Genossenschaftslab.) GRIMME.

A. J. C. de Waal, *Über Sojaprodukte*. Vf. erörtert die verschiedenen Verwendungsarten der Sojabohnen. (Chemisch Weekblad 14. 344—56. 14/4. Gravenhagen.) SCHÖNFELD.

H. Serger, *Die Schalen und Kerne der Apfelsine. Ihre Verwertbarkeit zur menschlichen Ernährung*. Die Gewichtsverhältnisse zwischen Gesamtf Frucht, Reinf rucht, Schale u. Kernen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Schale enthält beträchtliche Nährwerte. Verss. zur Herst. von Marmeladen wurden ausgeführt. Der Gehalt der Kerne an Fett u. Protein ist beträchtlich. (Chem.-Ztg. 41. 517—18. 27/6. Lab. d. Vers.-Station f. d. Konservenind. Dr. SERGER u. HEMPEL, Braunschweig.) JUNG.

Georg Joachimoglu, *Ist der Genuß von Saccharin gesundheitsschädlich?* Saccharin ist für normale Menschen ein vollkommen harmloser Körper. Auch beim kranken Menschen hat man ungünstige Wrkgg. nicht beobachtet. Eigene Verss., bei denen von drei erwachsenen Personen je 100 g einer Speise genossen wurde, die in dieser Menge 1,2 g Saccharin enthielt, haben keinerlei Schädigungen oder Störungen im Befinden der Versuchspersonen ergeben. (Ztschr. f. ärztliche Fortbildung 14. Nr. 9. 1—8. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

G. A. Stutterheim, *Der Gefrierpunkt von Kuhmilch*. (Vgl. VAN DER LAAN, Chemisch Weekblad 12. 522; C. 1915. II. 550.) Eine Milchverfälschung durch Wasser darf nicht angenommen werden, wenn der Gefrierpunkt zwischen 0,52 bis 0,54° beträgt, ohne eine Stallprobe untersucht zu haben. Da es nicht immer möglich ist, sich eine Stallprobe zu verschaffen, so kann ein Zusatz von 8% W. nicht festgestellt werden. (Pharmaceutisch Weekblad 54. 458—59. 12/5. Deventer.) SCHÖNFELD.

Rinaldo Binaghi, *Die Unterdrückung des Nahrungsmittelbetrugs und die soziale Wirkung der Nahrungsmittelchemie*. Über Nahrungsmittelfälschung im allgemeinen, staatliche Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung mit besonderer Berücksichtigung der Nahrungsmittelkontrolle durch staatlich angestellte Nahrungsmittelchemiker. (Annali chim. applicata 4. 56—69. 1915.) GRIMME.

J. Nevinny, *Zwei neue Fälschungsmittel*. Ein stark gebrannter Kaffeezusatz enthielt neben Elementen der Kaffeebohne große Mengen zerkleinerter Käfer, ein verfälschter Pfeffer bestand in der Hauptsache aus den gepulverten Samen von *Spergula vulgaris*. (Pharm. Post 50. 453—54. 30/6. Innsbruck. Pharmak.-pharmakogn. Inst.) DÜSTERBEHN.

## Medizinische Chemie.

Leo Jarno, *Über Mononucleose bei Malaria*. Bei Massenunterss. von Malaria-kranken hat sich ein häufig wiederkehrendes charakteristisches Blutbild gezeigt: Die Zahl der großen Mononucleären und der Übergangszellen schien vermehrt zu sein. Die Zählung der weißen Blutkörperchen zeigte, daß diese Zellen tatsächlich statt der normalen 3—8% in einer viel größeren Menge, 15—34%, vorhanden waren. (Wien. klin. Wchschr. 30. 914—15. 19/7. Aus der Zweigstelle des K. K. Großen mobilen Epidemielab. Nr. 2 der K. K. Salubritätskommission Nr. 5.)

BORINSKI.

**R. Kraus, J. Penna und Bonovino Cuenca,** *Über Heterobakterientherapie und Proteinotherapie.* Vff. schildern die Entw. der Heterobakterientherapie, welche auf der Tatsache beruht, daß man mit anderen Bakterien, als denjenigen, welche die Erreger sind, eine günstige Beeinflussung einer Infektionskrankheit hervorzurufen imstande ist. Aus der Erkenntnis, daß diese Wrkg. nicht nur den abgetöteten Bakterien, sondern auch deren Extrakten und Eiweißkörpern verschiedener Art zukommt, haben KRAUS u. seine Mitarbeiter weiterhin den Begriff der Heteroproteinotherapie entwickelt. Aus den bisherigen Verss. bei Typhus abdominalis ging hervor, daß die Proteinotherapie entweder mit Deuteroalbumose MERCK oder mit Bakterienextrakten bei Infektionskrankheiten verschiedener Art zu günstigen therapeutischen Ergebnissen führen dürfte. Die bisherigen Angaben bezogen sich jedoch nur auf Typhuskranke oder puerperale Infektionen, welche möglicherweise gegenüber verschiedenen Bakterien, Albumosen und Extrakten stärker reagieren konnten als nicht fiebernde Menschen. Um diese Lücke auszufüllen, wurden auch nicht fiebernde Fälle von Lepra zu diesen Verss. herangezogen. Aus den Verss. ging hervor, daß auch der Nichtfiebernde shockartig reagieren kann, daß also die Rk. keine einer Infektionskrankheit eigene ist, sondern daß es sich um eine Rk. des Organismus auf bestimmte Körper eiweißartiger Natur überhaupt handelt. Welcher Mechanismus dieser Rk. zugrunde liegt, ist nicht geklärt. Mit der Auffassung über die Heilung durch Antikörper steht diese Therapie jedoch nicht im Einklang. Die Rk., welche nach intravenöser Injektion auftritt, ist keine notwendige Voraussetzung für die Heilerfolge. Der Schüttelfrost ist nur eine akzidentelle Erscheinung, welche mit der Heilung in keinem Zusammenhang steht. Durch die intramuskuläre Injektion kann man zu gleichen Heileffekten gelangen, allerdings nicht in 24 Stdn. wie bei der intravenösen Injektion. (Wien. klin. Wchschr. 30. 869—74. 12/7. Aus d. bakter. Inst. d. Departamento Nacional de Hygiene u. dem Infektionsspital Muñiz in Buenos Aires.)

BORINSKI.

**Hermann Fühner,** *Der Arsenwasserstoff und seine therapeutische Verwendung.* Bei künstlich anämisch gemachten Ratten wurde mittels Arsenwasserstoff eine starke Zunahme der roten Blutkörperchen erzielt. Es wurde beobachtet, daß an anfänglich giftig wirkende, blutzerstörende Gaben bei wiederholter Anwendung Gewöhnung eintritt, so daß die Erythrocytenzahl zur ursprünglichen Norm u. darüber hinaus ansteigt. Für die therapeutische Verwendung des  $AsH_3$  ist noch folgendes von Wichtigkeit: Als Gas durch die Lunge eingeatmet, gelangt die Verb. direkt zum Blut unter Umgehung des Magen-Darmkanals. Hierin liegt ein großer Vorteil, da die innerlich gegebenen Arsenverb. leicht Dyspepsien verursachen. Infolge dieser Anwendung und der großen Affinität des Gases zu den Blutkörperchen ist anzunehmen, daß sich mit den geringsten absoluten Arsenmengen therapeutische Wrkgg. erzielen lassen. (Dtsch. med. Wchschr. 43. 907—8. 19/7. Aus d. Pharm. Inst. d. Univ. in Königsberg i. Pr.)

BORINSKI.

**J. Morgenroth und R. Bieling,** *Über experimentelle Chemotherapie der Gasbrandinfektion.* Dem Chinin u. dem Optochin kommt eine verhältnismäßig geringe, im wesentlichen quantitativ gleichartige hemmende Wrkg. gegenüber dem Gasbrandbacillus zu. In der Regel hemmen Verdünnungen von 1:2500 das Wachstum, während bei 1:5000 ungehemmte Entw. stattfindet. Gelegentlich erwiesen sich auch noch Konzentrationen des Optochins von 1:5000 bis 1:7000 als voll wirksam, während in einem Falle auch noch die Verdünnung von 1:500 versagte. Das Isoamylhydrocuprein (Eucupin) zeigte eine erheblich gesteigerte Wrkg. Es genügte eine ca. zehnmal geringere Konzentration als beim Optochin, nämlich 1:20 000 bis 25 000 zur völligen Wachstumshemmung. Nur zweimal versagten Verdünnungen

unter 1 : 10 000. Als Durchschnittszahl darf man Werte von etwas über 1 : 20 000 ansehen. Eine weitere erhebliche Steigerung zeigte das Isoctylhydrocuprein mit Durchschnittswerten von 1 : 40 000. Es wirkt demnach ca. noch einmal so stark wie das Eucupin u. 15—20-mal so stark wie das Chinin u. das Optochin. Die Decylverb. zeigte wieder eine starke Abnahme in der hemmenden Wrkg. Ebenso zeigten Verss. mit den sogen. Chinatoxinen, und zwar mit den vom Isoamylhydrocuprein und den vom Isoctylhydrocuprein abgeleiteten eine geringe Wrkg. dieser Verbb., die auch im Tiervers. hinter den genannten Homologen zurückblieben. Weitere Verss. ergaben, daß durch das Isoctylhydrocuprein nicht nur eine Entwicklungshemmung, sondern eine Abtötung der Gasbrandbacillen stattfindet. Eine Festigung tritt im Laufe von sechs Generationen nicht ein. Die Ergebnisse der Reagensglasverss. wurden durch das Tierexperiment bestätigt. (Berl. klin. Wehschr. 54. 723 bis 726. 23/7. Aus d. bakter. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ. Berlin.) BORINSKI.

August Bier, *Über die Behandlung von heißen Abszessen, infektionsverdächtigen und infizierten Wunden im allgemeinen und mit Morgenrothschen Chininderivaten im besonderen.* Die Chininderivate, insbesondere das am meisten verwendete Eucupinum bihydrochloricum, haben sich bei der Behandlung geschlossener, durch Strepto- und Staphylokokken verursachter Abszesse mit Ausschluß der Pleuraempyeme bewährt. Bei letzteren haben sie gänzlich versagt. Ebenso haben sie versagt bei den fortschreitenden Phlegmonen, mit Ausnahme der der Gelenke. Für die Kriegschirurgie kommt in erster Linie die prophylaktische Behandlung u. die Behandlung ganz frischer Infektionen in Betracht. Öl- und Glycerinlsgg. haben sich bei der Wund- und Abszießbehandlung nicht besser bewährt als die wss. Lsg. von Eucupinum bihydrochloricum. In Pulverform wurde das Eucupin nur in einem Falle angewandt, weil es Reizerscheinungen und Bindegewebsnekrose verursachte. (Berl. klin. Wehschr. 54. 717—22. 23/7. Aus d. chirurg. Univ.-Klinik in Berlin.)

BORINSKI.

Stephan, *Wundbehandlung mit Carrel-Dakinscher Lösung und offene Wundbehandlung (O. W. B.).* Nach den vorliegenden Erfahrungen ist die Anwendung der CARREL-DAKINSchen Lsg. bei infizierten Wunden als eine Verbesserung gegenüber den bisher geübten Verfahren anzusehen. Ihre Vereinigung mit der offenen Wundbehandlung ist als besonders günstig zu bezeichnen. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 945. 26/7.)

BORINSKI.

Richter, *Über Kaliumpermanganbehandlung; dazu einige andere Feldnotizen.* Vf. empfiehlt die Anwendung von  $\text{KMnO}_4$  in der Chirurgie, therapeutisch bei der Behandlung von Hautaffektionen, verdünnt zur internen Behandlung, z. B. bei Typhus, in Klysmen bei Ruhr. Konzentrierte Lsgg. sind nur dann anzuwenden, wenn man kleinere verschmutzte Verwundungsbezirke tief desinfizieren will. — Eine weitere Notiz empfiehlt die Verwendung von Zigarrenaschelauge für Gurgelwässer u. zu Waschwzwecken. (Münch. med. Wehschr. 64. 962. 17/7.) BORINSKI.

Jules Courmont und A. Roचाix, *Experimentelle Untersuchungen über die Impfung gegen Typhus (gemischter Impfstoff TAB). Leukocytose-Agglutinine.* Es wurden die Erscheinungen untersucht, die bei Hunden nach subcutaner Anwendung des genannten, gegen Typhus und Paratyphus zugleich gerichteten Impfstoffs auftreten. Der schon bekannten Hyperleukocytose, die nach mit Ä. behandeltem Impfstoff schwächer als nach erhitztem auftritt, geht zunächst, 2—4 Stunden nach der Impfung, eine Leukopenie voran, ebenso wie nach Impfung mit lebenden Typhusbacillen und anderen Antigenen. Auch läßt sich nach der Zeit der Hyperleukocytose, besonders nach Anwendung großer Mengen des Impfstoffs, ein zweites

Leukopeniestadium beobachten. In diesem Falle ist das Bild nach der zweiten Injektion sehr ähnlich dem nach der ersten, während bei Anwendung geringer Mengen die Hyperleukocytose nach der zweiten stärker ist. Bei großen Mengen bewirkt schon die dritte Injektion kaum noch merkliche Hyperleukocytose, bei kleinen eine solche, die zwar höher ist als diejenige nach der ersten, aber geringer als nach der zweiten und schneller abfällt. Stets ist die der Hyperleukocytose folgende Leukopenie nach der dritten Injektion deutlicher ausgesprochen als sonst. Die Erscheinungen nach einer vierten Injektion sind sehr unregelmäßig. — Die auf die Injektionen folgende Hyperleukocytose erstreckt sich hauptsächlich auf die neutrophilen vielkernigen Zellen, während die eosinophilen unverändert bleiben. Gewöhnlich folgt dann eine Phase der Vermehrung einkerniger Zellen (Lymphocytose), oft bis zu 40% u. selbst darüber, nach den ersten Injektionen, der Leukopenie parallel. Die beim Menschen beobachtete Vermehrung neutrophiler Myelocyten neben der Polynukleose tritt beim Hunde nur unregelmäßig und schwach auf. — Bzgl. der B. von Agglutininen wurden die Schlüsse WIDALS in allen Punkten bestätigt. — Für die Praxis ergibt sich Empfehlung einer Einschränkung der Injektionen auf zwei unter Vermehrung der jedesmal zu verwendenden Menge. (Ann. Inst. Pasteur 31. 187—203. April. [20/1.] Inst. bactériol. de Lyon.) SPIEGEL.

G. Scherber, *Die Behandlung der Skabies mit Erdöl aus Kleczany*. Das Erdöl aus Kleczany hat sich als ein rasch in die oberflächlichen Hautschichten eindringendes, die Skabiesmilben sicher abtötendes Mittel bewährt. Infolge seiner Feuergefährlichkeit ist es mit einer gewissen Vorsicht anzuwenden. (Wien. klin. Wchschr. 30. 850—52. 5/7. Hautabteilung d. Rudolfsipitals in Wien.) BORINSKI.

Pilzer, *Über Skabies (Krätze) und deren Behandlung mit Erdöl (Rohöl) Kleczany*. Die Verss. des Vfs. haben ergeben, daß das Erdöl „Kleczany“ ein gutes Parasitizidium darstellt und auch ein gutes Antiparasitikum ist, da es von den in Behandlung stehenden Individuen das Fernhalten aller Epizoen bewirkt. Auf das Allgemeinbefinden übt die Behandlung mit Erdöl keine nachteiligen Wirkungen aus. (Wien. klin. Wchschr. 30. 852—53. 5/7. K. K. Epidemiespital Neu-Sandez.) BORINSKI.

## Pharmazeutische Chemie.

A. Tschirch, *Hundert Jahre Mutterkornforschung*. Bericht über die bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiete der Mutterkornforschung, denen Vf. einige Bemerkungen über die Herst. des Extraktes und die Wertbest. desselben anschließt. Eine Beilage gibt die Beziehungen der Mutterkornbasen zu den Alkaloiden und Eiweißsubstanzen wieder u. entwickelt unter Benutzung der Anschauungen von BAEYER, DRECHSEL, TRIER, PICTET u. a. eine Theorie ihrer Synthese. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 305—9. 31/5. 317—21. 7/6. 329—34. 14/6. 345—47. 21/6. 357—59. 28/6.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Anbau von Arznei- und Nutzpflanzen*. Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker in Berlin-Dahlem. (Pharm. Post 50. 481. 11/6.) DÜSTERBEHN.

L. Karczag, *Über das Perkaglycerin*. Perkaglycerin hat sich für kosmetische Zwecke und bei äußerlicher Anwendung sehr gut bewährt. Innerlich genommen, bewirkt es, mit W. zu einem Drittel verdünnt, in Gaben von 15—20 g einen leichten Stuhlgang. Die Anwendung wird in allen Fällen, wo eine organische Darmerkrankung nicht vorliegt, empfohlen. Die Wrkg. ist prompt und wird fast nie von

Nebenerscheinungen begleitet. (Wien. klin. Wchschr. 30. 887. 17/7. Aus der III. med. Klinik d. Kgl. Univ. in Budapest.)

BORINSKI.

Otto Rammstedt, *Novojodin, ein neues Wundantisepticum*. Das Novojodin ist das Hexamethylentetramindijodid,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{J}_2$ , ein geruchloses, feines, amorphes, bräunliches, lichtbeständiges Pulver, nahezu unl. in den meisten Lösungsmitteln. Mit Olivenöl, fl. Paraffin, Glycerin, Kollodium usw. läßt es sich zu 10–20%ig., nur langsam absetzenden Aufschwemmungen vereinigen. Gegen Temp. bis zu 75° ist das Novojodin beständig. Nach MAX EUGLING, ALFRED DEUTSCH, M. LIEBER u. A. ist das Novojodin an antiseptischer Kraft dem Jodoform überlegen, es wirkt durch Zerfall in Jod und Hexamethylentetramin, bezw. Formaldehyd; es ist ungiftig, geruch- und reizlos. (Pharm. Zentralhalle 58. 299–303. 28/6. 311–16. 5/7.)

DÜSTERBEHN.

Reutter, *Einheimische Drogen*. Zusammenstellung der in der Schweiz einheimischen Drogen, ihr Trockenverlust, Angaben über den Gehalt an wirksamer Substanz, Preis der getrockneten Droge und ihres reindargestellten wirksamen Prinzips. Betreffs des Tabellenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 374–76. 5/7.)

GRIMME.

Domenico Marotta, *Die medizinisch angewandten chemischen Verbindungen, welche durch Fabrikmarken geschützt sind, und ihre Ersatzprodukte*. Herst. und Eigenschaften von Aspirin, Duotal, Veronal, Antipyrin, Pyramidon, Dermatol, Diuretin u. Urotropin, sowie ihrer identischen Ersatzpräparate des Handels. (Annali chim. applicata 3. 325–39. 1915. Rom. Chem. Lab. des Gesundheitsdienstes.)

GRIMME.

A. Goris, *Präparation von Katgutfäden*. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 70 bis 81. März-April. 141–54. Mai-Juni. — C. 1917. I. 1133.)

GRIMME.

## Agrikulturchemie.

G. Pieri, *Der elektrische Widerstand des Grundwassers. Untersuchung über die Verdünnungskurve*. Nach den Verss. des Vfs. bietet die Best. des elektrischen Widerstandes keine Handhabe zur Identifizierung eines bestimmten W. Dagegen gibt die Verdünnungskurve wertvolle Anhaltspunkte. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Annali chim. applicata 4. 93–111. 1915. Pisa. Hyg. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

C. Lumia, *Der Prozeß der Denitrifizierung im Ackerboden und über Verdorungserscheinungen in der Wärme und Kälte*. Stickstoffdünger werden am besten gegen vorzeitige Denitrifizierung durch einen Zusatz von Calciumcyanamid geschützt, wodurch gleichzeitig ihre Ausnutzbarkeit gesteigert wird. Das Phänomen der Fröhdürre beruht ausschließlich auf vorzeitiger Denitrifizierung und dadurch bedingten N-Mangel. (Annali chim. applicata 4. 1–55. 1915. [Mai.] Rom. Techn. Inst.)

GRIMME.

D. A. Gilchrist und Henry Louis, *Basische Schlacke in ihrer Einwirkung auf die Steigerung der landwirtschaftlichen Erträge*. Vf. besprechen zusammenfassend die Gewinnung basischer Schlacken und die davon erzeugten Mengen, die Zus. basischer Schlacken und von Mineralphosphaten, im besonderen im Hinblick auf ihren Wert als Düngemittel. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 261–64. 15/3. [5/2\*].)

RÜHLE.

**K. Andrlík**, *Wirkt ein Zusatz von Schwefelsäure zum Ackerboden auf die Vegetation der Rübe ein?* Um die Menge der im Boden in für die Pflanzen leicht zugänglicher Form vorhandenen Nährstoffe zu erhöhen u. damit einen höheren Erntertrag zu erzielen, wäre es zweckmäßig, Verff. zu kennen, mittels deren die in den Böden in der Regel in großer Menge vorhandenen Nährstoffe in solche leicht zugänglicher Form übergeführt werden können. Es wurden deshalb, um vorläufige Aufschlüsse hierüber zu erlangen, einige Verss. mit  $H_2SO_4$  angestellt, nach denen diese wahrscheinlich unter den Bedingungen der Verss. keine höhere Rübenernte bewirkt, aber auch bei reifen Rüben keine nachteilige Wrkg. auf den Zuckergehalt und die Saffreinheit ausübt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 41. 685—88. Juli. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

**Hugo Stoltzenberg** und **Clara Stoltzenberg**, *Ernährungsphysiologische Studie über die Extraktivstoffe der Melasse*. Verss. mit Melasse, die mit Alkohol extrahiert war, ergaben, daß die beobachteten Schädigungen bei Melassefütterung in erster Linie durch die *Extraktivstoffe* bedingt sind. (Chem.-Ztg. 41. 509. 23/6. Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) JUNG.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**A. van der Veen**, *Röntgenogramme von Krystallzwillingen*. Zeigt ein Röntgenbild eine zu hohe Symmetrie, so ist zu vermuten, das der Parameter des betreffenden Krystallgitters von der Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist. Dies wird durch das Verhalten von Krystallzwillingen näher begründet. (Chemisch Weekblad 14. 488—91. 26/5. Leiden.) BYK.

**A. van der Veen**, *Polysymmetrie*. Bemerkungen über die Energieänderungen beim Übergang von Krystallen zu solchen höherer Symmetrie. Bei azentrischen Krystallen ändert Polysymmetrie naturgemäß die pyroelektrischen Eigenschaften. (Chemisch Weekblad 14. 508—14. 2/6. [Mai]. Leiden.) BYK.

**F. M. Jaeger**, *Über Pasteurs Entdeckung der Beziehung zwischen molekularer und physikalischer Dissymmetrie*. Populärer Vortrag. (Chemisch Weekblad 14. 706—32. 4/8. [14/7.] Haag.) BYK.

**C. Schmidt**, *Asbest und Nephrit von Poschiavo in Graubünden*. Die Vorkommnisse auf Alpe Quadrata daint, Alpe Quadrata di fuore, Urgnasco und Piatte di Canciano werden unter Beifügung von Analysen kurz beschrieben. Es sind zwei vollkommen verschiedene, in absolut gleichartigem Serpentin auftretende Prodd., nämlich 1. ein langfaseriger, spinnbarer eigentlicher Asbest (kalkfreier Chrysotilasbest) von Quadrata und Urgnasco, der in spärlichen Massen auftritt, 2. ein schieferiger, zum Teil asbestisierter Nephrit (kalkhaltiger Tremolitasbest) von Piatte di Canciano, der Klüfte ausfüllt oder linsenförmige Einlagerungen bildet, und zwar in größeren Mengen auftritt, aber technisch schwer verarbeitbar ist. (Ztschr. f. prakt. Geologie 25. 77—81. Mai. Basel.) ETZOLD.

**J. Stauffacher**, *Chamosit-Eisenglanz-Pisolith in der oberen Kreide (Seewerschichten) an der Dents du Midi (Wallis)*. Das beschriebene Lager erreicht an seinem Ausgehenden 2 m Mächtigkeit und ist, wie durch Fossilien nachgewiesen wurde, dem Seewerkalk eingeschaltet. Zwei Analysen von Hinden sind beigegeben und weisen einen Gehalt von etwa 30% metallischem Eisen (vorwiegend als Chamosit) nach. (Ztschr. f. prakt. Geologie 25. 87—90. Mai. Basel.) ETZOLD.

**Henry Hubert, Die Diabase des Fouta-Djalon und ihre Kontaktwirkungen.**

Die nördliche Partie des Fouta-Djalon ist die einzige Gegend Westafrikas, in der auf einem Vertikalschnitt eine ununterbrochene Folge von Diabasen mit Zwischenlagerungen von sedimentären Gesteinen beobachtet werden kann. Die tonigen Sedimente sind in Hornsteine umgewandelt, welche ebenso wie die Diabase petrographisch kurz beschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 434—37. [12/3.\*].) ETZOLD.

**A. Lacroix, Über die Umwandlung einiger basischer Eruptivgesteine in Amphibolite.** Vf. tritt dafür ein, die krystallinen Schiefer durch paramorphe Umwandlung präexistierender Eruptivgesteine, d. h. also, durch ohne beträchtliche Änderung der chemischen Zus. bewirkte molekulare Umwandlungen zu erklären. Es handelt sich also bei den folgenden Beispielen um Orthogneise im Sinne ROSENBUSCHS. Die Auswahl solcher Beispiele ist deswegen schwer, weil nur selten der sichere Nachweis der schrittweisen Herausbildung krystalliner Schiefer aus einem Eruptivgestein geführt werden kann. Das erste Beispiel betrifft den Hyperstenith (Norit, Bestandteile: Hypersten, Labrador) von Arvieu, der durch schrittweise verfolgbare Umwandlung zu einem Amphibolit (rhombischer oder monokliner Amphibol, Granat und Albit) wird. Durch Analysen wird gezeigt, daß die Zus. des Amphibolits mit der des Norits fast übereinstimmt. Das zweite u. dritte Beispiel bilden feldspatführende Websterite und Diallagite von Madagaskar, die in mit ihnen chemisch vollständig übereinstimmende Amphibolite übergehen, wobei — was für die Erkennung der Ursprungsgesteine bedeutungsvoll ist — der Plagioklasgehalt aufgezehrt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 969—74. [25/6.\*].) ETZOLD.

**N. Smirnow, Die Granite von Tschéliabinsk (Süduralt) und ihre Unterscheidungsmerkmale.** Die normale Krystallisation der granitischen Gesteine ist hier unterbrochen worden, wodurch einerseits die B. von Porphyrtypen und andererseits die Entstehung von zweierlei Glimmer und Hornblende bewirkt worden ist. Vf. betrachtet die Hornblende als ein Sediment, das wahrscheinlich aus carbonischem Kalkstein, der von der Deckschicht getrennt und von dem Magma aufgenommen wurde, entstanden ist. Die reichlichen Bildungen von Biotit können auch Enklaven, aber anderer Natur sein. Diese verschiedenen Enklaven sind infolge von Bewegungen durch die im Magma vorhandenen Strömungen fortgeführt worden, und die Beförderungskanäle stellen sich nach dem Festwerden als Gesteine mit Parallelstruktur dar. Die geäderten Felsen dagegen haben wahrscheinlich die Kontraktionsfalten der Granitfelsen gefüllt. Die erste Ablagerung wird durch Aplite, Pegmatite und Biotitporphyre vertreten, während die Quarzporphyre einer späteren B. entstammen. Die petrographische Unters. hat die geologische Entstehungstheorie, die hier dargelegt wird, bestätigt. Die Mikrostruktur vom körnigen Typus lehrt in der Tat, daß schon während der B. des Biotits das Magmabecken durch Bewegungen erschüttert wurde, die diese Mineralien wegführten und sie an mehreren Stellen des Beckens (Spuren von Titanit) zu Haufen ansammelten. Die gestreifte Struktur des Plagioklas erklärt sich ebenfalls sehr wohl durch die Verschiedenheit der chemischen Zus. des Magmas unter dem Einfluß der Absorption des Kalksteins. Das Vorhandensein von mehreren Schichten von Plagioklas und Quarz läßt sich durch schroffe Änderungen der Temp. des Beckens erklären. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève 43. 317—31. 15/4. 402—16. 15/5. Moskau.) BYK.

**A. Lacroix, Die hauynführenden Laven der Auvergne und deren homöogene Einschlüsse: Theoretische Bedeutung dieser letzteren.** Vf. macht erneut auf die theoretische Bedeutung der homöogenen Einschlüsse (C. r. d. l'Acad. des sciences

140. 971; 154. 630; C. 1905. I. 1612; 1912. I. 1395) aufmerksam und beschreibt petrographisch unter Beifügung zahlreicher Analysen die hauynführenden, stark basischen Glieder der Tephritreihe. Hierbei werden zwei neue Gesteinstypen aufgestellt: 1. *Ordnanchit*. Dunkelgraue Laven, in denen man mit bloßem Auge Plagioklas, blauen Hauyn, mehr oder minder resorbierte Hornblende, sowie Augit und außerdem u. Mk. Titanomagnetit, Titanit, Albit u. sehr selten Olivin erkennt. Die großen Einsprenglinge schwanken zwischen Labrador u. Andesin u. sind von etwas Augit, Titanomagnetit u. bisweilen wenig Glas begleitet. Danach sind die Ordnanchite als die andesitischen Äquivalente der Tephrite zu bezeichnen u. sind charakteristisch dadurch, daß sie sowohl in Madagaskar wie in der Auvergne als Feldspatoid nicht Nephelin, sondern ausschließlich Hauyn enthalten. — Unter den vulkanischen Gesteinen von Tahiti fand Vf. eine den Ordnanchiten nahestehende, aber an Alkalien reichere Lava, die er als *Tahiti* bezeichnet, und die sehr große Einsprenglinge von Hauyn in einer Glasbasis mit Mikrolithen von Augit u. Titanomagnetit, sowie kleine Kryställchen von Hauyn u. bisweilen wenig Orthoklas und Leucit enthält. — 2. *Mareugit*. Es bleibt noch übrig, auf mittelkörnige, an Kieselsäure sehr arme Gesteine hinzuweisen, welche unter den Ergußlaven des Mont Dore kein Äquivalent haben. Ihre große Menge u. ihre Zus. machen es wahrscheinlich, daß sie in der Unterlage des Vulkans anstehen. Sie schwanken zwischen einem gabbroartigen Typus mit 60% lichten Gemengteilen (Bytownit u. Hauyn) u. einem anderen feldspatfreien, lediglich aus Hornblende, Augit, Titanomagnetit und wenig tiefblauem Hauyn bestehenden Typus. Die Struktur ist immer körnig, die Krystallisation, abgesehen von der eines Hauynteils, frei. Die feldspathaltende Varietät ist als neuer petrographischer Typus zu betrachten, da die chemische Zus. (Armut an Alkalien) die Vereinigung mit dem Theralith nicht gestattet. Zugehörige Ergußgesteine dürften der Limburgit von Ambado, der Heptorit vom Siebengebirge sein. Der holomelanokrate Typus ist chemisch dem Hornblendit (Yamaskit), welcher den Essexit des Mont Yamaska begleitet, sehr ähnlich, einzelnen Blöcken fehlt sogar der Hauyn. Der Mareugit u. sodann der Yamaskit bilden die äußersten basischen Endglieder der vulkanischen Feldspatoidgesteine des Mont Dore. (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 581—88. [16/4.\*])

ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**F. Mach** unter Mitwirkung von **P. Lederle**, *Zur Technik des Filtrierens durch glatte Papierfilter*. Um beim Schnellfiltrieren durch glatte Filter das Eintreten von Luftbläschen durch den Hohlraum, der an der außen umgelegten Hälfte des Filters entsteht, zu vermeiden, schiebt man in den Hohlraum einen 2—3 mm breiten Filtrierpapierstreifen. (Chem.-Ztg. 41. 521. 27/6. Großh. Bad. Landw. Versuchsanst. Augustenberg.)

JUNG.

**E. Arbenz**, *Über quantitative Bestimmung der Oxalsäure in Nahrungs- und Genußmitteln*. Der Oxalsäuregehalt der Lebensmittel fällt bei Oxalurie ins Gewicht. **ESBACH** hat hierüber eine Tabelle aufgestellt; **MINKOWSKI** bezweifelt die Zuverlässigkeit einiger ihrer Angaben, weshalb Vf. die Bestst. wiederholt u. die Tabelle erweitert hat. Die Verf. zur Best. der Oxalsäure in getrockneten u. pulverisierten Vegetabilien nach **ALBAHARY** (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1232; C. 1907. II. 427) u. nach **GRÉGOIRE** u. **CARPIAUX** (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 431; C. 1912. II. 1989) sind ziemlich umständlich, und nach dem **VAUBELSEN** Verf. (**BEYTHIEN**, Handbuch der Nahrungsmittelunters. 1. 464) dürfte die Oxalsäure nicht rein genug erhalten werden. Vf. verfährt deshalb wie folgt: 10—20 g der getrockneten M.

erhitzt man mit 150 ccm HCl von 15% (D. 1,074) 2—3 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, kühlt dann ab, filtriert in einen Meßzylinder und preßt den Rückstand leicht aus. Die Menge des klaren, dunkelbraunen Filtrates (120 bis 140 ccm) wird genau bestimmt u. zur Trockene verdampft. Den Rückstand spült man mit etwa 20 ccm W. in das ALLEMANSsche Glasgefäß (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 253; C. 1913. II. 1337) u. zieht im SOXHLETschen App. mit Ä. 24 Stdn. lang aus. Nach dem Verdunsten des Ä. wird der Rückstand mit h. W. gel., k. mit  $\text{NH}_3$  versetzt, mit Essigsäure angesäuert und mit  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. im Überschusse h. gefällt. Nach mindestens 12 Stdn. filtriert man, wäscht den Nd. aus, löst ihn wieder mit 6 ccm 15%ig. HCl, fällt wieder u. wiederholt dies so oft, bis der Nd. u. Mk. rein erscheint. Dann glüht und wägt man. Danach wurden gefunden g Oxalsäure in 1000 g (die Zahlen in Klammern sind die von ESBACH angegebenen Werte) für: Schwarztee (Mittel aus 4 Bestst.) 14,3 (3,7), Kakao 4,8 (4,5), Pfeffer 4,5 (3,2), Rhabarber 3,2 (2,4), Spinat 2,9 (3,2), Sauerampfer 2,7 (3,6), Feigen, getrocknet 1,2 (1,0), Kaffee, gebrannt 0,8 (0,1), Zichorie, gebrannt 0,7 (0,7), Walderdbeeren 0,6 (—\*), Himbeeren 0,5 (—), Bohnen 0,45 (0,3), Kartoffeln 0,4 (0,4), Rote Rüben 0,3 (0,4), Johannisbeeren 0,3 (—), Birnen 0,2 (?\*\*), Heidelbeeren 0,2 (—), Gartenerdbeeren 0,1 (0,06), Orangen 0,1 (—), Spargel 0,09 (?), Kirschen mit Stein 0,08 (—), Tomaten 0,08 (0,05), Weintrauben 0,08 (?), Kohlrabi 0,07 (—), Blumenkohl 0,06 (?), Zwiebeln 0,05 (?), Schwarzwurzeln 0,04 (—), Rosenkohl 0,04 (0,02), Endivien 0,03 (0,1), Melonen 0,03 (?), Pilze Spuren (?), Pflirsiche Spuren (?), Mehl Spuren (0—0,17), Citronen Spuren (—), Selleriewurzel Spuren (0,02), Zwetschgen Spuren (—), Äpfel Spuren (Spuren), bei Erbsen, getrocknet, Maismehl, Reis und Kastanien nicht nachweisbar (?). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 8. 98—104. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

G. Incze, *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Wasser an Ort und Stelle*. Die neue Methode ermöglicht die  $\text{H}_2\text{S}$ -Best. in natürlichen Wassern, welche außer  $\text{H}_2\text{S}$  noch andere Bestandteile enthalten, die sich mit denselben Reagenzien umsetzen wie  $\text{H}_2\text{S}$ . Das Verf. gestattet die Best. an Ort u. Stelle und schließt jede Möglichkeit etwaiger Gasverluste aus. Es wird Silbernitratlsg. von bekanntem Gehalt angewendet, wodurch sowohl das Sulfid als auch das Carbonat und Chlorid niederschlagen wird. Da aber das Silberion die Fähigkeit besitzt, Ammoniakkomplexe zu bilden, wird der Silberlsg., um das Carbonat in Lsg. zu halten, von vornherein Ammoniumnitrat zugesetzt. Die für das Chlorid verbrauchte Menge Silberlsg. wird auf Grund einer separaten Best. ermittelt, nachdem der  $\text{H}_2\text{S}$  durch Kochen verjagt worden ist. Durch Zusatz der Silbernitrat-Ammoniumnitratlsg. zum W. an der Entnahmestelle wird das Entweichen des  $\text{H}_2\text{S}$  vollständig verhindert. Ein aliquoter Teil der überschüssigen Silberlsg. im W. kann nach CHARPENTIER-VOLHARD mit Rhodanammium zurücktitriert werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 56. 308—10. 10/6. Lab. d. K. ung. chem. Reichsanst. Budapest.) JUNG.

H. Noll, *Beitrag zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs bei Gegenwart von Nitriten und organischer Substanz*. Vf. hat einige Methoden mit folgendem Ergebnis nachgeprüft. Die Methode nach LEHMANN und FITZAU (Methode der praktischen Hygiene, K. B. LEHMANN, Wiesbaden, S. 228) ist bei Verwendung einer 10%ig. Harnstofflsg. unzuverlässig; sie ist dagegen brauchbar, wenn eine 50%ige Harnstofflsg. benutzt und die Einwirkungsdauer des Harnstoffs auf 4 Stdn. ausgedehnt wird. Die Methode von CLARKE (The Analyst 36. 393; C. 1911. II. 985), die darauf beruht, die O-Titration in alkal. Lsg. vorzunehmen, ist unbrauch-

\* Bedeutet: von ESBACH nicht erwähnt. — \*\* Bedeutet: zweifelhaft.

bar. Die Methode von WINKLER (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 665; C. 1915. I. 217), nach der Manganoxydul durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in Mangancarbonat übergeführt wird, ist sehr empfehlenswert. Noch besser ist die von BRUHNS vorgeschlagene (Chem.-Ztg. 39. 845; C. 1916. I. 232) und vom Vf. bestätigte Modifikation des Verf.; die Umsetzung des Manganoxyduls durch KHCO<sub>3</sub> oder NaHCO<sub>3</sub> herbeizuführen. Die Methode von RIDEAL u. STEWART (The Analyst 26. 144) ist in der vom Vf. vorgeschlagenen Modifikation sehr brauchbar und für O-Best. an Ort u. Stelle geeignet. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 105—8. 17/4. Hyg. Inst. Hamburg.)

SCHÖNFELD.

Torquato Gigli, *Über einige Neuerungen auf dem Gebiete der Trinkwasseruntersuchung.* (Annali chim. applicata 5. 75—82. 1916. — C. 1916. I. 1095.)

GRIMME.

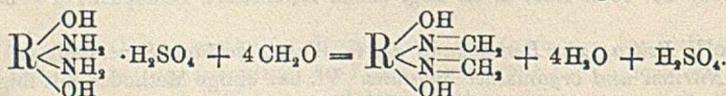
D. van Os, *Die Bestimmung von Jod in Mineralwasser und in Glandulae Thyreoidae.* Bei der Best. von Jod in Glandulae Thyreoidae nach der Pharmakopöe und in Mineralwasser beobachtete Vf., daß beim Ausschütteln mit Chlf. (Pharm. Ned. IV) höhere Werte erhalten werden, als beim Ausschütteln der wss. Lsg. mit CS<sub>2</sub> oder CCl<sub>4</sub>. Als Oxydationsmittel verwendete Vf. rote rauch. HNO<sub>3</sub>, bezw. eine Lsg. von NaNO<sub>2</sub> u. einige Tropfen verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Diesbezügliche Verss. ergaben, daß Chlf., CCl<sub>4</sub> u. CS<sub>2</sub> Spuren HNO<sub>2</sub> aufnehmen können und daß 1% A. die Aufnahme der HNO<sub>2</sub> sehr stark begünstigte, was auf die B. von Äthylnitrit zurückzuführen ist. Bei Verwendung von roter rauch. HNO<sub>3</sub> oder von NaNO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist also ein Überschuß zu vermeiden. Alkoholhaltiges Chlf., wie bei der Unters. von Glandulae Thyreoidae vorgeschrieben ist, ist unbrauchbar und durch alkoholfreies Chlf., bezw. durch CS<sub>2</sub> oder CCl<sub>4</sub> zu ersetzen. (Pharmaceutisch Weekblad 54. 350—53. 21/4.)

SCHÖNEELD.

J. Wilhelmi, *Die biologische Analyse des Wassers im Dienste der Wasserhygiene.* Ein kurzer Überblick über das Wesen u. die Aufgaben der biologischen Wasserunters. und der mit ihr zusammenhängenden Fragen, wie biologischen Abwasserreinigung, Trinkwasserbeurteilung etc. (Öff. Gesundheitspflege 2. 296—311. Juni. Berlin-Dahlem.)

BORINSKI.

A. Clementi, *Mikrotitration mit Formaldehyd und ihre Anwendung in der Physiologie.* III. Verwendung der Mikrotitration bei der Untersuchung von Arginase. (II. Mitt. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 102; C. 1916. I. 1268.) Die Methode des Vfs. beruht auf der quantitativen Bestimmung der beiden freien Aminogruppen des Arginins und stützt sich auf die Tatsache, daß die Ornithinsalze, welche bei der hydrolytischen Spaltung des Arginins entstehen, sich bei der Formoltitration wie zweibasische Säuren verhalten, indem der Formaldehyd nicht nur mit den beiden freien Aminogruppen des Ornithins reagiert, sondern auch die beiden Hydroxylgruppen der anorganischen Säure in Rk. treten gemäß dem Schema:



Die Brauchbarkeit der Methode wird an reinem Argininsulfat, bei Arginase aus der Leber eines Menschenembryos und aus der Leber von Zamenensis vindiflavus bewiesen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. I. 261—64. 18/2. Rom. Chem.-physiolog. Inst. der Univ.)

GRIMME.

A. Wöber, *Titrimetrische Bestimmung von Polysulfidschwefel neben Monosulfid- und Thiosulfatschwefel in der Schwefelkalkbrühe.* In der als Bekämpfungsmittel

gegen verschiedene Insekten und Pilze verwendeten *Schwefelkalkbrühe* läßt sich der *Polysulfidschwefel* sehr rasch titrimetrisch bestimmen, wenn man die S-Verbb. in alkal. Lsg. (abgemessenes Volumen, Alkalilsg. von bestimmtem Gehalt) zu Sulfaten mit Wasserstoffsuperoxydsg. oxydiert. Kennt man den Gehalt der Brühe an Thiosulfat, so läßt sich der Alkaliverbrauch für den Polysulfidschwefel berechnen. Thiosulfat wird neben Sulfid sehr rasch nach der von SANDER (Chem.-Ztg. 39. 945; C. 1916. I. 267) oder nach der von BODNAR (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 37; C. 1914. I. 184) ausgearbeiteten Methode bestimmt. Den Monosulfidschwefel findet man, indem man die Schwefelkalkbrühe in ein abgemessenes, mit HCl angesäuertes Volumen Jodsg. fließen läßt. Der Jodüberschuß wird mit Thiosulfat zurücktitriert. (Chem.-Ztg. 41. 569—70. 14/7. K. K. Pflanzenschutzstation Wien.) JUNG.

H. Scheidler, *Anwendung von Hydrazinsulfat und Bromkalium bei der Sulfidbestimmung in Röstblenden*. Zur Reduktion des bei der Sulfidbest. in Röstblenden auf nassem Wege entstehenden Ferrichlorids läßt sich an Stelle von SnCl<sub>2</sub> mit bestem Erfolg *Hydrazinsulfat* und *Bromkalium* verwenden. Zu 1 g Röstblende wurden 5 g Bromkalium und 3 g Hydrazinsulfat zugesetzt. Die Apparatur und Salzsäurekonzentration ist dieselbe wie bei der alten Arbeitsweise. (Chem.-Ztg. 41. 580. 18/7.) JUNG.

A. H. W. Äten, *Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber*. Es wird die Theorie der elektrolytischen Best. der Halogene als Halogensilber mit Hilfe der Diffusionstheorie von NERNST entwickelt. Der Verlauf der Diffusionskurven der Silber- und Halogenionen in der Diffusionsschicht wird berechnet, sowie die Menge des Halogensilbers, welche sich in der Fl. niederschlägt, und deren Verteilung über die Diffusionsschicht. Die Form der theoretischen Stromspannungskurve für eine Silberanode in der Lsg. eines Halogenids wird bestimmt, und der Anteil der Stromdichte, welcher zur B. von Silberhalogenid auf der Anode u. in der Fl. dient. Aus dem Verhältnis dieser beiden Anteile wurde der kleinstmögliche Fehler bei der Analyse abgeleitet. Dabei zeigte sich, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen die Best. des Cl, u. um so mehr der anderen Halogene, recht genau ist. Es wurden die Spannungskurven für Chloride, Bromide und Jodide mit einer Silberanode experimentell bestimmt und eine hinreichende Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 92. 320—44. 19/6. [29/1.] Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

E. Rupp, *Zur Gehaltsbestimmung von Bromiden*. Bei der auf S. 40 mitgeteilten Methode wird das entbundene Brom durch Reduktion mit alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. unschädlich gemacht, da die saure Bromatlg. in der Siedehitze nicht titerfest ist. Es wurde nun gefunden, daß ein Jodzusatzen den Titer stabilisiert, so daß die Entbromung auf dem Wege der Verflüchtigung erfolgen kann. Ammoniumion, welches beim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verf. stört, ist hier nicht hinderlich. Man verfährt wie folgt. In einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben gibt man 0,2 g Jod, 20 ccm verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumbromatlg. (= 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat) und 0,15 g Bromidsubstanz. Nachdem man mit W. auf 200 ccm aufgefüllt hat, dampft man nach Zusatz einer Messerspitze voll Bimssteingriß auf dem Drahtnetz bis auf 75 ccm ein, wozu nicht weniger als 40 Minuten erforderlich sein sollen. Die farblose Reaktionsflüssigkeit versetzt man nach dem Erkalten mit 0,5—1 g KJ und titriert das freigemachte Jod nach 3—5 Minuten mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurück. Die verbrauchten ccm Thiosulfat sind von 30 abzuziehen; der Rest gibt, mit 0,00667 multipliziert, die in 0,15 g Substanz enthaltene Menge Brom an. — Bei der Best. von Bromiden in Ggw. von mehr als 25% Chloriden wird das unverd. Gemisch von 50 ccm

Kaliumbromatlsg., 20 ccm verd.  $H_2SO_4$  und 0,2 g Jod zunächst auf etwa halbes Volumen (15 Minuten) eingekocht, dann gibt man die Bromidsubstanz hinzu, verd. auf 200 ccm und verfärbt weiter wie oben. Die so vorgekochte Bromatlsg. ist in jedem Verhältnis chloridfest. (Arch. der Pharm. 255. 303—4. 19/7. [10/5.] Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Th. Arnd, *Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze*. Die Verf. zur Best. des N in Nitraten und Nitriten durch Reduktion zu  $NH_3$  lassen sich durch Anwendung einer Legierung von 60 Tln. Cu und 40 Tln. Mg in Ggw. von  $MgCl_2$  beschleunigen und vereinfachen. Die Legierung kann von der Aluminium-Magnesiumfabrik A.-G. in Hemelingen bei Bremen bezogen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 169—72. 3/7. [25/5.] Bremen.)

JUNG.

I. M. Kolthoff, *Bestimmung der Alkalität und des Phosphorsäuregehaltes in der Asche von Nahrungsmitteln*. II. (I. s. Chemisch Weekblad 13. 910; C. 1916. II. 692.) Vf. hat seine Methode mit derjenigen von PFYL (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 47. 1; C. 1914. I. 916) verglichen und den Einfluß von Fe, Al, Mg, Cl, Mn usw. auf die Genauigkeit der beiden Methoden untersucht. Die Methode PFYL bietet gegenüber dem Verf. des Vfs. keine besonderen Vorteile und hat sogar noch den Nachteil, daß die zu titrierende Fl. eine innerhalb bestimmter Grenzen liegende  $H_3PO_4$ -Menge enthalten muß. (Chemisch Weekblad 14. 547—58. 16/6. Utrecht. Pharm. Lab. d. Univ.)

SCHÖNFELD.

D. Balarew, *Volumetrische Bestimmung der Pyrophosphorsäure*. Pyrophosphorsäure kann man mit NaOH u. Phenolphthalein bis zu maximalroter Farbe titrieren; der Endpunkt der Neutralisation ist auf Zusatz von NaCl-Lsg. leichter zu erkennen. Durch Fällen der Natriumpyrophosphatlsg. mit  $AgNO_3$  und Titrieren des überschüssigen Ag nach VOLLHARD erhielt der Vf. brauchbare Werte. Im Zusammenhang mit seiner früheren Arbeit über Orthophosphorsäure (Ztschr. f. anorg. Ch. 97. 143; C. 1916. II. 1106) erlauben die Unterss. die acidimetrische Best. der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure nebeneinander. (Ztschr. f. anorg. Ch. 99. 184—86. 21/6. [3/3.] Chem. Lab. Staatsgymn. Rutschuck.)

JUNG.

J. W. Springer, *Maßanalytische Zinkbestimmung*. Beschreibung einer Methode zur schnellen Zn-Best., die auf dem Vorschlag L. BLUMS (Ztschr. f. anal. Ch. 31. 60; C. 92. I. 411), die Titration bei Ggw. von Mn nach vorheriger Oxydation mit Br in ammoniakal. Lsg. vorzunehmen, beruht. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 173 bis 174. 10/7. [26/5.] Chem. Lab. Dr. L. POLLAK, Außig a. E.)

JUNG.

A. D. Powell, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Kobalt*. Die Probe besteht nach TREADWELL darin, daß man eine konz. Lsg. von Rhodanammonium zu der zu prüfenden Lsg. hinzufügt und mit Amylalkohol ausschüttelt; bei Ggw. von Co färbt sich dieser blau. Bei Ggw. von Ferriion muß die Eisenfärbung durch Schütteln mit NaOH oder  $Na_2CO_3$  zerstört werden. Bei Prüfung einiger Pyrolusitproben auf Co, die 2% und mehr  $Fe_2O_3$  enthielten, wurde das Co, wenn die Lsg. des Rhodanammoniums nicht konzentriert genug war, entweder nicht vom Amylalkohol aufgenommen, oder es ging auf Zusatz von  $Na_2CO_3$  zum Teil wieder in die wss. Lsg. über. Es zeigte sich, daß, um dies zu verhindern, die Lsg. des Rhodanammoniums wenigstens 25%ig. sein mußte; verwendet wurde eine 30%ig. Lsg. Es erwies sich ferner, daß unter diesen Bedingungen  $Na_2CO_3$  ungeeignet zur Entfernung des Eisens war, an dessen Stelle Na-Pyrophosphat mit Erfolg ver-

wendet wurde. (Vgl. auch ROSENHEIM u. HULDSCHINSKY, Journ. Soc. Chem. Ind. 20. 840. [1901]; C. 1901. II. 444 und ROMIJN, Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1471; Chem.-Ztg. 35. 1421; C. 1912. I. 442). (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 273—74. 15/3. [31/1.\*]) RÜHLE.

**Roberto Salvadori**, *Nachweis des Cadmiums*. Zur Trennung der Metalle der zweiten Gruppe gibt man zu ihrer salpetersauren Lsg. überschüssigen  $\text{NH}_3$  und entfernt das ausfallende Bi durch Filtrieren. Das blaue Filtrat versetzt man in geringem Überschuß mit einer 17%ig. Lsg. von Ammoniumperchlorat in  $\text{NH}_3$  (D. 0,90). Bei Ggw. von Cd tritt fast unverzüglich eine krystallinische Trübung von Cd-Perchlorat auf. Ggw. von Cu stört die Rk. nicht. (Annali chim. applicata 5. 25—26. 1916. [November 1915.] Florenz. Techn. Inst. GALILEO GALILEI.) GRIMME.

**Hans Wolff**, *Zum Nachweis kleiner Glycerinmengen*. Glykol, insbesondere technisches Glykol, gibt ebenso wie Glycerin bei den Farbenrkk. nach DENIGÈS ein positives Resultat. Bei der Acroleinprobe werden Aldehydrkk. ohne den charakteristischen Acroleingeruch erhalten. Sehr unreines technisches Glykol liefert unter Umständen einen mit Acrolein zu verwechselnden Geruch. Die sichere Unterscheidung von Glykol und Glycerin bei sehr geringem Material kann leicht durch die Best. der Refraktion erbracht werden. (Chem.-Ztg. 41. 608—9. 28/7. Öffentl. chem. Lab. von Dr. ZELLNER, Berlin.) JUNG.

**H. Elion**, *Eine neue Brommethode zur Bestimmung von Thymol, Salicylaten und ähnlichen Verbindungen*. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß die von A. SEIDELL (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 233; Amer. Chem. Journ. 47. 508; C. 1912. II. 755) angegebene Best. von Thymol, Salicylaten und ähnlichen Verbb. bereits von ihm beschrieben worden ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 56. 316. 10/6.) JUNG.

**Ed. Justin-Mueller**, *Verbesserung der volumetrischen Eiweißbestimmungsmethode mittels Kaliumferrocyanid*. Gegenwart sich schnell zersetzender Albuminoide in gewissen Harnen. In seiner früheren Mitteilung (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 29; C. 1917. I. 977) hatte Vf. seine volumetrische Eiweißbestimmungsmethode beschrieben und behauptet, daß der sofortige Eintritt des Farbumschlages mit Eisenaun nach Zusatz der zur Sättigung des angesäuerten W. nötigen 3,5 ccm Kaliumferrocyanidlsg. die Eiweißfreiheit des Harns anzeige. Im Verfolg seiner Unterss. stellte Vf. fest, daß der sofortige Umschlag auch bei Ggw. von leicht zersetzlichen Albuminoiden eintreten kann. Diese Albuminoide unterscheiden sich sehr von den üblichen in der Urologie bekannten Albuminen. Beim Erwärmen und mit Essigsäure geben sie keinen Nd., mit w.  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  einen Nd., mit k.  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , mit k.  $\text{HNO}_3$  und mit ESBACHS Reagens Ndd., die sich beim Erwärmen allmählich wieder lösen, mit Kaliumferrocyanid in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in der Kälte einen wärmebeständigen Nd., mit gesättigter  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - oder Na-Acetatlg. einen in W. l. Nd., mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{MgSO}_4$  keinen Nd. Die Albuminoide hydrolysieren leicht in der Wärme und in essigsaurer Lsg. Durch Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  werden sie stabilisiert. Zur Ausführung der volumetrischen Best. versetzt man 50 ccm Harn mit so viel gepulvertem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (8—9 g), daß ein Volumen von 55 ccm erreicht ist, filtriert und braucht zur Titration 11 ccm Filtrat. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 221—24. Juli/August. Versailles. Analyt. Lab. der Apotheke des Militärhospitals.) GRIMME.

**J. J. Polak**, *Beiträge zur Bewertung der Gefrierpunktsbestimmung bei Milchuntersuchungen*. Bei einer Milch mit den Eigenschaften: D.<sup>15</sup> 1,0310, Fett 3,54%,

Trockenrückstand 11,96%, fettfreier Trockenrückstand 8,42%, Polarisation +4,82, Chlor 89, D.<sup>15</sup> des Serums 1,0279, Refraktion des Serums (17<sup>1</sup>/<sub>2</sub>°) 1,3432, Refraktion Serum ACKERMANN (17<sup>1</sup>/<sub>2</sub>°) 1,3420, Säuregrad 6,5, Nitrate 0, Katalase, Sediment und mkr. Unters. normal — ließ sich die Verfälschung mit W. durch die Gefrierpunktserniedrigung nachweisen: E. — 0,503. (Chemisch Weekblad 14. 323—24. 7/4. Hilversum, Gemeindelab.)

SCHÖNFELD.

Georg Diethelm Lieber, *Beiträge zur Refraktometrie des Milchserums nach Ackermann*. (Vgl. WINDISCH, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 466; C. 1914. I. 1705.) Nach kurzer Besprechung des Arbeitsganges, sowie der Genauigkeit der Best., wird bemerkt, daß die Best. der Refraktion nach ACKERMANN nicht mehr Mühe macht und schneller auszuführen ist als die Best. der D. des Essigsäureserums, deren Werte mit denen der Refraktion gut parallel gehen. Als Mittelwert für die Refraktion wurde gefunden 39,3; er geht bereits durch eine 5%ig. Wässerung auf etwa 37,9 herunter, also noch unter den niedrigsten Wert (38,1) aller untersuchten 99 Mischmilchproben; der höchste Wert war 41,1. Die Milchproben stammen aus der Kriegszeit von Kühen, die der grauen Oberinntaler und der Simmentaler Rasse angehören und als mittelgut genährt und teils alt- teils neumilchend bezeichnet werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 33. 520—23. 15/6. [23/4.] Innsbruck. K. K. Allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel. [Vorstand: A. LODE.]

RÜHLE.

A. Bianchi, *Über den Nachweis künstlicher Farbstoffe in Butter*. Vf. gibt eine eingehende Besprechung der wichtigsten Literatur und schlägt auf Grund eigener Verss. folgende Methode vor: 25—30 g Butter werden auf dem Wasserbade mit 50—60 ccm Methylalkohol unter Rückfluß 1 Stde. gekocht, nach dem Abkühlen <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stde. in Eiswasser gestellt und filtriert. Unverfälschte Butter liefert hierbei ein farbloses oder nur ganz schwach gelbes Filtrat, Zusätze von Farbstoffen gehen in die Lsg. über. Je 10 Tropfen des Filtrats werden in drei kleinen Porzellanschalen fast zur Trockne verdampft und zu den Rückständen je ein Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, resp. HCl zulaufen gelassen u. die entstehende Farbrk. beobachtet. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß unverfälschte Butter auf diese Weise mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine schwach carmoisinrote Färbung, mit HNO<sub>3</sub> eine schwach rosa Färbung, mit HCl zunächst keine Rk., nach längerem Stehen eine verschwindende schwach rosa Färbung gibt. Nachstehende Tabelle gibt die Farbrkk. der wichtigsten zum Butterauffärben benutzten Farbstoffe:

Farbstoff	Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Konz. HNO <sub>3</sub>	Konz. HCl
Saffor . . . .	Grün, blau, endlich violett	Flüchtig blau, über Hellgelb in Farblos	Keine Rk.
Curcuma . . . .	Rotviolett	Rotviolett, bald verschwindend	Rotviolett, mit NH <sub>3</sub> in Rotbraun übergehend
Safran . . . .	Dunkelblau, schnell über Rotviolett in Rotbraun	Blau, plötzlich über Grün in Rötlich	Keine Rk.
Karotten . . . .	Braunviolett, purpurn, violett, braun	Dunkelgelb, dann hellgelb	Hellbraun

Farbstoff	Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Konz. HNO <sub>3</sub>	Konz. HCl
MARTIUS' Gelb	Gelb in Rot übergehend	Gelb mit roten Tröpfchen	Gelber Nd., mit NH <sub>3</sub> orangefarbt werdend
Viktoriagelb . .	Braun, auf Zusatz von NH <sub>3</sub> gelb	Braun, auf Zusatz von NH <sub>3</sub> gelb	Farblos, auf Zusatz von NH <sub>3</sub> gelb
Anilingelb . .	Keine Rk.	Keine Rk.	Keine Rk.
Sudangelb . .	Carmoisinrot	Carmoisinrot	Rot
Methanilgelb . .	Carmoisinrot	Carmoisinrot bis violett	Carmoisinrot
Buttergelb . .	Rot, plötzlich in Gelb übergehend. Auf Zusatz von W. wieder rot	Carmoisinrot	Carmoisinrot

(Annali chim. applicata 5. 1—13. 1916. Mailand. Chem. Lab. der Zollverwaltung.)  
GRIMME.

M. Kauffman, *Eine Methode zur Bestimmung der in Wasser löslichen Fettsäuren von Butterfett und anderen Fetten*. In einem Meßkolben von 200 ccm wird genau 1 g geschm. Fett mit 50 ccm 0,13-n. alkoh. KOH unter Rückflußkühlung verseift. Zusatz von h. W. (ca. 90°), 50 ccm 0,15-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Auffüllen bis zur Marke mit h. W. Nach Abkühlen wird auf 200 ccm eingestellt. 100 ccm Filtrat werden mit 0,1-n. Lauge und Phenolphthalein titriert. (Chemisch Weekblad 14. 364—67. 21/4. Leeuwarden. Lab. d. Butterkontrollstation.)  
SCHÖNFELD.

W. Fahrion, *Über die Bestimmung der Verseifungszahl*. (Vgl. Collegium 1914. 599; C. 1914. II. 954.) In einer Tabelle sind die Angaben einiger Analytiker über die Ergebnisse der *Best. der Verseifungszahl* einer Reihe von Fetten zusammengestellt. Am größten waren die Differenzen bei Tran. Entgegen den Angaben von WOODROFFE (Collegium 1916. 443) hält Vf. seine Vorschläge zur Best. der Verseifungszahl (vgl. Chem. Umschau d. Fett- u. Harz-Ind. 6. 25) für richtig. 10-minutenlanges Kochen genügt unter allen Umständen, wenn man nach der Methode des Vfs. verfährt. (Chem. Umschau d. Fett- u. Harz-Ind. 24. 57—59. Mai.)  
SCHÖNFELD.

H. Droop Richmond und F. G. Hitchman, *Schnelle Bestimmung des Öles in Zubereitungen aus Malzextrakt und Dorschlebertran*. Es werden gleiche Mengen der Probe und destillierten Wassers gut gemischt und von der Mischung bei 20° die D. und die Refraktion, diese am geeignetsten in einem ABBESchen Refraktometer, bestimmt. Der Gehalt an Öl in % wird berechnet nach der Formel:

$$(n_D - 1,3332) \times 549,6 - \left( \frac{d-1}{d} \right) \times 584,8.$$

(Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 273. 15/3. [31/1.\*])

RÜHLE.

A. Goldberg, *Vergleichende Bestimmungen des Ölgehaltes von Kondensaten (Dampfwässern) aus Dampfkesseln*. Nach den Verss. des Vfs. bietet die *Aluminiumsulfatmethode* bei der Best. des Ölgehaltes in Dampfwässern bei Anwendung von etwa nur 1 l Kondensat keinen Vorteil vor dem direkten Ausäthern. Enthält das Kondensat aber nur 1 mg Öl in 1 l oder weniger, und sind daher größere Mengen

Ausgangsmaterial notwendig, so ist die Aluminiumsulfatmethode vorzuziehen. Parallelvers., den Ölgehalt aus der Differenz von Trockenrückstand und Glührückstand zu ermitteln, ergaben durch Verflüchtigung von Öl zu niedrige Werte. (Chem.-Ztg. 41. 543—44. 4/7. Chem. Lab. d. K. Gew.-Akad. in Chemnitz.) JUNG.

A. Verda, *Die Jodreaktion des Harns*. Vf. hat die Methode von PETZETAKIS (Lyon médical, August 1916) und ihre Modifikation von ALICE THURY zum Nachweis von typhösen Erkrankungen durch Farbreaktion des Harns mit Jodlsg. an Stelle der bewährten EHRLICHschen Diazoreaktion einer eingehenden kritischen Nachprüfung unterzogen und kommt zu dem Schlusse, daß die Jodreaktion mit typhösen Erkrankungen nichts zu tun hat. Ihr Auftreten hängt nur von Konzentrationsverhältnissen und der Harnsäurekonzentration ab, da die Jodbindung mit letzterer konform geht infolge Zerfall der Harnsäure in Harnstoff und Alloxan unter Einw. der oxydierenden Kraft des Jods, welches dabei in HJ übergeht. Je konzentrierter der Harn, desto schwächer der Ausfall der Jodreaktion. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 321—24. 7/6. 334—37. 17/6. Lugano.) GRIMME.

G. v. Kozicki und St. v. Pilat, *Schmelzwärme von Paraffin*. Zur Best. der Schmelzwärme von Paraffin wurde eine indirekte Methode, die Best. der Erniedrigung des E. von Paraffin auf Zusatz eines Stoffes von bekanntem Mol.-Gew. gewählt. Die Ausführung der Best. geschah in der früher (Ztschr. f. angew. Ch. 1916. 423; C. 1917. I. 467; vgl. auch GRÄFE, Ztschr. f. angew. Ch. 1917. 44; C. 1917. I. 985) beschriebenen Weise. Die Paraffine wurden vor der Best. mit  $H_2SO_4$  behandelt und aus Normalbenzin wiederholt umkrystallisiert. Das Mol.-Gew. wurde in Naphthalin als Lösungsmittel bestimmt. Die Gefrierungsdepression wurde in Paraffin von bekanntem Mol.-Gew. als Lösungsmittel und unter Zusatz von Naphthalin, bezw. Dimethylanilin, Phenanthrenchinon bestimmt. Für die untersuchten Paraffine errechnen sich folgende Beträge der latenten Schmelzwärme:

Paraffin mit Stockpunkt	Schmelzwärme	Paraffin mit Stockpunkt	Schmelzwärme
52,24°	38,92 Cal.	60,92°	41,75 Cal.
55,21°	39,78 „	62,20°	42,42 „
57,30°	40,65 „	65,36°	43,88 „
59,60°	41,15 „		

Aus den Bestst. folgt, daß die Schmelzwärme von Paraffin mit dem Steigen der D.D. des E. und des Mol.-Gew. zunimmt. (Chemische Umschau d. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 24. 71—74. Juni. Lab. d. K. K. Mineralölfabrik, Drohobycz.) SCHÖNF.

J. Thöni und H. Gellinger, *Über die Brauchbarkeit des Indolnachweisverfahrens nach Morelli bei Kulturen von Bacterium coli*. Es sollte ein möglichst einfaches Verf. zum Nachweise des Indols ausfindig gemacht werden, das in der Rk. von MORELLI vorzuliegen schien, und die Mängel in der Übereinstimmung der Beurteilung dieser Rk. durch KONRICH und durch ZIFFEL aufgeklärt werden. Die Rk. nach MORELLI (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 50) beruht darauf, daß Oxalsäure in Ggw. von Indol eine rote Farbe annimmt. Es wird in eine warmgesättigte Oxalsäurelsg. ein Streifen Fließpapier eingehängt, der sich beim Erkalten mit fester Oxalsäure belegt. Der sterilisierte Streifen wird dann in die Atmosphäre des Kulturröhrchens eingehängt; durch Einw. des von den Mikroorganismen erzeugten und verdampften Indols nimmt die anfangs weiße Oxalsäure allmählich eine rote Färbung an. Die umfassenden Verss. der Vff., über die eingehend berichtet wird, ergeben: Es empfiehlt sich, den in das Röhrchen eingehängten Streifen im durchfallenden Lichte zu betrachten und mit einem weißen

Kontrollstreifen zu vergleichen. Der Beginn des positiven Ausfalles der Rk. wird an einer schmutzigen Verfärbung des Streifens erkannt, die bald in Rosarot übergeht. Die Empfindlichkeit der Rk. nach MORELLI gegen Indol, gel. in Peptonwasser, ist nach 24-stdg. Einw. unter den 4 verglichenen Verff. — außerdem noch die Rkk. von SALKOWSKI-KITASATO, EHRLICH-BÖHME und BAUDISCH — eine mittlere, übertrifft aber die anderen 3 Rkk. bei einer erst nach einigen Tagen stattfindenden Beobachtung. Die Schnelligkeit des Nachweises des Indols in fl. Kulturen ist bei 1%ig. Peptonlsg. (Wittepepton) nicht immer genügend im Vergleich mit den anderen 3 Rkk.; bei 5%ig. Peptonlsg. (WITTE) war der Nachweis des Indols aber auch bei dem Verf. nach MORELLI nach 24 Stdn. einwandfrei. Bei Verwendung von Bylaepton genügte aber eine 1%ig. Lsg. Die Rk. nach MORELLI ist besonders empfehlenswert wegen der äußerst einfachen Technik, wegen der Verwendbarkeit bei festen und fl. Nährböden ohne Zerstörung der Kultur, und weil das Reagens der Einw. der Kultur von Anfang an ausgesetzt werden kann, so daß ein Versagen des Nachweises wegen bereits eingetretener Verdunstung des Indols bei alten Kulturen vermieden wird. Verunreinigungen der Peptonlsgg., wie Nitrate, Nitrite und Traubenzucker (auch Milchzucker), haben eine die B. und den Nachweis des Indols störende Einw.; ein Gehalt von 0,1% an den genannten Salzen störte die MORELLISCHE Rk. nicht, bei einem Gehalte von 0,5% an Traubenzucker war das Ergebnis bei einer 2-tägigen Kultur ganz negativ. Es ist deshalb nötig, mit völlig zuckerfreien Nährböden zu arbeiten; dies wird erreicht entweder durch Verwendung einer Tryptophannährlsg. an Stelle des Peptonwassers oder wegen deren schweren Beschaffbarkeit durch Prüfung des Peptonwassers auf Abwesenheit von Zucker mittels Impfung des in einem SMITHSchen Gärkölbchen befindlichen Peptonwassers mit *Bact. coli*. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 8. 65—93. Lab. des Schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

Hans Zacherl, *Zur Differentialdiagnose der Gasbranderreger*. II. Mitteilung. (Vgl. S. 44.) Es sollte untersucht werden, ob die gefundene Rotfärbung der Pyronin-Methylgrünbouillon eine Gruppenreaktion für maligne Ödembacillen gegenüber FRÄNKELschen Bacillen darstellt, oder ob es nur eine bestimmte Art von Stämmen ist, die dieselbe gibt. Die betreffenden Mikroorganismen entsprechen dem von GHON und SACHS aus einem Falle von Gasbrand kultivierten Bacillus. Es sind absolut anaerobe GRAMSche positive Stäbchen, die mittels peritrich angeordneter Geißeln beweglich sind und auf allen gebräuchlichen Nährmedien reichlich Sporen bilden. Die Kolonien auf Agar sind unregelmäßig begrenzt mit zahlreichen Ausläufern versehen, die Tiefenkolonien in Gelatine von kugeligter Gestalt u. radiär strahligem Bau. In Traubenzuckerbouillonkulturen, die deutlich nach Buttersäure riechen, wird regelmäßig A. gebildet. Milch zeigt nach einigen Tagen unter wechselnd starker Gasbildung Gerinnung und saure Rk. In koaguliertem Pferdeserum erscheinen zunächst Gasblasen, wobei gleichzeitig eine klare Fl. ausgepreßt wird. In Gehirnbreïnährböden kommt es zu keiner Schwärzung des Substrates. Pyronin-Methylgrünbouillon wird gerötet. Die Bacillen sind für Meerschweinchen und Kaninchen pathogen und töten die Tiere unter dem Bilde der Gasinfektion. Dabei ist Auftreten von Fadenformen im Tierkörper zu beobachten. — Was die Rötung der Pyronin-Methylgrünbouillon betrifft, so ist ein deutlicher Unterschied gegenüber dem Smaragdgrün des FRÄNKELschen Bacillus nachweisbar. Ob die Rk. der GHON-SACKSschen Mikroorganismus eine Gruppenreaktion für alle Bacillen des malignen Ödem ist, muß noch festgestellt werden. (Wien. klin. Wchschr. 30. 904 bis 906. 19/7. Aus d. Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie. Wien.) BORINSKI.

A. Heffter, *Zur Wertbestimmung der Digitalisdroge*. Die Ergebnisse der ge-

meinschaftlich mit **Joachimoglu** angestellten Verss. faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Die Methode der langfristig wirkenden, geringsten absolut tödlichen Dose beim Frosch ist in Übereinstimmung mit **STRAUB** den anderen physiologischen Wertigkeitsbestst. vorzuziehen. Die Extraktion der Digitalisblätter mit absol. A. im Soxhletapp. liefert von allen untersuchten Methoden die höchsten Werte. Man kann bis auf weiteres annehmen, daß nur durch diese Methode ein einwandfreier Schluß auf die Wirkungsstärke der Blätter gezogen werden kann. (Berl. klin. Wchschr. 54. 669—70. 9/7. Aus d. Pharmakol. Inst. d. Univ. Berlin.) **BORINSKI**.

**M. Rhein**, *Die diagnostische Verwertung der durch Bakterien hervorgerufenen Indophenolreaktion*. Die Stärke der durch Bakterien erzeugten Indophenolreaktion hängt mit dem Sauerstoffbedürfnis derselben zusammen. Die Prüfung eines Bakteriums in bezug auf starke Indophenolreaktion geschieht am einfachsten entweder durch Übergießen, bezw. Betupfen der Kolonie mit dem Reagens oder durch Ausstreichen der Kolonie auf einem mit dem Reagens durchtränkten Stück Filtrierpapier. Folgende Bakterien mit hohem Sauerstoffbedürfnis geben starke Indophenolreaktion: Meningokokken, Gonokokken, Maltafieberkokken, Rotzbacillen, Milzbrandbacillen, Pyocyaneusbacillen, Choleravibrionen. Auf Grund theoretischer Überlegungen ist anzunehmen, daß bei entsprechender Prüfung noch folgende Bakterien sich als stark indophenolpositiv erweisen werden: Pestbacillen, Keuchhustenbacillen, Influenzabacillen, Streptobacillen Unna-Ducrey, sowie die Konjunktivitiserreger: Bact. Morax-Axenfeld, Bact. Koch-Weeks, Bact. zur Nedden. Praktische Erfolge mit der Indophenolreaktion wurden bis jetzt beim Aufsuchen von Meningokokken in Rachenabstrichen erzielt. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 871—72. 12/7. Aus dem K. Hygien. Inst. in Posen.) **BORINSKI**.

**H. Sachs**, *Die Zuverlässigkeit der Wassermannschen Reaktion*. Vf. erörtert die verschiedenen Möglichkeiten, welche bei der Ausführung der WASSERMANNschen Rk. zu divergierenden Ergebnissen führen können. Sie haben ihre Ursachen vor allem in dem Umstand, daß es sich um ein biologisches Verf. handelt. Der lebende Organismus reagiert aber nicht immer auf den gleichen Reiz nach demselben Schema. Man muß sich damit bescheiden, daß die WASSERMANNsche Rk. in einem außerordentlich hohen Prozentsatz der Fälle von Syphilis, aber nicht in allen positiv, ausfällt. Die Zuverlässigkeit der Methode kann nicht bezweifelt werden; nur spricht die negative Rk. nicht unbedingt gegen Syphilis. Die positive Rk. ist mit wenigen praktisch nicht in Betracht kommenden Ausnahmen — Lepra, Malaria geben gleichfalls positive Rk. — charakteristisch. Ein wesentlicher Grund für den verschiedenen Ausfall der Rk. an verschiedenen Untersuchungsstellen liegt in den qualitativen Unterschieden der angewandten Extrakte, deren experimentelle Auswahl besonderer Sorgfalt bedarf. (Umschau 21. 557—60. 14/7. Frankfurt a. M.)

**BORINSKI**.

**M. Gary** und **J. Dittmer**, *Die Prüfung von Wärmeschutzstoffen auf Wärmedurchlässigkeit*. Es wird ein rein technisches Verf. erörtert, das sich zur Unters. der in der Technik verwendeten Bau- und Wärmeschutzstoffe auf Wärmedurchlässigkeit und zur Auswahl des für den jeweiligen Fall bestgeeigneten Materiales eignet. Die verwendete Vorrichtung wird nach Einrichtung und Handhabung an Hand mehrerer Abbildungen beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tafeln und bildlichen Darst. zusammengefaßt. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 435—54. [Abt. f. Baumaterialprüfung].) **RÜHLE**.

**Alfred Kropf**, *Eine häufige Fehlerquelle bei Generatorgasanalysen*. Es wird nachgewiesen, daß nach Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen die Absorption

des Kohlenoxyds mittels Kupferchlorürs eine vollständige ist. Ferner wird auf die Unzuverlässigkeit der Best. von Gasgemischen durch Verbrennung in der Explosionspipette hingewiesen, und es wird versucht, die Art der bei der Verbrennung sich bildenden Stickstoff-Sauerstoffverb. neben dem qualitativen Nachweis durch Rechnung aus durch Absorption ermittelten einwandfreien Werten festzustellen. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 177—79. 17/7. [4/6.] Chem. Lab. der Poldihütte, Kladno, Böhmen.)  
JUNG.

Richard Kempf, *Untersuchungen über Eisengallustinten*. 15. Mitteilung. *Über die gewichtsanalytische Bestimmung der Gerb- und Gallussäure*. II. (I. vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 241; C. 1916. I. 1279.) Es sollte das Essigesterverf. weiter nachgeprüft und etwaige Mängel beseitigt werden. Da die Fehlerquellen dieses Verf. wesentlich vom Hydrolysegrade des Essigesters abhängen, u. dieser von der H-Ionenkonzentration des Systems, so sollte zunächst die Frage erörtert werden, ob der in den amtlichen Bestst. (HINRICHSSEN, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 370; C. 1914. I. 1531) vorgesehene starke Zusatz konz. HCl fortgelassen oder verringert werden könne. Daraufhin angestellte Verss. ergeben, daß man nach dem Essigesterverf. — sowohl in seiner ursprünglichen amtlichen, wie in seiner abgeänderten Form — niedrigere Gerbstoffzahlen erhält, wenn man den vorgeschriebenen HCl-Zusatz fortläßt oder auch nur verringert. Die Wasserbehandlung der Essigesterauszüge ruft stets um so geringere Gewichtsabnahmen hervor, je weniger HCl der Tinte vor der Extraktion zugesetzt worden ist. Bei 10 Eisengallustinten wurden bei dem Ausziehen mit Essigester mit und ohne HCl-Zusatz im allgemeinen 1—2% der Gesamtmenge des Auszuges bei den Verss. ohne HCl weniger gefunden als bei den Verss. mit HCl, in einem Falle 4%. Bei 7 Tinten und verschieden starkem HCl-Zusatz wurde im Mittel 1% der Gesamtmenge des Auszuges weniger gefunden. Da es bei der Tintenprüfung aber gar nicht darauf ankommt, festzustellen, wieviel chemisch reines Tannin oder esterlösliche Bestandteile eines Tannins eine Tinte enthält, sondern nur darauf, wieviel eine Tinte solche Bestandteile enthält, die mit Eisensalzen auf und in der Papierfaser Eisengallustinte erzeugen, so erscheint eine Verringerung des vorgeschriebenen HCl-Zusatzes zum Extraktionsgute vorläufig nicht ratsam. Zur Hintanhaltung des hydrolytischen Zerfalles des Essigesters ist daher auf andere Weise, besonders durch möglichste Beschleunigung des Arbeitsganges, und Ausziehen in möglichst kühlem Raume, Sorge zu tragen. Um Eisengallustinten auf ihren in tintentechnischer Beziehung maßgeblichen Gehalt an Gerb- und Gallussäure beurteilen zu können, wäre ein analytisches Verf. zur Nachprüfung der gewichtsanalytisch bestimmten Gerbstoffzahl von Tinten auf colorimetrischem Wege erwünscht. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 380—86. Abt. 5 [allgem. Chemie].)  
RÜHLE.

## Technische Chemie.

R. Nasini, *Augenblicklicher Standpunkt der Chemie in Italien*. Sammelbericht über Standpunkt und Aussichten der chemischen Wissenschaft und Technik. *Annali chim. applicata* 5. 125—42. 1916. Pisa. Allg. chem. Inst. der Univ.)  
GRIMME.

M. G. Levi, *Die italienische Mineral- und anorganischchemische Industrie*. Bericht über Gewinnung und Verarbeitung der italienischen Bodenschätze, Herst. anorganischchemischer Prodd. mit besonderer Berücksichtigung von Düngesalzen.

(Annali chim. applicata 5. 142—60. 1916. Palermo. Chem.-technolog. Inst. d. Techn. Hochschule.) GRIMME.

**Arturo Miolati**, *Die elektrochemische Industrie in Italien*. Bericht über Standpunkt und Aussichten, Besprechung neuerer Methoden. (Annali chim. applicata 5. 251—63. 1916. Turin. Polytechnikum.) GRIMME.

**William Bintlou**, *Die Herstellung von Chemikalien für Laboratoriumszwecke*. Vf. weist darauf hin, daß die englischen Chemiker bisher hinsichtlich des Bezuges chemisch reiner Reagenzien auf Deutschland angewiesen waren, und hebt hervor, daß diese Abhängigkeit für die Zukunft aufhören müsse und auch könne, da mit wenigen Ausnahmen die erforderlichen Rohstoffe dafür vorhanden wären. Vf. verkennt nicht die Schwierigkeiten, die mit der Schaffung einer solchen Industrie verbunden sind, glaubt aber, daß sie bei geeigneter Inangriffnahme überwunden werden können, wozu in erster Linie mit gehört ein enges Zusammenarbeiten von Wissenschaft und Praxis. An einigen Beispielen zeigt Vf. die Wichtigkeit chemisch reiner Reagenzien, so für die Atomgewichtsbest., und bespricht die Reindarst. von Ag, J und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 247—50. 15/3. [30/1.\*]) RÜHLE.

**William T. Lockett**, *Versuche über die Reinigung von Siewässern mit aktiviertem Schlamm*. Es werden die Ergebnisse der Unterss. in einer Siewasseranlage einer Fabrikstadt besprochen; insbesondere werden dabei berücksichtigt: die Menge Luft, die für die Wirksamkeit des Verf. erforderlich war; die Mittel, die zur Verfügung standen, um eine sparsame Verwendung der Luft zu gewährleisten; die Erhaltung der Aktivität des Schlammes und der bakteriologische Zustand der behandelten Abflüsse (vgl. ARDERN, Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 65; C. 1917. I. 1159). (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 264—69. 15/3.) RÜHLE.

**A. H. W. Aten**, *Eine einfache Anordnung zur elektrolytischen Darstellung von Natriumhypochlorit*. Angesichts der augenblicklichen Knappheit an Chlorkalk empfiehlt Vf. eine Anordnung, bei der eine Auflösung von gewöhnlichem Küchensalz nacheinander eine Anzahl Elektrolysezellen durchläuft u. sich dabei immer mehr an aktivem Chlor anreichert. (Chemisch Weekblad 14. 398—99. 28/4. Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

**D. Meneghini**, *Fortschritte und Probleme der modernen Metallurgie*. Bericht über Neuerungen auf dem Gebiete der Metallurgie. Besprechung der wichtigsten Arbeiten über Rauchverbrennung und Rauchschadenverhinderung. (Annali chim. applicata 5. 161—74. 1916. Padua. Lab. für angew. Chemie der Techn. Hochschule.) GRIMME.

**Bernhard Osann**, *Die Reduktionsziffer im Hochofen*. Sie drückt aus, wieviel Prozent von dem an Fe und Mn gebundenen Erzsauerstoff im Hochofen durch mittelbare Reduktion, also im Sinne der Rk.  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ , entfernt werden. Nach den Erfahrungen des Vfs. ist diese Zahl überall nahezu gleich im Mittel rund 55%. (Stahl u. Eisen 37. 645. 12/7. Clausthal. Eisenhüttenmännisches Inst. der K. Bergakademie.) RÜHLE.

**H. Burchartz** und **O. Bauer**, *Versuche mit Hochofenschlacke*. Teil I. **H. Burchartz**, *Allgemeine Eigenschaften der Hochofenschlacken, ihre chemische Zusammensetzung, ihr Verhalten (Gefügeveränderungen) bei Lagerung im Freien, Eigenschaften der zu den Betonversuchen verwendeten Zemente und Zuschlagstoffe, Druckfestigkeiten der Betonmischungen, Verhalten der Schlacken und Eiseneinlagen im Beton*. Anlaß

zu den Verss. gab der Wunsch, die im Eisenhüttenbetrieb in großen Mengen fallenden Hochofenschlacken allgemeiner zu verwerten, als es bisher möglich war, insbesondere sollte die Verwertbarkeit der Hochofenschlacke für Betonzwecke geprüft werden. Die angestellten Verss. werden aufs eingehendste beschrieben. Die für die 8 dazu verwendeten Schlackensorten ermittelte Zus. schwankte für die einzelnen Bestandteile innerhalb folgender Grenzen (v. H.):  $\text{SiO}_2$  29,2—36,9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,5—18,0, Fe 0,5—1,1, Mn 1,6—3,3, CaO 36,1—44,5, MgO 3,0—13,1, Gesamt-S 0,9—2,3 Sulfat-S Spuren bis 0,3,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,03—0,36. Das Ergebnis der Verss. ist: Das Verhalten der Hochofenschlacken in bezug auf Gefügeveränderungen, Zerrieseln und Zerfallen scheint in keinem ursächlichen Zusammenhange mit der chemischen Zus. zu stehen, sofern der CaO- und der Gipsgehalt eine gewisse Höhe nicht überschreitet, also nicht von einer Treibwrkg. die Rede sein kann. Das Zerrieseln und Zerfallen dürfte eher eine Folge physikalischer Umlagerungserscheinungen sein, während Risse, sofern sie nicht durch Treibwrkgg. bedingt sind, ähnlich wie bei Gesteinen, auf Einw. von W., Frost usw. zurückzuführen sein dürften. Aus den untersuchten Hochofenschlacken ließ sich guter und unter Umständen besserer Stampf- und Eisenbeton herstellen, als aus Kiesmaterial. Auch aus zerfallender Schlacke bereiteter Beton war brauchbar. Auf das Rosten des Eisens im Beton hat die Schlacke keinen unmittelbaren Einfluß. — Teil II. O. Bauer, *Chemische und mikroskopische Untersuchungen*. Es sollten chemische oder mkr. Unterscheidungsmerkmale zwischen beständiger u. zum Zerrieseln neigender Schlacke gesucht werden. Das Ergebnis ist, daß sich eindeutige und allgemein gültige Anhaltspunkte, die eine zuverlässige Voraussage über das Verhalten der Schlacken beim Lagern gestatten, nicht finden ließen; insbesondere gestattet die chemische Zus. keinen eindeutigen Schluß darüber. Das Zerrieseln scheint die Folge einer mit dem allmählichen Übergange in eine beständigere Erscheinungsform verbundenen Volumänderung eines oder mehrerer Bestandteile der Schlacken zu sein. Das Auftreten von Rissen ähnelt mehr Verwitterungserscheinungen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 157—206. Abt. f. Baumaterialprüfung u. für Metallographie.) RÜHLE.

Ch.-Ed. Guillaume, *Neue Untersuchungen über die Ausdehnbarkeit des Invars*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 43. 453—72. — C. 1917. I. 706.) BYK.

Hutin, *Das Rösten der Blenden und zinkhaltigen Gesteine*. Vf. erörtert die Vorteile und Nachteile im Vergleiche zum Rösten der Pyrite in rein technischem Sinne, insbesondere hinsichtlich der Kosten. (Moniteur scient. [5] 7. I. 25—35. Februar.) RÜHLE.

O. Bauer und E. Wetzl, *Versuche über das Verhalten von technischem Zink und Blei gegenüber Wasser, wässrigen Salzlösungen, Gips, Zement und verschiedenen Mörtelgemischen*. I. Teil. *Chemische Angriffsversuche mit technischem Zink*. Anlaß zu den Verss. gaben Zerstörungen an einer Zinkrohrwasserleitung, die genau an Hand von Abbildungen beschrieben werden. Es handelt sich um Zinkrohr und -blech, die neben Zink noch enthalten (v. H.):

	Rohr	Blech
Pb . . . . .	1,25	1,22
Fe . . . . .	0,04	0,05
Cd . . . . .	—	0,05

Die Verss. bestanden in quantitativen Angriffsverss. mit allseitig blank geschliffenen und gewogenen Plättchen ( $45 \times 30 \times 1,5$  mm) eines aus dem Handel

bezogenen Zinkblechs von ähnlicher Zus. wie das obige Zinkrohr und aus qualitativen Angriffsverss. mit an Ort und Stelle des beobachteten Schadens entnommenen Zinkrohren. Die Versuchsanordnung wird durch Abbildungen erläutert. An Fll. und Mörtel wurden verwendet destilliertes, Regen- und Leitungswasser, nach dem Permutitverf. enthärtetes Leitungswasser u. künstliches Seewasser, Lsgg. verschiedener Stärke von  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Kalksandmörtel mit verschiedenem CaO-Gehalt und mit und ohne Gips, Gips u. Gipsandmörtel, Stuck- und Alabastergips mit verschiedenen Wassermengen angemacht, rasch u. langsam bindende Zement- und Zementsandmörtel, Zementkalksandmörtel, Gipsmörtel. Die Ergebnisse sind in Schaubildern und Tafeln zusammengefaßt. Danach ist die Stärke des Angriffs wss. Salzsgg. in hohem Maße abhängig von der Konzentration der mit dem Zn in Berührung stehenden Salzsg. Ferner sollten, wenn möglich, Zinkrohre und andere Zinkgegenstände nicht in Gips oder in Mörtel mit hohem Gipsgehalt verlegt werden, oder, wenn nicht anders möglich, sollte für schnellste Trockenlegung und dauernde Trockenhaltung des Mörtels gesorgt werden.

II. Teil. *Chemische Angriffsversuche mit technischem Blei.* Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Verss. mit Zn. Die Verss. mit Pb wurden aber zu anderer Zeit als die mit Zn ausgeführt; jene sind also mit diesen nur bedingt vergleichbar. An Fll. und Mörtel wurden dieselben wie früher verwendet, mit Ausnahme der  $\text{CaSO}_3$ -Lsg. und der Mörtel aus Stuck- und Alabastergips. Die Ergebnisse sind wieder in Schaubildern u. Tafeln zusammengefaßt. Danach wurden die Pb-Plättchen von Regenwasser sehr stark angegriffen (wie die Zn-Plättchen), während destilliertes und Seewasser erheblich schwächer wirkten. Alle anderen Wässer haben unter den Versuchsbedingungen nur sehr gering eingewirkt, besonders mit  $\text{CaSO}_4$  gesättigtes und reines Leitungswasser. Durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsgg. wurde das Pb sehr verschieden stark angegriffen, nicht erheblich durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung. Kalksandmörtel mit und ohne Gips haben das Pb im Gegensatz zum Zn sehr stark angegriffen, Gips und Gipsandmörtel nur sehr schwach. Zement und Zementmörtel haben Pb sehr stark, Zementkalkmörtel ziemlich kräftig angegriffen. — III. Teil. *Gesamtergebnis.* Es ist übersichtlich zeichnerisch zusammengestellt. Es zeigt sich, daß sich Zn und Pb in einer für die Praxis bemerkenswerten Weise ergänzen, derart, daß beim Verlegen von Zinkrohren Kalksand- oder Zementkalksandmörtel zu verwenden sind und von Bleirohren Gips oder Gipsandmörtel. Um den Angriff auf ein möglichst geringes Maß hinunterzudrücken, ist in allen Fällen, sowohl bei Zn als auch bei Pb, auf schnellste Trockenlegung und möglichst dauernde Trockenhaltung der Mörtelschichten zu achten. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 333—73. Abt. 4. [Metallographie].)

RÜHLE.

Julius Grünwald, *Über Platin, dessen Vorkommen und Verwendung.* Geschichte und Technologie der Platingewinnung u. die Hauptverwendungszwecke des Platins werden geschildert. Der Vf. weist auf die Legierung von Tantal und Nickel als Platinersatz hin. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 20. 128—29. 1/7. Metallzentrale A.-G. Wien.)

JUNG.

H. Rath, *Neuerungen im Metallspritzverfahren.* (Vgl. KÜNG, Umschau 20. 1027 und ARNOLD, Ztschr. f. anorg. Ch. 99. 67; C. 1917. I. 924.) Während der Wirkungsgrad, d. i. der Unterschied zwischen abgeschmolzenem und aufgeschleudertem Metall, bisher, mit Ausnahme des Al, nicht sehr hoch war und sich höchstens auf nur 55—70% belief, ist es jetzt gelungen, ihn allgemein auf 85 bis 95% zu bringen. (Umschau 21. 350—51. 28/4.)

RÜHLE.

G. Foth, *Die Guanolverstellung, ein neuer Weg zur zweckmäßigen Verwendung der Melasseschlempe.* Beschreibung der verschiedenen Verff. zur Verwendung der

Melasseschlempe unter besonderer Berücksichtigung der von WILKENING ausgearbeiteten Methode, Melasseschlempe nach dem Aufsaugen von Torfmehl durch Bodenbakterien zu vergären. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 40. 255—56. 5/7.) JUNG.

P. Balavoine, *Alkohol und Extrakt des Bieres*. Tafeln zur Überführung der Raumprozente in Gewichtsprozente. Die beiden Tafeln werden gegeben und in ihrer Anwendung kurz erläutert. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 8. 108—10. Genf. Kantonlab.) RÜHLE.

F. Garelli, *Die Industrie der Fette*. Bericht über den Einfluß des Krieges auf die Fettproduktion, Erschließung neuer Fettquellen, Umwandlung zum menschlichen Genuß nicht geeigneter Fette u. Öle durch geeignete Methoden (Härtung etc.) in Speisefette. (Annali chim. applicata 5. 175—94. 1916. Turin. Polytechnikum.) GRIMME.

R. O. Jones, *Bemerkungen zu der Hydrolyse von Castoröl*. Vf. will einige Eigenschaften des Castoröles oder besser seiner Fettsäuren besprechen. Es unterscheidet sich von anderen Fetten und Ölen durch seine Unlöslichkeit in Ä. und seine Löslichkeit in A.; bemerkenswert ist auch seine hohe Löslichkeit und die Durchscheinbarkeit seiner Na-Seife. Diese Unterschiede werden seinem Hauptbestandteil, dem *Ricinolein*, zugeschrieben. Nach einem kurzen Überblick über die Unterss. über die *Ricinoleinsäure* bespricht Vf. die Ergebnisse von Unterss. über die Hydrolyse des Castoröles mit dem Reagens von TWITCHELL und mit Wasser unter Druck in Ggw. von Basen, gewöhnlich Autoklavenverf. genannt. Danach ist die Verseifung nach beiden Verff. praktisch vollständig, wie aus dem Betrage an Glycerin, der erhalten wurde, ersehen werden kann. Ein scheinbarer Mindergehalt an freien SS. muß zurückgeführt werden auf die B. von Estersäuren, den sogen. *Polyricinolsäuren*, deren theoretisch mögliche Formen in einer Tafel zusammengestellt sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 359—62. 16/4. [26/1.\*]) RÜHLE.

William Mansbridge, *Die neuzeitliche Walindustrie*. Nach einem Überblick über die Entw. der Industrie bespricht Vf. ihren gegenwärtigen Stand, ihre geographische Verbreitung und Erzeugung, die verschiedenen Arten der Wale u. der gewonnenen Erzeugnisse. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 362—65. 16/4. [28/2.\*]) RÜHLE.

Spencer Umfreville Pickering, *Die reinigende Wirkung der Seife*. Die reinigende Wrkg. der Seife ist zum Teil durch ihre Fähigkeit, Öle zu emulgieren (HILLYER, Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 511; C. 1903. II. 161), bedingt, wobei die Öltröpfchen von einer Haut umgeben werden, die das Zusammenfließen verhindert; zu einem weiteren Teil beruht sie auf der geringen Oberflächenspannung zwischen Öl u. Seifenlsg. und vielleicht auch auf B. einer Verb. von Schmutz mit der durch Hydrolyse erzeugten sauren Seife (SPRING, Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 17; C. 1910. I. 696). Viel wichtiger ist aber die Tatsache, daß sich Öle, selbst *Paraffinöl*, in Seife zu l. Verb. auflösen, die bisweilen fast gleiche Mengen Öl und Seife enthalten. Wenn die angewendete Menge Öl nicht zu klein ist, wird ein gewisser Teil desselben emulgiert u. vermag sich dann wegen der Schutzhülle nicht mehr zu lösen; zur Sättigung der Seife muß daher ein erheblicher Überschuß an Öl aufgewendet werden. Die entstandene Verb. wird durch W. nicht zers.; verd. Seifenlsg. bindet aber viel weniger Öl, weil ein größerer Teil das letzteren emulgiert wird. Die Mengen Öl und Seife, die sich miteinander vereinigen, hängen von der chemischen Natur und nicht nur von der physikalischen Beschaffenheit der Stoffe ab. *Naphthalin* verhält sich gegen Seife anders als Paraffin, da es sich nur im beschränkten Maße auflöst; beim Abkühlen oder Verdünnen der

Lsg. scheidet es sich zum Teil krystallinisch ab; in seiner Ggw. löst Seife nur eine geringe Menge Paraffin. (Journ. Chem. Soc. London III. 86—101. Februar. [19/1.] Harpenden.)

FRANZ.

W. Zänker und Karl Schnabel, *Die Beeinflussung der Waschwirkung von Seife und Seifenpulver durch Wasserglasfüllung*. Vf. untersuchten den Einfluß der Wasserglasfüllung auf die Washwrg. von Seife und Seifenpulver. Den Unterss. wurden folgende Waschmittel zugrunde gelegt: 1. eine wasserglasfreie, aus 60% Cottonöl und 40% Palmkernöl gesottene neutrale Kernseife, 2. dieselbe Kernseife mit einem Zusatz von 20% Wasserglas 38—40° Bé. und 5% NaOH, 3. ein n. 30% Fettsäure enthaltendes Seifenpulver, 4. dasselbe Seifenpulver mit einem Zusatz von 20% Wasserglas und 5% NaOH. Die Prüfung wurde nicht mit Geweben, sondern mit Gespinsten angestellt, und zwar mit baumwollenen Garnen. Die Ergebnisse werden von den Vf. folgendermaßen zusammengefaßt: Die Washwrg. mit Wasserglas gefüllter Seifen und Seifenpulver ist gegenüber reiner Seife und Seifenpulver eine geringere. Dem Füllmittel ist eine, wenn auch geringere Reinigungskraft zuzusprechen; die Herabsetzung der Washfähigkeit der Seife entspricht genau der Menge des Wasserglases. Ordnungsmäßig mit Wasserglas gefüllte Seife und Seifenpulver haben trotz des größeren Laugenzusatzes eine geringere kontrahierende Wrg. auf die Pflanzenfasern als die reinen Materialien. Die fadenschwächende Wrg. reiner Seife und Seifenpulver ist entsprechend der größeren Reinigungskraft eine etwas größere als die der wasserglasgefüllten Waschmittel. Faserzerstörende Eigenschaften besitzt das Wasserglas bei nicht zu starker Füllung der Waschmittel und richtiger Wäsche demnach nicht. Die größere Wash- und Bleichwrg. der reinen Materialien zeigt sich besonders im Ausbleichen roher Baumwolle bei häufigem Waschen. Mit wasserglasgefüllten Waschmitteln gewaschene naturbraune Baumwolle wird weniger weiß. Der Wasserglaszusatz ist auf das Vergilben der Wäsche direkt ohne Einfluß; jedoch bleibt das Weiß der mit ungefüllten Waschmitteln erhaltenen Wäsche erheblich reiner als das bei Verwendung wasserglasgefüllter Fabrikate erhaltene. Je öfter die Wäsche mit wasserglashaltigen Waschmitteln gewaschen wird, desto mehr ist sie dem Vergilben ausgesetzt. Mit steigender Anzahl der Wäschen tritt bei wasserglasgefüllten Waschmitteln eine Anhäufung der Mineralbestandteile in den Wäschestücken ein, während dieser Gehalt bei Verwendung reiner Waschmittel ziemlich gleich bleibt. Die Zunahme des Mineralstoffgehaltes wird mit steigender Zahl der wasserglashaltigen Wäschen fortdauernd geringer. Die Anhäufung der Mineralbestandteile bedingt ein allmähliches Härterwerden der Wasserglaswäsche, wogegen die mit reinen Waschmitteln gewaschene Wäsche weicher bleibt. Die Festigkeit des Wäschgutes steht mit der Höhe der Mineralbestandteile in keinem nachweisbaren Zusammenhang. Die den höheren Aschengehalt ausmachende Kieselsäure hat kein Zerschneiden der Fasern zur Folge, sondern bewirkt nur lose Auflagerungen auf der Faser. Die mit wasserglasgefüllten Waschmitteln gewaschene Wäsche staubt stärker als die mit reinen Waschmitteln gewaschene. Die u. Mk. deutlich sichtbaren Auflagerungen lassen sich durch vorsichtige Behandlung mit h. verd. HCl größtenteils entfernen. Eine Schädigung der Wasserglaswäsche durch Verreiben mit den mineralischen Auflagerungen kann ohne weiteres nicht hervorgerufen werden. Die Rauheit und das Wolligwerden häufig gewaschenen Fasermaterials ist nicht auf eine Wrg. des beigemischten Wasserglases, sondern allgemein auf eine stärkere Washwrg. zurückzuführen und beim Gebrauch reiner Waschmittel erheblicher als bei den gefüllten. Die Wäschestücke sind um so mehr dem Verschleiß ausgesetzt, je mehr sie durch die Reinigung selbst schon gelitten haben. Gut gewaschene Wäsche schleißt daher stärker als mit wasserglasgefüllten Wasch-

mitteln gewaschene. Gutes Spülen der Wäsche ist dringend erforderlich. Schlechtes Spülen bei Wasserglasfüllung vermehrt die Auflagerung von  $\text{SiO}_2$ . Sie verursacht jedoch keine nachweisbaren Zerstörungen beim Erhitzen oder Bügeln der Wäsche. Durch die Verwendung eines härteren Waschwassers wird der Aschegehalt des Waschgutes bei Verwendung wasserglashaltiger Waschmittel ohne weiteres nicht erhöht. Die auf der Faser niedergeschlagenen Mineralstoffe sind nicht schädlicher als beim Waschen mit weicherem Wasser. Die Waschrkg. auf gebleichten und ungebleichten Textilmaterialien, auf Baumwolle und Leinen ist bezüglich des Verhaltens der Wasserglasfüllung im wesentlichen dieselbe. Bei häufigem Waschen in waschechten Farben gefärbten Waschgutes zeigt sich die geringere Reinigungswrkg. der wasserglasgefüllten Waschmittel gegenüber den reinen besonders deutlich. Die Farben werden von den nicht gefüllten Waschmitteln allmählich stärker verwaschen als von den gefüllten. Wasserglasgefüllte Seife ist zunächst weich, zeigt sich jedoch später infolge einer größeren Härte und geringeren Löslichkeit beim Gebrauche sparsamer als ungefüllte Kernseife. (Seifenfabrikant 37. 225—27. 16/5. 249—53. 30/5. 279—82. 13/6. Lab. Färbereischule Barmen.) SCHÖNFELD.

**Roberto Lepetit**, *Über die Möglichkeit der Schaffung einer Farbstoffindustrie in Italien*. Besprechung der Gründe des Darniederliegens der chemischen Industrie infolge ungünstiger Gesetze und der äußerst preiswerten Einfuhr aus der Schweiz und Deutschland. Der italienische Farbstoffbedarf und -verbrauch, Ausfall der fremden Einfuhr. Winke zum systematischen Aufbau der chemischen Industrie unter staatlicher Unterstützung (Zollerleichterungen, Schutzzölle) und Vorschläge zur Aufnahme der Fabrikation der wichtigsten Farbstoffe. (Annali chim. applicata 5. 195—228. 1916. Mailand.) GRIMME.

**K. Wagner**, *Bleichen von Papiergeweben*. Ein neues Verf. wird hinsichtlich seiner technischen Ausführung kurz besprochen. Es liefert ein beinahe reines Weiß. Das Bleichen geschieht in auf  $90^\circ$  erwärmter u. mit konz.  $\text{HCl}$  angesäuertem  $\text{NaOCl}$ -Lsg. von  $1\frac{1}{2}^\circ$  Bé. (Färber-Ztg. 28. 199. 1/7.) RÜHLE.

**G. Tagliani**, *Neues buntes Reserveverfahren unter Hydronblau oder unter gewissen Küpenfarbstoffen*. Es wird das neue FELMAYERSche Verf. nach Grundlagen u. Ausführungsart besprochen. Es beruht auf der Einführung eines bunten echten Illuminationsverf., bei dem nicht nur die üblichen Metallsalze in der Reserve, sondern auch in reduzierend wirkenden Verbb. in Tätigkeit treten; beide Rkk. (Reservierung des gefärbten Bodens und Reduktion des Illuminationsfarbstoffs) vollziehen sich in ununterbrochenem Vorgange in alkal. Entw. (Färber-Ztg. 28. 193—95. 1/7.) RÜHLE.

**Ed. Hofmann**, *Über Kontinüefärberei*. Kurze Besprechung der Grundlagen und der Ausführung dieses Verf. (Färber-Ztg. 28. 197—98. 1/7.) RÜHLE.

**Oskar Bandisch**, *Zur Theorie der Farblacke*. I. Mitteilung. Unter Berücksichtigung seiner Erfahrungen über die innercomplexen Metallsalze der Nitrosarylhydroxylamine erörtert Vf. die Theorie der Lackfarbstoffe, insbesondere der Azolackfarbstoffe. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 133—35. 15/5. Hamburg.) SCHÖNFELD.

**C. Kühn**, *Die Korngröße von Strichfarben*. Vf. hat sie nach dem von ihm angegebenen Verf. bestimmt u. gibt die erhaltenen Werte an. Der Feinheitegrad einer Farbe oder eines Farbträgers darf wegen der verschiedenen D. nicht auf die Gewichtseinheit (1 g), sondern muß auf die Volumeinheit (1 ccm) bezogen werden (spezifische Teilchenzahl). Ein Material wird erst zur Strichfarbe, wenn die spezi-

fische Teilchenzahl größer als 1 Milliarde wird. Vf. erörtert einige Anwendungen dieses Begriffs u. einige Schlüsse auf die Anwendbarkeit von Farben. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 145—47. 29/5.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie und Industrie des Leimes*. Bericht über die auf dem Gebiete der Chemie und Industrie des Leimes in den Jahren 1913—1916 veröffentlichte Literatur und Patentliteratur. (Chem.-Ztg. 41. 557—59. 11/7.) JUNG.

F. Willy Hinrichsen (bearbeitet von E. Kindscher), *Beiträge zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks. Zur Theorie der Heißvulkanisation*. Zur Erklärung der durch die Vulkanisation hervorgerufenen Veränderungen des Kautschuks nimmt WEBER die B. von Reihen chemischer Verb. zwischen Kautschuk u. S an, die den vulkanisierten Kautschuk bilden, während WO. OSTWALD die Ursachen hierfür in physikalischen Ursachen, in Adsorptionserscheinungen an der Oberfläche des Kautschukkolloids findet. Wahrscheinlich liegt die Wahrheit in der Mitte. Es erscheint selbstverständlich, daß bei der stark kolloiden Art des Kautschuks Adsorptionserscheinungen eine wesentliche Rolle spielen, andererseits ist kaum anzunehmen, daß dadurch allein so durchgreifende Veränderungen der Eigenschaften beider reagierender Stoffe eintreten, wie sie sich bei der Vulkanisation des Kautschuks zeigen. In der Tat konnte nachgewiesen werden, daß bei der Einw. von S auf Kautschuk eine bestimmte chemische Verb. der Formel  $C_{10}H_{16}S_2$  gebildet wird. Zu diesen Verss. diente eine Lsg. von Kautschuk (harzhaltiger Ceylon-[Hevea-]plantagenkautschuk) in käuflichem Cumol. 100 ccm der Lsg. enthielten 2 g Kautschuk. Als Reaktionsgefäße dienten Glaskölbchen von 200 ccm Inhalt, in die je 100 ccm der Lsg. und 1—12 g S gegeben wurden. Die Kölbchen besaßen Aufsätze wie bei Waschflaschen. Je 4 wurden in einem Thermostaten, dessen Temp. innerhalb 0,5° schwankte, erhitzt; sie waren miteinander derart verbunden, daß ein hindurchgehender Strom von  $CO_2$  in der einen Richtung den Inhalt der Kölbchen gut durchmischte, in der anderen diesen hinausdrückte. Als Erhitzungstemp. dienten 160 u. 170°. Die Ergebnisse zeigen, daß die Temp. die Vulkanisation wesentlich unterstützt; bei 160° kann der Kautschuk selbst nach 14-stdg. Vulkanisation noch nicht so viel S aufnehmen, als bei 170° bereits nach 8 Stdn.

In den Prodd. der Vulkanisation liegt der S in 2 verschiedenen Formen vor, dem sogen. freien oder acetonl. und dem gebundenen oder acetonunl. Nach der physikalischen Theorie der Vulkanisation müßte der gesamte S dem vulkanisierten Kautschuk durch Lösungsmittel wieder entzogen werden können. Dies gelingt für den gebundenen S auf chemischem Wege, aber nur bis über 50%, durch Erhitzen der Kautschuklsg. in Bzl. mit n. alkob. KOH und Zn im Autoklaven. Vermutlich ist für die vollständige Entschwefelung ohne Zers. des Kautschuk-KW-stoffs der geeignete Katalysator noch nicht gefunden. Man kann sich nach Vf. die Einw. des S so vorstellen, daß zunächst Adsorption eintritt, der dann allmählich chemische Bindung des S folgt. Um diese chemische Umsetzung mit merklicher Geschwindigkeit erfolgen zu lassen, sind aber höhere Temp. erforderlich. Indes hat Vf. deutliche chemische Umsetzung bei Mischungen von Kautschuk und S bereits bei 80° nachweisen können, u. es muß diese Verschiebung des Gleichgewichts auf Kosten des freien S auch bei gewöhnlicher Temp., allerdings in sehr langer Zeit, vor sich gehen können, was Vf. auch durch den Vers. hat bestätigen können. Hierher gehört auch die „Nachvulkanisation“ beim Lagern von Gummiwaren. Bei Temp. oberhalb des F. des S erfolgt die Vulkanisation derart, das der Kautschuk-KW-stoff am Ende des Vorganges 32 v. H. S aufgenommen hat. Diese Aufnahme erfolgt ohne Entw. von  $H_2S$ , und das entstehende Material verliert mehr und mehr

die Eigenschaft des Rohkautschuks, Br zu addieren. Die höchste Schwefelungsstufe besitzt diese Eigenschaft nicht mehr; es ist somit anzunehmen, daß die Vulkanisation eine Additionsrsk. ist.

Zur Best. des S in vulkanisiertem Kautschuk haben 2 Verf. gedient. 1. Verf. von ROTHE. Man löst 1 g MgO in einem Jenaer Rundkolben von 200 bis 250 ccm in konz. HNO<sub>3</sub> u. kocht über freier Flamme ein. Dann gibt man die zu untersuchende Probe hinzu, versetzt mit wenig verd. HNO<sub>3</sub> und erwärmt auf dem Wasserbade. Wenn sich die Rk. beruhigt hat, fügt man 30—40 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,40) hinzu und erhitzt 1½—2 Stdn. auf dem Sandbade zu ganz schwachem Kochen. Dann raucht man über freier Flamme bis zur beginnenden Zers. der Nitrate ab, fügt nochmals 10 ccm starke HNO<sub>3</sub> zu, erhitzt noch ¼ Stde. u. befreit durch starkes Erhitzen bis zur Zers. der Nitrate vom Rest der organischen Substanz. Der meist weiße Rückstand wird mit 10 ccm HCl (D. 1,124) aufgenommen, mit 20—30 ccm W. verd., wenn nötig filtriert und mit BaCl<sub>2</sub> gefällt. — 2. Verf. von HINRICHSEN. In ein Becherglas von 100—150 ccm Inhalt hängt man als Anode ein Körbchen aus Pt-Drahtnetz mit dem zu untersuchenden Material (0,5—1 g); als Kathode dient ein Pt-Spatel. Nun gibt man so viel HNO<sub>3</sub> hinzu, daß das Körbchen davon bedeckt ist; die Konzentration richtet sich nach der Angreifbarkeit der M. Man elektrolysiert mit einer Spannung von 6—8 Volt. In der Regel dauert die Oxydation ½—1 Stde.; sie ist im allgemeinen um so schneller ausgeführt, je stärker die S. ist. Sind keine Pb-Verbb. und kein BaSO<sub>4</sub> zugegen, so dampft man die Fl. nach Beendigung der Oxydation auf Zusatz von NaCl ein, raucht mit HCl ab, nimmt damit wieder auf u. fällt als BaSO<sub>4</sub>. Sind Pb u. BaSO<sub>4</sub> zugegen, muß der S-Gehalt im Nd. durch Aufschluß bestimmt werden. Bei pulverförmigem Hartgummi, dessen kleine Teile das Netz durchdringen, nimmt man besser einen ERLÉNMEYERschen Kolben von 200 ccm Inhalt. — Im Verlaufe der Arbeiten wurden beide Verf. vereinigt, derart, daß man die Elektrolyse im Jenaer Rundkolben vornahm, nach einiger Zeit unterbrach und die Lsg. dann nach ROTHE weiter verarbeitete. Die 3 Verf. sind schnell u. sauber auszuführen u. geben gut miteinander übereinstimmende Werte. — Die Verb. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> konnte nur erhalten werden, wenn die Reinigung der Reaktionsprodd. mit Aceton<sub>2</sub> erfolgte; geschah sie mit alkoh. NaOH, so war der S-Gehalt im Endprod. stets niedriger, etwa 26%. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 258—86. Berlin-Lichterfelde.) RÜHLE.

Judson A. Decew, *Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Papierherstellung*. Zusammenfassende Besprechung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 357—59. 16/4. [15/2.\*]) RÜHLE.

G. Barnick, *Anlage zur trockenen Destillation von Holz und zur Weiterverarbeitung des Holzteers*. An Hand mehrerer Abbildungen werden eine Anlage zur trockenen Dest. von Holz, sowie eine solche zur Dest. des Holzteers nach Einrichtung u. Handhabung näher beschrieben. Die Dest. des Holzes geschieht anfänglich neben der unmittelbaren Befuerung der Retorten durch unmittelbare Einführung überhitzten Wasserdampfes in diese, wodurch die Destillationszeit abgekürzt und die unerwünschte B. gasartiger Destillationsprodd., wie CO<sub>2</sub>, KW-stoffe, CO usw., hintangehalten wird. (Chem. Apparatur 4. 65—67. 10/5. Zeitz.) RÜHLE.

W. Bertelsmann, *Die festen Brennstoffe in den Jahren 1915 und 1916*. Bericht über Untersuchungsergebnisse und in den Jahren 1915/16 veröffentlichte Abhandlungen über Holz, Braunkohle, Steinkohle, Koks, Preßkohle, Feuerungen und Brennstoffanalysen. (Chem.-Ztg. 41. 605—8. 28/7. Waidmannslust b. Berlin.) JUNG.

J. Marcusson, *Die Schwefel- und Sauerstoffverbindungen des Erdöls*. (Vergl.

Chem.-Ztg. 39. 581 u. Ztschr. f. angew. Ch. 29. 346; C. 1915. II. 930 u. 1916. II. 777.) An die Unters. der fl. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 302; Chem.-Ztg. 37. 550 u. 909; C. 1913. II. 100 u. 919) und später der festen KW-stoffe (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 415; C. 1916. I. 1285) schließt sich jetzt vorstehende Unters. Der S-Gehalt der Erdöle ist sehr schwankend; die wichtigsten dieser enthalten nach SPANIER (Diss. Karlsruhe 1910) an S (v. H.):

Deutschland:	Pechelbronn . . . . .	0,66
	Ölheim . . . . .	0,57
	Tegernsee . . . . .	0,07
	Wietze (leicht) . . . . .	0,58
Amerika:	Pennsylvanien . . . . .	0,05
	Ohio . . . . .	0,65
	Texas . . . . .	1,67
Rußland:	Bibi-Eibath . . . . .	0,22
	Balachany . . . . .	0,13
Indien:	Java (Palembang) . . . . .	0,19
	Java (Rongkoot) . . . . .	0,17
	Burma . . . . .	0,13
	Sumatra . . . . .	0,08
Galizien:	— . . . . .	0,22
Rumänien:	— . . . . .	0,18.

Die Konstitution der S-Verbb. der Erdöle ist noch nicht in allen Fällen aufgeklärt; in einigen kommt  $H_2S$ , auch freier S vor, die Hauptmenge ist jedoch organischer Art. Der O-Gehalt der Roherdöle geht im allgemeinen nicht über 2—3% hinaus; in den einzelnen Fraktionen steigt er mit zunehmendem Kp. Die O-Verbb. sind als Naphthen- u. Polynaphthensäuren anzusprechen. In dunklen Ölen finden sich noch Stoffe, die O und S enthalten, sie sind nicht fl., wie die vorerwähnten, sondern fest, es sind harz- und asphaltartige Stoffe, die man in Erdölharze und Asphaltene einteilt. 1. *Erdölharze*. Sie bilden die erste Übergangsstufe von den Erdölkohlenwasserstoffen zu den Asphalten und lassen sich von jenen nach HOLDE und EICKMANN (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 25. 145; C. 1907. II. 1124) durch Fullererde oder Blutkoble trennen. Man scheidet aus dem Ausgangsmateriale zunächst mit leicht sd. Bzn. die Asphaltene ab, verteilt dann das in Lsg. bleibende Öl auf Fullererde, derart, daß auf 24 g Erde 3 g Öl kommen und zieht im Soxhletapp. mit leicht sd. Bzn. aus; die Erde hält die Harze zurück, die daraus mit Chlf. ausgezogen werden. Die Harze sind feste, rotbraun bis braunschwarz gefärbte MM., F. unter  $100^\circ$ ; ll., wie die Mineralöle, in Bzl. Chlf.,  $CS_2$  u. Bzn., wl. in Aceton. D. nahe bei 1. Sie geben mit rauchender  $HNO_3$  bei  $-10^\circ$  Isonitroverbb., mit konz.  $H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  wasserunl.  $H_2SO_4$ -Verbb., beim Oxydieren mit  $KMnO_4$  in Pyridinlsg. feste SS., die charakteristische Alkalisalze bilden. Das Jodabsorptionsvermögen ist größer, als das der Mineralöle. — 2. *Asphaltene*. Sie bilden sich aus den Erdölharzen durch weitere Einw. von O oder S oder durch intramolekulare Atomverschiebung. Auf diese lassen Unterss. von HOLDE u. MEYERHEIM (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 143; Chem.-Ztg. 34. 454; C. 1910. I. 2146) schließen. Das Jodabsorptionsvermögen ist größer, als das der Erdölharze (z. B. 34,4); daraus ist indes noch nicht auf ungesättigte Bindungen zu schließen, es kann auch Substitution eingetreten sein. Deshalb wurde die Bromzahl nach dem Verf. von PARKER u. MC ILHINEY bestimmt, das zwischen addiertem und substituierendem Halogen unterscheiden läßt. Die Additionsbromzahl ergab sich dabei zu 20,6, entsprechend einer Jodzahl von 32,6. Die Gesamtbrom-

zahl war 30,2 (Jodzahl 47,9). Der größte Teil des aufgenommenen Halogens wird also addiert. Nach dem Ausfalle der Hg-Bromidprobe sind indes in den Asphaltenen beträchtliche Mengen an Sulfiden enthalten, die 2 Atome Br aufnehmen können unter B. von Sulfoniumbromiden. Die B. solcher Verb. konnte nachgewiesen werden. Das Verhalten des aus konz.  $H_2SO_4$  u. Asphaltenen in der Kälte erhaltenen Prod. deutet auch darauf hin, daß eine Oxonium- oder Sulfoniumverb. entstanden ist. Auch das Verhalten bei Einw. beider Körper aufeinander bei  $100^\circ$  deutet nicht auf Vorliegen ungesättigter Bindungen. Ähnlich wie Asphaltene verhalten sich auch die Erdölharze bei gewöhnlicher Temp. u. bei  $100^\circ$  gegen  $H_2SO_4$ . Danach sind die Erdölharze und Asphaltene gesättigte polycyclische Körper, die neben C u. H Brücken-S oder -O enthalten in ringförmiger Bindung oder in Form von Sulfiden oder Äthern. S u. O können sich gegenseitig ersetzen. Die Asphaltene besitzen höheren S- oder O-Gehalt, als die Erdölharze. (Mitt. K. Materialprüfs.-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 374—80. Abt. 6. [Ölprüfung.]) RÜHLE.

Franz Fischer und Heinrich Gröppel, *Über den Carbonsäuregehalt in deutschen Kokerei- und Gasanstaltsteeren*. Berichtigung zum Aufsatz aus Ztschr. f. angew. Ch. 30. 76; C. 1917. I. 544. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 124. 1/5.) SCHÖNFELD.

B. Kobert, *Ist die blaue oder die grüne Chrombrühe zu bevorzugen?* Nach eingehender Besprechung der über die hier in Betracht kommenden Cr-Salze im Schrifttum vorliegenden Angaben geht Vf. zu seinen eigenen Verss. über, deren Technik bereits früher (Collegium 1915. 321 und 1916. 164; C. 1915. II. 985 und 1916. II. 351) beschrieben worden ist; verwendet wurden 2 kristallinische Hexahydrate, das graublau,  $[Cr(OH)_6]Cl_3$ , und das grüne,  $[Cr(OH)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$ . Es zeigte sich, daß beide trotz verschiedener elektrolytischer und hydrolytischer Dissoziation in fast neutraler isotonischer Lsg. auf Blutkörperchen des Hammels schnell und gleich stark wirken. Weitere Verss. betrafen 2 Vorgerbbrühen, deren eine eine k. bereitete blauviolette Lsg. von 20 g Kalialaun, 50 g Chromalaun und 20 g NaCl in 500 ccm destilliertem W. war, und deren andere aus ersterer zwecks Überführung in die grüne Modifikation durch Erhitzen auf  $80-90^\circ$  während 20 Minuten gewonnen worden war. Auch zwischen den Wrkgg. dieser beiden Lsgg. war ein wesentlicher Unterschied nicht vorhanden. Ferner wurde eine Schlußgerbbrühe untersucht, zu deren Darst. man 52 g Chromalaun k. löste, diese Lsg. mit einer h. Lsg. von 6 g entwässerter Soda versetzte, filtrierte und zu 500 ccm auffüllte. Die Wirkungstärke dieser Schlußbrühe war nicht geringer als die der Vorgerbbrühen, obwohl sie keinen Kalialaun enthielt. Eine vierte Brühe wurde hergestellt, indem man 18 g  $KHCrO_4$  mit 16,5 g konz.  $H_2SO_4$  von  $66^\circ$  Bé., mit W. verd., versetzte, 9 g festen Traubenzucker langsam zusetzte, das Ganze im Sieden erhielt, bis nur grünes Cr-Salz vorhanden war, und auf 500 ccm verdünnte. Hier handelt es sich wohl nach KAUSCHKE (Collegium 1917. 88; C. 1917.

I. 151) um Verb. zwischen den beiden Formeln  $Cr_2 \begin{matrix} (SO_4)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$  und  $Cr_2 \begin{matrix} (SO_4)_2 \\ (OOC \cdot H)_2 \end{matrix}$ . Die adstringierende Kraft für Blutkörperchen und damit wohl auch die gebende Wrkg. auf Häute blieb bei dieser Einbadchrombrühe hinter der beiden Vorgerbbrühen und der der Schlußgerbbrühe zurück. Da das biologische Bewertungsverf. des Vfs. Abwesenheit sowohl freier Alkalien, als auch freier SS. erfordert, wurden die verwendeten Lsgg. daher dicht vor jedem Vers. abgestumpft, bis sie kaum noch sauer waren, ohne daß es jedoch zur Ausfällung von Chromoxyd kam. (Collegium 1917. 201—10. 5/5. [28/4.] Rostock.) RÜHLE.

W. Moeller, *Ultramikroskopische Untersuchungen über Gerbvorgänge in Gallerten*.  
II. Die Beziehungen der Liesegangschen Schichtungen zu den Gerbvorgängen.  
XXI. 2.

I. vgl. Kolloid-Zeitschrift 19. 205; C. 1917. I. 1173.) Dem LIESEGANGSchen Phänomen ähnliche Schichtungen sind bei Gerbverss. mit gerbenden Salzen zuerst von PROCTER und LAW (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 297; Collegium 1908. 209; C. 1909. I. 1451) beobachtet worden (Einw. von gerbenden Chromsalzen auf 5%ig., erstarrte Gelatine). Vgl. auch LIESEGANG, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 70; C. 1907. II. 1534). Vf. ist überzeugt, daß solche Schichtenbildungen stets in allen Fällen eintreten müssen, in denen eine Diffusion in Gallerten stattfindet, auch wenn nur ein einziges Salz verwendet wurde. Zur Hervorbringung der Schichtungen verfuhr Vf. im allgemeinen so, daß er auf leicht gequollene Gelatinefolie  $\text{AgNO}_3$ -Tröpfchen (5%ig. Lsg.) auftrug. In der ersten Stufe der Diffusion waren die entstandenen Diffusionszonen, u. Mk. bei etwa 100facher Vergrößerung betrachtet, homogen; bei zunehmender Einw. des  $\text{AgNO}_3$  entstand aber an einigen Stellen eine sehr große Zahl von Schichtungen, die je nach der Ausdehnung der Zone bis zu mehreren Hundert auf den mm, selbst bis zu tausend beobachtet werden konnten. Bei starker Vergrößerung von etwa 1650 kann man erkennen, daß die dunklen Schichtungslinien aus abgelagerten Ag-Salzteilen bestehen, die sich infolge Rk. mit den Phosphaten oder Chloriden der Verunreinigungen der Gelatine bilden. Vf. ist indes überzeugt, daß die Schichtungen auch bei völlig reiner Gelatine entstehen, und zwar in allen Fällen, in denen ein dissoziierbares Salz in die Gallerte eindringt, und daß sie in engster Beziehung zur Struktur der Gallerte selbst stehen. Wegen der Einzelheiten der Versuchsanstellung und der Ergebnisse, die durch Wiedergabe zahlreicher mkr. Bilder anschaulich gemacht werden, muß auf das Original verwiesen werden. Die Ergebnisse der Verss. sind: Die Einw. von Gerbstofflsgg. auf Gallerte geschieht unter gewissen Bedingungen in Form rhythmischer Diffusionszonen, die mit den regelmäßigen Bewegungserscheinungen innerhalb der Fibrillen der  $\alpha$ -Gelatine in Zusammenhang stehen. Der Erreger der Bewegungserscheinung innerhalb der Fibrillen ist der voraus-eilende Peptisator nach Trennung von der peptisierten Gerbstofflsg. Der Hauptanlaß zur Hervorbringung des Rhythmus sind die zentral senkrecht zur Diffusionszone verlaufenden Fibrillensysteme. Die Ablagerung der einzelnen Teilchen der Ag-Salze geschieht ebenso wie bei den Gerbvorgängen in den erweiterten Zwischenräumen der Fibrillensysteme auf den Fibrillen. Beim gleichzeitigen Gegeneinanderdiffundieren zweier Diffusionszonen entstehen Interferenzerscheinungen. Die dabei gebildeten Interferenzfiguren lassen Form und Struktur der in ihren Richtungen beeinflussten Fibrillensysteme und die darauf abgelagerten Ag-Salzteile erkennen. Die rhythmischen Bewegungen der Fibrillen werden bei jedem Quellungs- und Schrumpfungsvorgang, durch Salze oder SS., hervorgerufen; sie werden erst sichtbar infolge Ablagerung kolloidaler Teilchen in den regelmäßig gebildeten Zwischenräumen. (Kolloid-Zeitschrift 20. 257—70. Juni. Hamburg.) RÜHLE.

G. Gschwender, *Unser ausländisches Gerbmateriale*. Zusammenfassende Besprechung nach Herkunft, Art, Höhe der Einfuhr und Gerbstoffgehalt. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 23. 193—200. 15/7. Tübingen.) RÜHLE.

O. Bauer und O. Vogel, *Metallographische Untersuchung vorgeschichtlicher Bronzefundstücke*. (Die Luren von Daberkow, Kr. Demmin.) Es lagen 2 Rohrstücke und verschiedene kleine Bronzestäbchen vor. Das eine Rohrstück besteht aus 3 Teilen, die, durch Gießen hergestellt, durch ein Ringband miteinander verbunden sind, aber nicht durch Lötung, sondern wahrscheinlich durch ein Umgießverf. Auch das andere Rohrstück ist gegossen; zahlreiche sulfidische Einschlüsse deuten auf die Verwendung S-haltiger Erze bei der Herst. der Bronze. Genaueres über den Zweck der Stäbchen ließ sich aus der Unters. nicht ableiten; es ist

möglich, daß sie Kernstützen sind. Hinsichtlich der Zus. der einzelnen Teile vgl. RATHGEN, *Prähistor. Ztschr.* 7. 173; *Ztschr. f. anal. Ch.* 56. 144; C. 1917. I. 980. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 291—96. Abt. 4 [Metallographie].) RÜHLE.

Werner Mecklenburg, *Über die Schwärze von Tintenflecken auf Papier*. Aus Verss. von SCHLUTTIG und NEUMANN folgt, daß mit Eisengallustinten hergestellte und dann von ihrem Farbstoffgehalte befreite Schriftzüge um so widerstandsfähiger gegen die Einw. von Licht, Luft und Feuchtigkeit sind, je dunkler sie sind; der Schwärzegrad von Schriftzügen ist also ein einfaches Maß für den dokumentarischen Wert der Tinte. Um zu einem qualitativen Vergleiche der Schwärze von Tintestreifen zu gelangen, haben SCHLUTTIG und NEUMANN die „Streifenprobe“ ausgearbeitet („Die Eisengallustinten“, Dresden 1890, S. 4), die kurz erörtert wird. Die Probe leidet an der Unmöglichkeit, das Urteil in Zahlen auszudrücken. Es sind deshalb im Amte Verss. ausgeführt worden, die die Ausarbeitung eines Verf. zur Messung der Schwärze von Tintenflecken bezweckten und von Erfolg begleitet waren. Das Verf. beruht auf der Messung des Reflexionsvermögens von Tintenflecken im Tyndallmeter (vgl. MECKLENBURG und VALENTINER, *Ztschr. f. Instrumentenkunde* 34. 209). Der App. wird, soweit für den vorliegenden Zweck erforderlich, an Hand mehrerer Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung besprochen, sowie ein von BECHSTEIN angegebener Spektralmonochromator, der die Durchführung der tyndallmetrischen Messungen in monochromatischem Lichte gestattet. Die Anordnung und die Ausführung der Verss., sowie deren Ergebnisse werden im einzelnen ausführlich erörtert. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 387—435. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 8i. Nr. 298677 vom 30/7. 1914. [19/6. 1917].

L. Elkan Erben G. m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Präparate aus leicht zersetzlichen Pulvern*. Die unverträglichen Einzelbestandteile werden nicht gemischt, sondern unter Zwischenlagerung einer aus einem indifferenten Pulver bestehenden Isolierschicht, z. B. Soda zwischen Seifenpulver und Perborat, schichtweise gepackt.

Kl. 8m. Nr. 298718 vom 28/3. 1916. [22/6. 1917].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von echten schwarzen Färbungen auf Pelzen und Fellen*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese zunächst mit geeigneten Küpenfarbstoffen in der Hydrosulfitküpe grundiert und nach der Oxydation an der Luft durch Streichen mit einer Anilin- oder Diphenylschwarzfarbe überfärbt.

Kl. 8m. Nr. 298749 vom 21/5. 1915. [22/6. 1917].

Kammgarnspinnerei Stöhr & Co., Akt.-Ges., Leipzig-Plagwitz, *Küpenfärbverfahren*, dadurch gekennzeichnet, daß man erst bei der üblichen Temp. küpt, dann die Küpenflotte abkühlt und bis nach Abkühlung auf eine bestimmte Temp. weiterküpt. Beträgt beispielsweise die Temp. der Küpenflotte 50—55°, so wird die Flotte, nachdem man etwa eine halbe Stunde lang geküpt hat, bis auf etwa 30° abgekühlt. Ist diese Temp. erreicht, so wird die Ware, beispielsweise Kammzug in Spulen, herausgenommen und in der üblichen Weise geschleudert oder ge-

quetscht. Die Luft wirkt dann in solcher Weise auf die Ware ein, daß eine gleichmäßige Oxydation oder Vergrünung über den ganzen Querschnitt der Spulen stattfindet.

**Kl. 12g. Nr. 299283** vom 27/3. 1914. [28/6. 1917].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Ausführung katalytischer Verfahren.** Es wurde gefunden, daß sich katalytische Verf. in vorteilhafter Weise ausführen lassen, wenn die dafür erforderlichen Kontaktmassen durch Einw. von Verb. der betreffenden Kontaktmetalle auf unl. basenaustauschende Verb. und gegebenenfalls geeignete Nachbehandlung (Erhitzung, Reduktion o. dgl.) dargestellt wurden. Diese Kontaktmassen sind nicht nur sehr einfach herzustellen, sondern sie zeichnen sich auch durch eine vorzügliche Wirksamkeit aus. Es lassen sich auf diese Weise die verschiedensten *Kontaktverfahren*, wie *Hydrogenisationen*, *Reduktionen* oder *Oxydationen* usw. unter Verwendung beliebiger, für das betreffende Verf. jeweils geeigneter Kontaktstoffe durchführen. Die Verwendung des Verf. zu Zwecken der Wasserreinigung, sowie der katalytischen Erzeugung von Sauerstoff aus Hypochloritlsgg. wird ausgenommen.

**Kl. 12h. Nr. 298697** vom 9/5. 1915. [20/6. 1917].

(Die Priorität der norwegischen Anm. vom 19/5. 1914 ist beansprucht.)

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Christiania, Norw., Anordnung zur Sternkupplung von Verbrennungsöfen mit durch Gasströme ausgezogenen stabilen Flammenbögen**, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb jedes einzelnen Ofens das Flammenrohr und die am Gasauslauf gelegene Elektrode miteinander elektrisch verbunden, nach außen, aber isoliert werden, so daß sie eine freie Potentialbeweglichkeit erhalten.

**Kl. 12i. Nr. 299247** vom 6/8. 1915. [29/6. 1917].

**Aktiebolaget Astra Apotekarnas Kemiska Fabriker, Södertelje, Schweden, Verfahren zur Begünstigung der Haltbarkeit der Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd** durch Zusatz hydroxylhaltiger aromatischer Verb., dadurch gekennzeichnet, daß Phenolester, wie Guajacol und Derivate der Phenolester, verwendet werden.

**Kl. 12i. Nr. 299248** vom 7/3. 1916. [29/6. 1917].

**Chemische Fabrik Brugg A.-G., Brugg, Schweiz, Elektrode für Ozondarstellung**, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem auf einem Nichtleiter aufgespritzten, daran festhaftenden Metallbelag besteht.

**Kl. 12o. Nr. 298605** vom 11/2. 1914. [16/6. 1917].

**Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, Verfahren zur Herstellung von kolloidaler Graphitsäure.** Behandelt man *Graphitsäure*, insbesondere die gelbe Modifikation der *Graphitsäure*, längere Zeit mit h. W., indem man sie mit h. Wasser schüttelt und kocht, wobei das W. wiederholt erneuert werden kann, so geht sie allmählich in eine kolloidale Form über. Die kolloidale *Graphitsäure* kann vollständig zur Trockene eingedampft werden u. bildet dann eine gelbliche bis braune M., die nach Bedarf ähnlich wie Leim wieder aufgelöst werden kann. Die kolloidale *Graphitsäure* ist für viele Zwecke von Bedeutung, z. B. für die Herst. feinstverteilten Kohlenstoffs, als Bindemittel, für die Herst. von Kohlekörpern u. dgl. Besonders geeignet ist sie hierfür durch ihren sehr hohen Kohlegehalt, den sie bei mäßiger Erhitzung vollständig abscheidet.

**Kl. 12o. Nr. 298638** vom 28/6. 1914. [18/6. 1917].

**J. D. Riedel Akt.-Ges., Berlin-Britz, Verfahren zur Bromierung organischer**

*Verbindungen*, darin bestehend, daß man *Hexamethylentetramindibromid* auf die zu halogenisierenden Substanzen in Lsg. oder suspendiert einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von *Phenol* in *Tribromphenol* u. von *Oxychinolinsulfosäure* in *Monobromoxychinolinsulfosäure*.

**Kl. 12o. Nr. 298734** vom 1/9. 1915. [20/6. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285752; C. 1915. II. 514.)

**Erik Ludvig Rinman**, Stockholm, *Verfahren zur Behandlung von Sulfitablauge mit Alkalien*, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Kochen der Ablauge mit Calciumhydroxyd gewonnenen organischen Calciumsalze vor der trockenen Dest. durch Zusatz von Alkalihydroxyden oder -carbonaten in Natrium- oder Kaliumsalze, oder beide, übergeführt werden. Wenn man eine Mischung der organischen Natrium- oder Kaliumsalze mit starken Basen, am besten in Anwesenheit einer genügenden Menge von Wasserdampf, trocken destilliert, so erhält man ein Destillat von Acetonspiritus, leichten und schweren Ölen u. gegebenenfalls Ammoniak und Aminen, und einen Destillationsrückstand, bestehend aus Natrium- oder Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat u. Kohle nebst geringeren Mengen von schwefelhaltigen Stoffen. Aus diesem Rückstande kann die Natrium- oder Kaliumverb. entweder unmittelbar oder nach Zerkleinerung ausgelöst werden, um für die Fabrikation wieder Verwendung zu finden. Zweckmäßiger dürfte sein, die Kohle des erhaltenen Destillationsrückstandes nach den Prinzipien des LE BLANC'schen Sodaverf. unmittelbar zu verbrennen, so daß die schwefelhaltigen Stoffe in  $CaS$ , das Calciumcarbonat möglichst in  $CaO$  und die Alkaliverbb. in Carbonate übergeführt werden. Behandelt man dann, gegebenenfalls nach Zerkleinerung, den erhaltenen Verbrennungsrückstand mit W., so bleibt das  $CaS$  ungelöst zurück.

**Kl. 12p. Nr. 298678** vom 23/4. 1916. [18/6. 1917].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Emetin*. Bei Verwendung von Diazomethan, zweckmäßig im Entstehungszustande, als Methylierungsmittel wird das *Cephaelin* ohne Entstehung von Nebenprod. in das therapeutisch wichtige Emetin übergeführt.

**Kl. 12r. Nr. 298639** vom 17/8. 1916. [21/6. 1917].

**Otto Thümmel**, Düren, Rhd., *Verfahren zur kontinuierlichen Verarbeitung von Teer und ähnlichen Stoffen*. Die in den Destillierkessel einzuführende Fl. ergießt sich durch ein Einlaufrohr in freiem Fall auf eine im Innern des Kessels eingebaute und von den Destillationsdämpfen umspülte Kaskade, von welcher die Fl. sich in dünner Schicht über die ganze Breite des geneigt angeordneten geheizten Kesselbodens verteilt und der mit einem Abflußrohr versehenen tiefsten Stelle des Kessels zufließt.

**Kl. 13b. Nr. 298616** vom 12/11. 1914. [20/6. 1917].

**Emil Josse**, Berlin-Lankwitz, und **Wilhelm Gensecke**, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von destilliertem Wasser*, bei dem in zwei Kondensatoren nacheinander erwärmtes Kühlwasser unter das Vakuum eines dem Hauptkondensator vorgeschalteten Nebenkondensator gebracht und verdampft wird. Die gesamte Menge des den Nebenkondensator verlassenden Kühlwassers durchströmt den Hauptkondensator, und der erforderliche Unterschied der Vakua wird durch eine zwischen die beiden Kondensatoren eingestellte Pumpvorrichtung aufrecht erhalten.

**Kl. 16. Nr. 299284** vom 14/6. 1914. [29/6. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286491; C. 1915. II. 566.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Düngemittel*, darin

bestehend, daß die aus Harnstoff und Superphosphaten erhältlichen Prodd. als Dünger verwendet werden.

**Kl. 17c. Nr. 298363** vom 9/12. 1915. [18/6. 1917].

Karl Glässel, Cannstatt, *Verfahren und Vorrichtung zum Regeln des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft in Kühl- und Gefrierräumen*. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man die aus dem Kühlraum abgesaugte Luft in zwei Stränge zerteilt, von denen nur einer durch den Luftkühler hindurchgeht, während der andere daneben geführt wird, worauf sich beide vor dem, bezw. beim Eintritt in den eigentlichen Kühlraum wieder vereinigen. Das Mischungsverhältnis zwischen der im Luftkühler u. der daneben kreisenden Luft wird je nach der zu entfernenden Feuchtigkeitsmenge und der zu übertragenden Kältemenge geregelt.

**Kl. 18a. Nr. 298679** vom 9/11. 1916. [20/6. 1917].

Arthur Ramén, Helsingborg, Schweden, *Verfahren zur Herstellung gebrannter Briketts* durch Einfüllen des mehr oder weniger fl. Brikettstoffes in Formen, in welchen er getrocknet wird, um später in einen Brennofen eingeführt zu werden. Das Trocknen erfolgt in doppelwandigen Formen, die durch ein in den Zwischenraum der Doppelwand eingeführtes Erhitzungsmittel, z. B. Dampf, erhitzt werden.

**Kl. 18c. Nr. 298606** vom 2/9. 1915. [23/6. 1917].

Robert Grisson, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Härtung von Werkstücken, Zahnrädern u. dgl. im Elektrolytbade unter Verwendung eines gelösten Elektrolyten und zur Vermeidung des Verziehens derselben*, dadurch gekennzeichnet, daß nur die zu härtenden Flächenteile als Kathode im Bade wirken, bei großer Stromdichte an der Kathode durch Stromeinschaltung erhitzt und durch Stromausschaltung abgekühlt, und die übrigen Teile durch elektrische Isolatoren vom Bade getrennt und dadurch gegen die Einw. des Heizstromes geschützt werden.

**Kl. 21b. Nr. 299203** vom 10/12. 1915. [29/6. 1917].

Johannes Marschall, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Elektroden von Thermoelementen durch Gießen von Schwefelkupfer*, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schwefelkupfer vor dem Gießen eine derartige Menge Schwefel, etwa 1—3%, zugesetzt wird, daß die gegossene Schwefelkupferelektrode noch geringe Mengen freien Schwefels enthält.

**Kl. 21h. Nr. 298647** vom 18/10. 1916. [18/6. 1917].

North Kommanditgesellschaft, Hannover, *Verfahren zur Druckerzeugung in elektrischen Öfen*. Es wird das in ausreichender Schütthöhe gehäufte Beschickungsmaterial unter Zusatz eines bei niedriger u. mittlerer Temp. festen, bezw. frittenden, bei hoher Temp. flüchtigen Stoffes eingedampft.

**Kl. 21h. Nr. 298669** vom 1/4. 1916. [18/6. 1917].

Thermos-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizwiderstände*, bei der eine dünne, den Stromübergang vermittelnde Graphitschicht auf einem Isolierträger durch Erhitzen unter Zuhilfenahme eines Flußmittels befestigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein Borsäureverbb. (z. B. Borax) oder ein gleichwertiges Flußmittel enthaltender Überzug mit dem Isolierträger durch Einbrennen verbunden, dann fein verteilte Graphitmasse auf den Überzug gestrichen und nach Aufbringung eines zweiten flußmittelhaltigen Überzugs auf dem Isolierträger eingebrannt wird.

Kl. 22a. Nr. 298670 vom 7/10. 1915. [18/6. 1917].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zur Darstellung von Chromverbindungen chromierbare Gruppen enthaltender Azofarbstoffe.** Es wurde gefunden, daß sich neue Chromverb. von chromierbare Gruppen enthaltenden Azofarbstoffen dadurch gewinnen lassen, daß man die Chromverb. von *o*-Oxydiazoverbb. mit beliebigen Komponenten kuppelt. Die dabei erhaltenen chromhaltigen Zwischenprodd. (Halbchromverb.) können entweder als solche zum Färben aus saurem Bad verwendet werden, wobei sie Farbtöne liefern, die zwischen denjenigen der entsprechenden Azofarbstoffe selbst und deren nachchromierten Färbungen liegen, und welche durch Nachbehandlung mit chromsauren Salzen in die letzteren übergeführt werden können; oder aber die erhaltenen Halbchromverb. können durch Behandlung ihrer wss. Lsg. bezw. Suspension mit Chromoxyd, bezw. dessen Salzen in der Wärme in Chromverb. übergeführt werden, in welchen die sämtlichen, im Farbstoff enthaltenen chromierbaren Gruppen durch Chrom abgesättigt sind. Die so erhaltenen gesättigten Chromverb. sind im allgemeinen identisch mit denjenigen, die man durch Digerieren der aus den gleichen Komponenten aufgebauten Azofarbstoffe, bezw. deren Natriumsalze mit Chromoxyd, bezw. dessen Salzen in wss. Lsg. in der Wärme bis zur vollständigen Umsetzung erhält (vgl. Pat. 282987; C. 1915. I. 815). Die Darst. der Chromverb. von *o*-Oxydiazoverbb. erfolgt durch Kochen der wss. Lsg. der zugehörigen *o*-Aminophenolderivate, bezw. deren Natriumsalze mit Chromoxyd, bezw. dessen Salzen und Diazotieren der hierbei erhaltenen Chromverb. der *o*-Aminophenolderivate nach den üblichen Verf., hierbei kann man unmittelbar die nach dem Kochen und Abkühlen erhaltene Lsg. der Chromverb. verwenden, oder aber man kann erst aus dieser Lsg. die Chromverb. des *o*-Aminophenolderivates, z. B. durch Eindampfen oder Aussalzen, zur Abscheidung bringen und diese dann nochmals lösen und erst dann der Diazotierung unterwerfen. Die Vereinigung der so erhaltenen Chromverb. der *o*-Oxydiazoverbb. mit beliebigen Azofarbstoffkomponenten erfolgt nach bekannten Verf., wobei neue Halbchromverb. von *o*-Oxyazofarbstoffen erhalten werden.

Kl. 22b. Nr. 298706 vom 23/11. 1913. [20/6. 1917].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe.** Es wurde gefunden, daß man Imidazolderivate der Anthrachinonreihe, die der Formel  $A \left\langle \begin{array}{c} N \cdot R^1 \\ N \end{array} \right\rangle C \cdot R$  entsprechen, worin A einen Anthrachinonrest, der noch anderweitig substituiert sein kann, R einen Aryl- oder Alkylrest und R<sup>1</sup> einen Arylrest bedeutet, in guter Ausbeute und Reinheit erhält, wenn man im Anthrachinonkern *o*-halogensubstituierte Acidylaminoanthrachinone mit primären aromatischen Aminen, in Ggw. von säurebindenden Mitteln und Katalysatoren, wie Kupfersalzen, behandelt. Die B. erfolgt unter Abspaltung von W. und Halogenwasserstoffsäure. Die Prodd. sind wertvoll als Ausgangsstoffe zur Darst. von Farbstoffen. — *3-Brom-1-N-phenyl-C-phenyl-1,2-anthrachinonimidazol* (aus *1,3-Dibrom-2-benzoylaminoanthrachinon* und Anilin durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Kupferacetat) krystallisiert aus Pyridin in gelben Nadeln; die Lsg. in Schwefelsäure ist orangefarben; aus roter Hydrosulfitküpe erhält man auf Baumwolle schwach gelbe Färbungen. Beim Erwärmen mit etwa 10%ig. Oleum entsteht eine Sulfosäure, welche Wolle aus saurem Bade gelb färbt. — *1-N-p-tolyl-C-methyl-1,2-anthrachinonimidazol* (aus *1-Chlor-2-acetaminoanthrachinon* und *p*-Toluidin durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Kupferacetat) krystallisiert aus Chlorbenzol in citronengelben Nadeln, F. 236°; in organischen Lösungsmitteln zll.; Lsg. in konz. Schwefelsäure reingelb; aus der Hydrosulfitküpe wird Wolle gelb gefärbt.

**Kl. 22 g. Nr. 298707** vom 27/5. 1915. [20/6. 1917].

**Bruno Lincke**, Leipzig-Schleußig, *Schutzmittel für Stiefelsohlen*. Das Mittel enthält außer den bekannten Ölen, Paraffinen und Harzen feine Metallkörperchen, zweckmäßig Eisen- oder Stahlspäne, eventuell auch noch Graphit, die sich beim Gehen in die durch die Fette vorgeweichte Sohlenfläche eintreten und einen unauffälligen, über die ganze Sohle fein verteilten Metallbelag bilden.

**Kl. 22 g. Nr. 298708** vom 8/10. 1916. [20/6. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 296271; C. 1917. I. 462.)

**Carl Roth**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von schützenden Überzügen auf Flächen beliebiger Art mit Hilfe von Pech und Asphalt*, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Hilfe wss. Pasten aus gemahlenem Pech oder Asphalt und Ton hergestellten Überzüge durch Wärme statt durch Lösungsmittel vorübergehend verflüssigt werden.

**Kl. 23 c. Nr. 298627** vom 19/4. 1916. [18/6. 1917].

**Adolf Falke**, Hannover, *Schmiermittel und Salbenersatz*, bestehend aus einem gegebenenfalls sterilisierten Gemisch der neutralen Alkalisalze der Milchsäure oder anderen Oxyssäuren mit Talk.

**Kl. 23 a. Nr. 298773** vom 3/2. 1911. [25/6. 1917].

**Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges.**, Charlottenburg, *Verfahren zur Verbesserung der Wirkung aromatischer Sulfofettsäuren oder -fette bei der Spaltung von Fetten, Ölen und Wachsen*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herst. ungesättigte Fette oder Fettsäuren der Ricinusölsäurereihe, die in bekannter Weise einer Reduktion unterworfen sind, benutzt werden.

**Kl. 30 h. Nr. 298763** vom 24/4. 1913. [25/6. 1917].

**Chemische Werke Grenzach, Akt.-Ges.**, Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung eines Hydrierungsproduktes der Gesamtalkaloide des Opiums*, dadurch gekennzeichnet, daß man die mittels technischer Methoden, z. B. nach dem Verf. der Patentschrift 229905 (C. 1911. I. 364), gewonnenen, also nicht aus chemisch reinen Salzen bestehenden Gemische der Salze der Gesamtalkaloide des Opiums in Ggw. von Katalysatoren mit Wasserstoff behandelt. Das Hydrierungsprod. der Gesamtalkaloide des Opiums soll therapeutische Verwendung finden.

**Kl. 30 i. Nr. 298780** vom 7/5. 1912. [25/6. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281553; C. 1915. I. 282.)

**Gustav Arbin Ranft**, Berlin-Niederschönhausen, *Verfahren zur Entwicklung von Formaldehydgas oder zur Herstellung wässriger Formaldehydlösungen aus polymerem Formaldehyd zwecks Raumdesinfektion*, dadurch gekennzeichnet, daß polymerer Formaldehyd in Mischung mit W. und in W. II., auf Formaldehyd weder oxydierend, reduzierend, noch in anderer Weise zers. wirkenden Neutralsalzen der Alkalien und alkal. Erden (mit Ausnahme der Chloride) der Erden u. der Schwermetalle einzeln oder in Mischung miteinander in offenen Gefäßen erhitzt wird.

**Kl. 30 i. Nr. 299294** vom 9/3. 1916. [29/6. 1917].

**Lüscher & Bömper**, Fahr, Rhld., *Verfahren zur Herstellung eines Verbandstoffes als Ersatz für Verbandwatte*, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit Pflanzenschleim getränkte Zellstofflage einseitig mit einem wasserundurchlässigen Stoff, z. B. wasserdichtem Papier, beklebt, hierauf gepreßt und getrocknet wird.

Zur Leitung unserer Nahrungsmittelfabrik suchen wir einen

# Chemiker

der reiche praktische Erfahrungen besitzt. Nur beste Ausweise finden Berücksichtigung. Bewerbungen mit Gehaltsansprüchen und allem Näheren unter **M. 7597** an Invalidendank, Berlin W. 9. (300)

---

**R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.**

In unserem Verlage erschien:

## Die Konstitution des Benzols

Entwurf zur Stereochemie der aromatischen Verbindungen

von

**Dr. F. Lindner**

(Privatdozent und Assistent an der Universität Czernowitz)

24 Seiten gross-8 und 19 Abbildungen

Preis 1 Mark

---

Verlag von **R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6**

In unserem Verlage erschien 1891:

## Biographisch-literarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

**Dr. Carl Schaedler.**

→ Preis gebunden in Leinwand 3 *ℳ* 60 *ℳ*. ←

---

**R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstr. II.**

In unserem Verlage erschien:

## Abel's Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London  
in deutscher Bearbeitung von

**Dr. Bernhard Pleus,**

Chemiker am Militärversuchsamt.

Abteilung I: Über die Fabrikation und die Zusammensetzung  
der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav. 1907. — Preis 2 Mark.

Abteilung II: Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle

128 Seiten groß Oktav. 1907. — Preis 4 Mark.

Die  
neue Kriegsanleihe

**muß**

erfolgreich sein —  
sonst ermutigen wir  
England weiterzu-  
kämpfen! — Sie

**kann**

erfolgreich sein —  
denn es ist Geld  
genug im Lande!  
Und sie

**wird**

erfolgreich sein —  
wenn jeder handelt,  
als ob von ihm allein  
alles abhinge!

BERN  
HARD