

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 8.

24. August.

Apparate.

Martin Knudsen. *Ein absolutes Manometer.* Bekanntlich wird die Bewegung eines Radiometers auf die Molekularbewegung des Gases zurückgeführt. Der Vf. benutzt diese Erscheinung zur Konstruktion eines Manometers, das zur absoluten Best. sehr kleiner Drucke geeignet ist, und zeigt, daß die mechanische Kraft, mit der das zwischen zwei ungleich erwärmten Platten befindliche verdünnte Gas auf die Platten wirkt, in sehr einfacher Weise durch den Gasdruck und die Temperaturdifferenz der Platten gegeben ist. Es ist nämlich $p = \frac{2K}{\sqrt{\frac{T_1}{T_2} - 1}}$ und bei

kleinen Temperaturdifferenzen $p = 4K \frac{T_2}{T_1 - T_2}$. Die experimentelle Best. dieser Kraft erfolgt zweckmäßig an einer Drehwage, die mit Spiegel und Fernrohr abgelesen wird. Auf die ausführliche Beschreibung eines handlichen, transportablen Instrumentes muß im Referat verzichtet werden.

Die Richtigkeit der abgeleiteten Formel wurde durch Messungen an Luft, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Wasserstoff und Vergleich mit dem MC LEODSchen Manometer erwiesen. Die Empfindlichkeit des App. erkennt man aus der Angabe, daß bei einem Temperaturunterschied von 37° u. einem Skalenabstand von 1,25 m jedem Millimeter Ausschlag ein Druck von $1,5 \cdot 10^{-6}$ mm Quecksilber entspricht. (Ann. der Physik [4] 32. 809—42. 21/6. [5/4.] Kopenhagen. Univ.) SACKUR.

Alaric Vincent Colpoys Fenby, *Apparat zur Demonstration der volumetrischen Zusammensetzung von Gasen.* Der im Original abgebildete App. hat den Zweck, die Volumenverhältnisse bei Rkk. mit Gasen in bequemer Weise zu demonstrieren. Er besteht aus einer nach großen Einheiten geteilten Bürette mit Platinelektroden, die an beiden Enden mit Hähnen verschließbar ist, deren Bohrungen die erforderlichen Kommunikationen herzustellen gestatten, einem Niveaugefäß, einem Reservoir, das die beim Füllen der Bürette verdrängte Fl. aufnimmt, u. einem zweiten Reservoir, das als Gasentwickler eingerichtet ist. Alle vier Teile werden von einem Stativ getragen. Um beispielsweise die Vereinigung von H u. Cl zu zeigen, füllt man die Bürette mit konz. Chlorkalklsg. und läßt zu dieser durch einen angebrachten Trichter konz. HCl fließen; nachdem das entwickelte Cl über NaCl-Lsg. auf das richtige Volumen gebracht ist, läßt man aus dem Gasentwickler die nötige Menge H in die Bürette eintreten u. bringt das Gemisch durch Magnesiumlicht zur Explosion. Der App. eignet sich ferner zur Demonstration der Zers. des NH_3 durch Cl, der Zus. des CO u. der einfachen KW-stoffe u. der Zers. des HCl durch Na-Amalgam. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1200—4. Juni. Leicester. The Wyggeston School.) FRANZ.

K. Arndt, *Zwei billige Vorrichtungen für quantitative Arbeiten.* Vf. verwendet Deckel von Porzellantieglern, indem er sie mit der Innenseite nach oben auf ein

Drahtnetz legt, als Heizplatten für Platintiegel. Ferner kann man Porzellandeckel mit der Öse in die Decke einer Streichholzschachtel drücken und als Tischchen mit Porzellanplatte verwenden. (Chem.-Ztg. **34**. 649. 21/6.) ALEFELD.


Selbsttätiges Filter. (Chem.-Ztg. **34**. 660. — C. 1910. II. 53.) ALEFELD.

C. J. Moore, *Die Reinigung von Quecksilber.* Beschreibung einer Modifikation des LOTHAR MEYERSchen App. Das Hg wird durch Rehleder gepreßt u. passiert in feinst verteilter Zustand 8%ige Salpetersäure. Abbildung im Original. (Chem.-Ztg. **34**. 735. 12/7.; Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 971—72. Aug. Cambridge.) HÖHN.

C. M. Clark, *Rote Linien für die Skala der Wage.* Vf. empfiehlt, die Skala der Wage mit roten Linien zu versehen, da sich von diesen der Zeiger besser abhebt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 884. Juli.) PINNER.

J. Lorenz Sporer, *Gestell zum Aufbewahren einer großen Menge von Reagenzien.* Vf. beschreibt ein Fachwerkgestell zur Aufbewahrung großer Mengen von Stamm- lsgg., die mittels Hebern den Flaschen entnommen werden können, ohne diese zu bewegen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 884—85. Juli.) PINNER.

W. Böttger, *Ein Stativ für Schnellelektrolyse.* Beschreibung an Hand einer Abbildung eines Elektrolysierstativs für Verss. mit bewegtem Elektrolyten. Als Elektroden werden sogenannte PERKINSche benutzt, die kurz besprochen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1311—12. 15/7. [28/5.]) RÜHLE.

Wilhelm Volkmann, *Ein Lichtzeiger für objektive Spiegelablesung.* Projektionsgalvanometer beleuchtet man meist mit 1 Amp.-Nernstlampen, während schwächere ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Amp.) dasselbe leisten. Bei der Vorrichtung des Vfs. wird statt des hellen Striches ein dunkler in einem ausgedehnten hellen Feld auf die Skala geworfen. Die Skala darf daher an einer dunkleren Stelle des Hörsaales angebracht werden. Ein Blechrohr mit ausziehbarem Tubus enthält eine kleine Metallfadenlampe (2 Volt, 4 Kerzen), einen Kondensator, eine Marke von der Form  und ein achromatisches Fernrohrobjektiv. Dieser kleine Projektionsapp. wird auf den Spiegel gerichtet, der das Licht auf die Skala wirft. Der (in der Projektion) untere breite Streifen lenkt das Auge auf die dünne, obere Marke, die zum Ablesen dient. Die beste Teilung der Skala wird besprochen (ca. 20 Skalenteile ohne Zahlen, wie bei analytischen Wagen; Strichdicke ca. $\frac{1}{15}$ eines Intervalls; Strichabstand ca. 3 cm), so daß objektive Schätzung eines Zehntels des Intervalls noch gut möglich ist. Bezugsquelle: GAUS & GOLDSCHMIDT, Berlin N, Chausseestr. 25. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 533—37. 15/7. [24/6.*]) W. A. ROTH-Greifswald.

Wolfgang Lenhard, *Halter für Gas auffanggläser und Standgefäße.* Der Halterapparat ist besonders dadurch gekennzeichnet, daß seine Tragflächen auf mindestens 3 Schubkurbelarmen liegen, die um einen gemeinsamen Mittelpunkt gegen den Glasumfang geführt werden. Er ermöglicht für jede Zylindergröße rasche und sichere Befestigung und deren Lösung und ist auch als Träger für Standgefäße konstruiert. D.R.G.M. Abbildungen im Original. Zu beziehen von C. DESAGA, Heidelberg. (Chem.-Ztg. **34**. 776. 21/7. Freiburg i/Br.) HÖHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Walther Meißner, *Ausgleichsformeln für Beobachtungen in gleichen Intervallen.*

Für den bei physikalisch-chemischen Messungen nicht seltenen Fall, daß eine Größe in gleichen oder fast gleichen Abständen gemessen wird, gibt der Vf. eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate; in die Formeln gehen nur die beobachteten Werte und die Zahl der Beobachtungen ein. Vorausgesetzt ist, daß allen Beobachtungen das gleiche Gewicht beigelegt wird. Als Beispiel wird eine Tabelle für das HOLBORN-KURLBAUMSche Photometer gegeben. (Physikal. Ztschr. 11. 587—91. 1/7. [7/5.]) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Scholtz, *Einfache und mehrfache Formeln.* Gelegentlich einer Besprechung des „Lehrbuches der pharmazeutischen Chemie“ war dem Vf. vorgeworfen, daß er zwar CuCl , aber nicht HgCl , sondern Hg_2Cl_2 schrieb. Er skizziert die historische Entw. der Frage und zeigt, daß moderne, exakte physikalisch-chemische Messungen für Al-, Fe- u. Cu¹-Salze zu den einfachen Formeln führen, daß das zur Komplexbildung neigende Quecksilber in der unteren Wertigkeitsstufe aber nur Doppelmolekeln zu bilden imstande ist. (Apoth.-Ztg. 25. 519—20. 13/7. Greifswald.)

W. A. ROTH-Greifswald.

George Mc Phail Smith, *Über heterogene Gleichgewichte zwischen metallischen und wässrigen Lösungen: die Einwirkung von flüssigen Amalgamen auf gemischte Salzlösungen (I. Mitteilung).* Die Reaktion $\text{KHg}_m + \text{Na}' \rightleftharpoons \text{K}' + \text{NaHg}_n + (m-n) \text{Hg}$. In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 381) ist gezeigt worden, daß sich die Alkali-, bezw. Erdalkalimetalle in Form von Verbb. des Typus MeHg_n , die nur ein Atom des amalgamierten Metalles im Molekül enthalten, in Quecksilber lösen, und daß eine wss., gemischte Lsg. von Natrium- und Kaliumchlorid imstande ist, unter rascher Herst. eines Gleichgewichts auf Natrium-, bezw. Kaliumamalgam zu wirken. Dasselbe wurde auch bei Natrium- und Rubidium-, bezw. Natrium- und Caesiumamalgamen und den entsprechenden gemischten Salzlsgg. beobachtet. Jetzt wird die Rk. zwischen einer wss. Lsg. von Natrium- und Kaliumchlorid und Kalium-, bezw. Natriumamalgam eingehender behandelt. Da freies Hg im Überschuß vorhanden war, so daß man seine Konzentration als konstant betrachten durfte, bekommt man für die umkehrbare Rk.:



ein heterogenes Gleichgewicht zweiter Ordnung. Bezeichnet man mit $[\text{KHg}_m]$, $[\text{NaHg}_n]$, $[\text{Na}']$, bezw. $[\text{K}']$ die molaren Konzentrationen beim Gleichgewichtszustande, so ist die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{KHg}_m] \times [\text{Na}']}{[\text{NaHg}_n] \times [\text{K}']}$$

Eine Rechnung zeigt aber, daß angenähert gilt:

$$\frac{[\text{Na}']_1}{[\text{K}']_1} : \frac{[\text{Na}']_7}{[\text{K}']_7} = \frac{(\text{NaCl})_1}{(\text{KCl})_1} : \frac{(\text{NaCl})_7}{(\text{KCl})_7}$$

d. h. in gemischten NaCl- und KCl-Lsgg. sind diejenigen Verhältnisse, welche in den verschiedenen Lsgg. zwischen den relativen Ionenkonzentrationen des Na und K existieren, mit denjenigen identisch, welche in den entsprechenden Lsgg. zwischen den relativen Molarenkonzentrationen der beiden Salze vorliegen. Schließlich ergibt sich, daß bei der Rk.: $\text{Me}' + \text{NaHg}_n + (m-n) \text{Hg} \rightleftharpoons \text{MeHg}_m + \text{Na}'$

der K-Wert die Größe 0,31, 0,37 oder 0,48 besitzt, je nachdem man Me durch K, Rb oder Cs ersetzt.

Die vorliegende Arbeit bestätigt selbständig frühere Schlüsse, daß bei irgend einer bestimmten Konzentration Salze von demselben Ionentypus annähernd zum gleichen Grad dissoziiert sind, und daß das Leitvermögen und die Gefrierpunkts-erniedrigung eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion den Werten entsprechen, wie sie unter folgender Annahme berechnet werden: Der Dissoziationsgrad jedes Salzes ist derselbe, wie wenn es allein vorhanden wäre, und die Konzentration seiner Ionen ist gleich der Summe der äquivalenten Konzentrationen aller in dem Gemisch vorhandenen positiven und negativen Ionen. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 424—28. 28/6. [16/3.] Urbana, Illinois. Chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

Hans Happel, *Nachtrag zu meiner Entgegnung auf die Arbeit von Hrn. Rudolf: „Die Edelgase und die Zustandsgleichung II.“* (vgl. Ann. der Physik [4] 31. 841; C. 1910. I. 1406). In der ersten Abhandlung hatte der Vf. die Vernachlässigung eingeführt, daß der gesättigte Dampf von Argon den Gasgesetzen folgt, u. daß das spez. Volumen der Fl. gegen das des Dampfes klein ist. Auch wenn man diese beiden Annahmen fallen läßt, gelangt man zu einer Bestätigung der vom Vf. verbesserten VAN DER WAALSschen Gleichung, während die ursprüngliche Gleichung versagt. (Ann. der Physik [4] 32. 868—70. 21/6. [28/3.] Tübingen.) SACKUR.

William Ernest Stephen Turner, *Eine Studie über die Landsberger-Sakuraische Siedepunktmethode zur Molekulargewichtsbestimmung*. Vf. beschäftigt sich mit den Fehlerquellen des LANDSBERGERSchen Siedeverf. Zur Ausführung der Verss. wurde ein App. der LANDSBERGERSchen Form benutzt, bei dem aber zur Erleichterung des Auseinandernehmens zur Ausführung der Wägungen nur Glasverbb. zur Anwendung kamen. Für die Wägungen war die Konstruktion eines Thermometers von passenden Dimensionen erforderlich. Der Kp. eines Lösungsmittels kann auf ca. 0,02° genau bestimmt werden, wenn man berücksichtigt, daß das Thermometer den Kp. anzeigt, der der Höhe der Fl. im Gefäß entspricht. Bei den Lsgg. erreicht die Temp. nach kurzer Zeit ein Maximum, um dann nach Maßgabe der wachsenden Verdünnung langsam wieder zu fallen. In dieser Periode ist das Thermometer mit der Lsg. stets im Gleichgewicht. Ist die Lsg. aber sehr verd., so kann die Erhöhung der Temp. durch Drucksteigerung größer sein als die Erniedrigung durch die Verdünnung. Das anzuwendende Lösungsmittel darf während der Dest. keine Fraktionierung erleiden; sollte letzteres in geringem Maße der Fall sein, so kann angenommen werden, daß die Änderung des Kp. der Menge der destillierten Fl. proportional ist. Diese Korrektur wie auch die für den wachsenden hydrostatischen Druck auf die Thermometerkugel scheint praktisch in die Korrektur für die Höhe der Fl. inbegriffen zu sein. Sollten bei der Best. des Lösungsvolumens an Stelle des Gewichtes des Lösungsmittels genauere Zahlen erhalten werden, so ist deren Wert doch nur ein scheinbarer; immerhin kann neben der Wägung die Ablesung des Volumens ausgeführt werden; beide Verf. geben bei hinreichend verd. Lsgg. übereinstimmende Resultate. Die gleichzeitige Best. von Gewicht und Volumen ermöglicht auch die Korrektur für das dampfförmig vorhandene Lösungsmittel. Ein zu schnelles Einleiten des Dampfes ist wegen der dabei eintretenden Abkühlung der Thermometerkugel zu vermeiden. — Die molekulare Siedepunkts-erhöhung des *Chloroforms* wurde in Übereinstimmung mit dem kürzlich von BECKMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 177; C. 1908. II. 1085) ermittelten Wert zu 39 gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1184—93. Juni. Sheffield. Univ. Chemistry Department.) FRANZ.

O. W. Richardson und H. L. Cooke, *Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Elektronen durch Platin* (vgl. Philos. Magazine [6] 18. 681; C. 1909. II. 2116 und frühere Arbeiten). Nach früheren Unterss. von RICHARDSON ist die Energie, die von heißen Metallen in Form von Elektronen abgegeben wird bei hohen Temp. größer als die gewöhnliche Strahlungsenergie. Demzufolge muß bei der Absorption der Elektronen in Metallen Wärme entwickelt werden. Diese Folgerung wurde in der vorliegenden Abhandlung bestätigt. Als Strahler dienten Osmiumdrähte, die Elektronen wurden durch Platinfolie oder -draht aufgefangen, welches elektrolytisch mit Sauerstoff oder Wasserstoff vorbehandelt wurde. Die bei der Absorption entstehende Wärme wurde durch die Veränderung des elektrischen Widerstandes nach einer dem Zweck entsprechenden modifizierten Brückenmethode bestimmt. Aus den Beobachtungen konnte der Potentialsturz berechnet werden, welchem die bei der Ausstrahlung der Elektronen geleistete Arbeit entspricht. Es ergab sich für mit Sauerstoff beladenes Pt 5,5 Volt, für mit H_2 beladenes Pt 4,5 Volt. Diese Werte stimmen mit den Werten überein, die RICHARDSON früher aus dem Temperaturkoeffizienten der Elektronenemission berechnet hatte. Die Diskussion der Ergebnisse wird bis zur Ausführung weiterer Versuche mit anderen Metallen verschoben. (Philos. Magazine [6] 20. 173—206. Juli. PALMER Lab. Princeton University.) SACKUR.

R. D. Kleeman, *Über die Form des Atoms*. (Vgl. S. 357.) Aus der D. beim absoluten Nullpunkt könnte man das wahre Volumen der Atome berechnen. Nach TRAUBE kann man schließen (Physikal. Ztschr. 10. 667; C. 1909. II. 1517), daß dieses der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht proportional ist. Sind die Atome Kugeln, so ist dann ihr Querschnitt der dritten Wurzel aus dem Atomgewicht proportional. Die Summe der Querschnitte der Molekeln Q kann man nach der kinetischen Gastheorie aus der inneren Reibung etc. berechnen. Tatsächlich ergibt eine Zusammenstellung der Literatur, daß für viele Gase und Dämpfe diese Beziehung erfüllt ist. Der Quotient $Q/\Sigma m^{2/3}$ hat zwar nicht für alle Stoffe den gleichen Wert, doch lassen sich die verschiedenen Stoffe in 3 Gruppen teilen, innerhalb deren dieser Quotient konstant ist. Auch einige Erfahrungen über Sekundärstrahlen und ihre Abhängigkeit vom Atomgewicht stützen die Annahme, daß die Atome Kugeln sind, deren Volumen proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht ist. (Philos. Magazine [6] 20. 229—38. Juli. [23/4.] Cambridge.) SACKUR.

G. Bakker, *Über die Theorie von Oberflächenkräften. V. Thermodynamik der Capillarschicht zwischen den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf* (cf. Philos. Magazine [6] 17. 346; C. 1909. I. 1136). Es werden die Eigenschaften einer ebenen, kugelförmigen und zylindrischen Capillarschicht thermodynamisch abgeleitet. Die Ergebnisse entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] 20. 135—57. Juli; Ztschr. f. physik. Ch. 73. 641—66. 2/8.) SACKUR.

Bohdan von Szyszkowski, *Über das Wesen der Neutralsalzwirkung. Erwiderung an Herrn V. H. Veley*. Entgegen einer Kritik VELEYS (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 464; C. 1908. I. 1132) an einer früheren Arbeit des Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. 58. 420; C. 1907. I. 1304) sucht Vf. zu zeigen, daß die Einführung des keineswegs neuen Begriffes der Neutralsalzwirkg. zur Erklärung des Verhaltens von *Methylorange* in einer Neutralsalzlsg. beim Durchleiten von CO_2 nicht nur zulässig, sondern auch notwendig war. Schließlich faßt er noch die wichtigsten Momente, die zur Begründung des Begriffes der Neutralsalzwirkg. führen, und die Resultate seiner eigenen Unterss. in diesem Gebiete zusammen. Die Neutralsalzwirkg. ist die Ursache der Abweichung der starken Elektrolyte, sowie der schwachen Elektro-

lyte in Ggw. von starken vom Massenwirkungsgesetz. Es wurde festgestellt, daß die Neutralsalzwirkg. eine ausgeprägte Ioneneigenschaft ist. Auch kann man vermuten, daß sie im Zusammenhang mit der Ionenbeweglichkeit steht und sich dieser umgekehrt proportional ändert. Die geeignetste Methode der Unters. der Neutralsalzwirkg. besteht in der Messung der Wasserstoff-, bzw. Hydroxylionenkonzentration von schwachen SS. und Basen in Ggw. von Neutralsalzen, die kein gemeinschaftliches Ion mit ihnen enthalten. Dabei ist man ausschließlich auf Unters. von Gleichgewichtszuständen gewiesen, welche von der Geschwindigkeit nicht abhängen. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 269—83. 17/6. [Februar.] Kiew. Physik.-chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

Jean Perrin, *Brownsche Bewegung und Molekulargrößen*. (Physikal. Ztschr. 11. 461—70. — C. 1910. I. 1. 1770.) LÖB.

Jean Perrin, *Die Brownsche Rotationsbewegung*. (Physikal. Ztschr. 11. 470—71. — C. 1909. II. 1518.) LÖB.

E. Baud und L. Gay, *Krystallisationstemperaturen der binären Gemische*. Die Krystallisation eines Gemisches von normalen Fl. folgt nach BAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 528; C. 1910. I. 1484) selbst bei konz. Lsgg. annähernd dem RAOULTSchen Gesetz $\Delta t = kp/M$, wenn p das Gewicht des in einem konstanten Vol. Lsg. (100 cem) gel. Körpers bedeutet. Vf. haben nach einer weniger empirischen Beziehung zwischen der Erniedrigung des E. und der Zus. des binären Gemisches gesucht, welche für alle Konzentrationen gilt. — Löst man in der Fl. A einen anderen Körper B , so wird der partielle Dampfdruck l' von A erniedrigt werden, und der Schnittpunkt der neuen Dampfdruckkurve mit derjenigen der Krystalle den neuen E. T_2 darstellen, wenn A allein krystallisiert. Wenn x Mol. A und $1 - x$ Mol. B vorhanden sind, u. l der Dampfdruck von A , u. l' der Partialdruck von A in dem Gemisch bedeuten, so ist $l'/l = x$. Die weiteren Berechnungen führten schließlich zu der Formel $\Delta t = -k \log. x T_2$. Die Erniedrigung des E. ist demnach proportional dem log. der Molekularkonzentration des Lösungsmittels und der absol. Krystallisationstemp. Bei einer sehr verd. Lsg. fällt die obige Formel mit der RAOULTSchen zusammen. Nimmt die Konzentration des gel. Körpers zu, so nähert sich x dem Wert 0 und der log. x dem Wert $-\infty$, was $T_2 = 0$ zur Folge hat. In dem Maße, wie die Konzentration des gel. Körpers steigt, nähert sich der E. dem absol. Nullpunkt. Studiert wurde die obige Gleichung bei den Gemischen Äthylenchlorid-Bzl., Äthylenbromid-Bzl., Äthylenbromid-Toluol, Äthylenbromid-Ä. Für das Gemisch Äthylenchlorid-Bzl. fanden Vf. $k = 0,226 - 0,239$, ber. 0,233, für das Gemisch Äthylenbromid-Toluol $k = 0,216$, ber. 0,219. Sobald zwei Fl. der obigen Formel folgen, kann man annehmen, daß sie n. sind, nicht miteinander reagieren und der Regel von LINEBARGER u. ZAWIDZKI unterworfen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1687—90. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

O. M. Corbino, *Der Majorana-Effekt in Wechselfeldern*. Der MAJORANA-Effekt beruht in einer infolge der Wrkg. des Magnetfeldes eintretenden Orientierung der suspendierten Eisenhydroxydteilchen. In Wechselfeldern tritt lebhaftere Bewegung der Teilchen auf. Das BRAVAIS-Eisen besteht aus kleinen Teilchen mit negativer u. größeren Teilchen mit positiver Doppelbrechung. Selbst die kleinsten Teilchen vermögen äußerst schnellem Wechsel der Felder nicht zu folgen. Die großen Teilchen werden dabei nicht gerichtet. Ist die Wechselzahl klein, z. B. ca. 40 pro Sekunde, so folgt die Doppelbrechung streng den Stromwechseln. Wie sich der Vf. eine höhere Wechselzahl herstellt, hat wohl nur physikalisches Interesse.

Bei 1500 Perioden pro Sekunde geht die Doppelbrechung deutlich periodisch durch den Nullwert. Das Nachhinken kann bei den positiven und den negativen Lsgg. höchstens $\frac{1}{20.000}$ Sekunde betragen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 743—46. [5/6.*].)
W. A. ROTH-Greifswald.

J. K. A. Wertheim-Salomonsen, *Die Vorgänge im Induktionsapparat*. Der Vf. nimmt Oszillogramme der primären Stromkurve auf und diskutiert die dabei beobachteten Schwingungen; die Versuchsanordnung wird weitgehend variiert. Von Interesse ist die Bemerkung, wieviel besser ein Quecksilberturbinenunterbrecher in Leuchtgas arbeitet als in Petroleum oder Alkohol. An einem 30 cm-Induktor war die mittlere primäre Stromstärke, wenn der Unterbrecher in A. oder Petroleum arbeitete, 3 Amp., die optimale primäre Kapazität 1 Mikrofarad, in Leuchtgas sinkt die Stromstärke auf 1,5 Amp., in Wasserstoff oder im Vakuum auf 1,0 Amp., während die Kapazitäten auf 0,25, bzw. 0,2 Mikrofarad herabgehen. Dabei werden die vorher mit „dick“ bezeichneten Funken „flammenartig“. Der *Leuchtgasturbinenunterbrecher* läßt eine höhere Unterbrechungszahl zu, auch werden stärkere Ströme glatter unterbrochen. (Physikal. Ztschr. 11. 538—43. 15/6. [April.] Amsterdam.)
W. A. ROTH-Greifswald.

B. Szilard, *Eine Fernwirkung auf den Kohärer, erzeugt durch metallische Berührung*. Durch eine geeignete Modifizierung des gewöhnlichen Kohäriers, die im Original nachzulesen ist, gelingt es dem Vf., die Empfindlichkeit des Kohäriers beträchtlich zu erhöhen. Diese verbesserte Anordnung gestattet eine Einw. zu entdecken, wenn man ein isoliertes Metallstück mit einem anderen in Kontakt bringt. Z. B. beobachtet man das Phänomen, wenn man einen auf Ebonit isoliert angebrachten Metalldraht in einer Entfernung von 5—150 cm von der empfangenden Antenne mit einem in der Hand gehaltenen Metallstück berührt. Es handelt sich hierbei weder um kontaktelektrische, noch um thermoelektrische etc. Wrkgg. Am besten wirken sehr leichte Berührungen; bei großer Kontaktfläche bleibt die Erscheinung aus. Die Entfernung, in welcher der Kontakteffekt noch beobachtet wird, ist für die verschiedenen Metalle verschieden. Der Kontakt Eisen-Eisen ist wirksamer als der Kontakt Messing-Messing, und dieser wirksamer als der Kontakt Aluminium-Aluminium. Elektrolyte und Nichtleiter geben durch Kontakt nicht zu den bei Metallen beobachteten Wellen Veranlassung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1670—72. [20/6.*].)
BUGGE.

Ch. Fabry und H. Buisson, *Über einige elektrische und spektroskopische Eigenschaften des Bogens zwischen Metallen*. Der Bogen zwischen Eisenelektroden kann in zwei Formen auftreten. Im „ersten Zustand“ bei gewöhnlichem Druck u. einem Strom von mehr als 2—3 Ampère, finden sich an beiden Polen Funkenlinien. Im „zweiten Zustand“ verschwinden diese am positiven Pole; die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist in diesem Fall größer, etwa um 10 Volt. Ein genaueres Studium des Spektrums in der unmittelbaren Nähe der Anode ergab, daß das Verschwinden des Funkenspektrums des Fe verbunden ist mit dem Auftreten des Bandenspektrums des N. Es findet ein plötzlicher Übergang von dem ersten in den zweiten Zustand ein, indem das eine Spektrum sich augenblicklich an Stelle des anderen setzt. Die Vff. untersuchten diese Erscheinungen bei niedrigeren Drucken als Atmosphärendruck, bis zu 1 mm. Um einen beständigen Bogen zwischen wenig flüchtigen Metallen bei schwachen Drucken zu erhalten, muß man dafür sorgen, daß auf der Kathode eine geringe Oxydmenge anwesend ist. Bezüglich der zahlreichen Einzelheiten der Arbeit sei auf das Original verwiesen. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Unterschiede zwischen dem Bogenspektrum bei Atmo-

sphärendruck u. dem bei sehr geringem Druck nicht auf die Änderung des Druckes zurückzuführen sind. Es scheint, daß beide identisch sind; man muß daher die Ursache der Verschiedenheit von Bogen- und Vakuumröhrenspektrum in der Verschiedenheit der elektrischen Bedingungen suchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1674—76. [20/6.*].) BUGGE.

L. Houllévigüe, *Über die Bildung der kathodischen Niederschläge*. (Vgl. S. 184.) Der kathodische Nd. kann sich in jedem Teil der Vakuumröhre absetzen, außer in unmittelbarer Nähe der Kathode. Die Wand, die sich mit Metall überzieht, besitzt also eine negative Ladung, welche die elektrische Neutralisierung der Kathodenteilchen gestattet. Die Kathodenstrahlen, die negative Ladungen transportieren, müssen der B. von Ndd. in der Gegend, die sie passieren, entgegenwirken. Tatsächlich findet keine Abscheidung in dem dunklen Raum im Innern der negativen Aureole statt. Wenn man die Kathodenstrahlen „kanalisiert“ und durch einen Magnet zur Seite ablenkt, so ist der Nd. in den Punkten, wo die Strahlen auf-fallen, weniger umfangreich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1683—84. [20/6.*].) BUGGE.

J. E. Lilienfeld, *Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum*. Der Vf. hat in Forts. früherer Verss. eine eingehende Studie über den Entladungsvorgang im hohen Vakuum angestellt (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 60. 212; C. 1909. I. 55). Nachzutragen ist, daß von einem Maximalwert der Gasdichte abwärts die Charakteristik der Entladung von der Gasdichte unabhängig ist. Bei diesen kleinen Drucken ist die Stromstärke proportional dem Quadrate der Spannung und unabhängig von der Form des Entladungsgefäßes. Die Ableitung dieses empirisch gefundenen Gesetzes gelingt durch die Annahme, daß die Anzahl der pro Molekel entstehenden positiven Ladungen bei konstantem Potentialgefälle mit abnehmender Gasdichte zunimmt. Ein bündiger Beweis für die Existenz freier positiver Ladungen (Elektronen) ist nicht erbracht, doch ist ihre Unabhängigkeit von der Materie in Erwägung zu ziehen. (Ann. der Physik [4] 32. 673—737. 21/6. [15/3.] Leipzig. Physikal. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Heydweiller und **F. Kopfermann**, *Zur Kenntnis der Glaselektrolyse*. Bei älteren Verss. über Glaselektrolyse war es nicht gelungen, Schwermetalle auf elektrolytischem Wege in Glas einzuführen. Dies gelingt den Vffn. durch Benutzung von Anoden aus geschmolzenen Salzen der betreffenden Metalle. Ein unten geschlossenes Glasröhrchen aus Natron- oder Kaliglas tauchte in das geschmolzene Metallsalz (Anode) und war innen mit geschmolzenem Natrium-Kaliumnitrat beschickt (Kathode). Die Stromzuführung erfolgte durch Platindrähte. Auf diese Weise gelang es, die Metalle Natrium, Kalium, Barium, Strontium, Zinn, Blei, Kupfer, Eisen, Kobalt und Silber in das Glas bei Temp. oberhalb 200° einzuführen, bei Gold, Platin u. Uran schlugen diesbezügliche Verss. fehl. Die Metalle dringen in kolloidaler Form in das Glas ein, wie durch ultramikroskopische Betrachtung festgestellt wird. Unter Umständen treten mehrere durch die Farbe unterschiedene kolloidale Modifikationen auf. Beim Erhitzen tritt eine Entmischung des Glases ein. Die edleren Metalle scheiden sich als Metall, die unedleren als Oxyde ab. Aus der Veränderung der Stromstärke kann man qualitative Schlüsse über die Beweglichkeit der verschiedenen Metalle im Glase ziehen. Die Reihenfolge der Metalle scheint von der Temp. abzuhängen; deshalb können vorläufig noch keine quantitativen Angaben gemacht werden. Auch bei Fehlen des Stromes tritt aus den geschmolzenen Salzen das Metall in das Glas durch Diffusion ein, doch geht dieser Vorgang viel langsamer vor sich als die Elektrolyse. (Ann. der Physik [4] 32. 739 bis 748. 21/6. [25/3.] Rostock.) SACKUR.

A. Schmauss, *Aufnahme von Elektrizität aus der Luft durch fallende Wassertropfen*. SEELIGER hat bei seinen Verss. über die Ladungsaufnahme fallender Wassertropfen andere Resultate erhalten wie der Vf. (Ann. der Physik [4] 31. 500; C. 1910. I. 1093). Die vorliegende Abhandlung sucht den Nachweis zu führen, daß die Erklärung SEELIGERS für diese Abweichungen nicht haltbar ist. Wahrscheinlich hängt das Vorzeichen der aufgenommenen Ladung von der Zus. des W. und seinem Gehalt an Ionen ab. Ein Tropfen zieht diejenige Ladung aus der Luft an sich, deren Ladung entgegengesetzt ist mit der ihm eigenen, auf Grund der LENARD-schen Doppelschicht eintretenden Ladung. (Ann. der Physik [4] 32. 871—82. 21/6. [31/3.] München. Meteorologische Zentralstation.) SACKUR.

Ch. F. Burgess und C. Hambuechen, *Über die Eigenschaften der Trockenelemente*. Vortrag, gehalten auf der 16. Generalversammlung der American Electrochemical Society in New-York. (Chem.-Ztg. 34. 665. 25/6.) ALEFELD.

S. W. J. Smith, *Die beschränkte Brauchbarkeit des Westonelementes als Normale für die elektromotorische Kraft*. Der Vf. diskutiert an der Hand der Verss. von F. E. SMITH (Philos. Magazine [6] 19. 250; C. 1910. I. 999) die Bedingungen, unter denen ein Westonelement eine wohldefinierte und konstante EMK. gibt, u. benutzt hierzu die bekannten Gesetzmäßigkeiten binärer Legierungen. Die hauptsächlichste Fehlerquelle dürfte auf einer Veränderung der Grenzfläche Amalgam-Lsg. zurückzuführen sein. Die Abweichungen betragen kaum mehr als einige 100000stel Volt, können jedoch bei Präzisionsmessungen in Betracht kommen. Ferner wird die Frage diskutiert, ob es ein Konzentrationsbereich des Cadmiumamalgams gibt, in welchem die EMK. des Amalgams völlig unabhängig von der Konzentration ist. Dies ist theoretisch nicht der Fall, doch beträgt die Änderung nur wenige Millionstel Volt bei Änderung der Amalgamkonzentration um 1%. Bei 5° ist der Temp.-Koeffizient des Westonelementes 0; oberhalb 5° ist er schwach negativ, unterhalb dieser Temp. schwach positiv. (Philos. Magazine [6] 20. 206—28. Juli.) SACKUR.

P. Walden, *Über die elektrolytische Leitfähigkeit nicht wässriger Lösungen bei tiefen Temperaturen*. Es sollte ermittelt werden, ob bei niedrigen Temp. die nicht wss. Lsgg. ein analoges oder verschiedenes Wesen zeigen wie die wss. Lsgg. Es wurden untersucht Lsgg. von $N(C_2H_5)_4J$ in Methylalkohol, Äthylalkohol, Furfurol, Anisaldehyd, Milchsäurenitril, Cyanessigsäureester, Propionitril, Benzyleamid, Methylrhodamid, Nitromethan und Lsgg. von $N(C_3H_7)_4J$ in Äthylalkohol, Aceton. Im allgemeinen ergibt sich für alle Medien ein gleiches Verhalten gegenüber den Temperaturänderungen. Die untersuchten Lsgg. sind auch bei tiefen Temp. Leiter des elektrischen Stromes, und die Leitfähigkeit nimmt mit abnehmender Temp. durchweg ab. Die Leitfähigkeitstemperaturkurve verläuft vollkommen gleichmäßig, und der E. ist hinsichtlich der Leitfähigkeit und der Löslichkeit der Elektrolyten kein ausgezeichnete Punkt. Außerdem wurde gefunden, daß die aus der Gleichung $K_t = K_0(1 + \alpha t)$ angenähert berechnete Nulltemp. der Leitfähigkeit keineswegs einen Nullwert von K_t gibt; noch weit unterhalb dieser Temp. setzt sich die Leitfähigkeit fort. Die Kurven der Leitfähigkeit (und auch der Fluiditäten) verlaufen bei diesen organischen Ionisierungsmitteln asymptotisch zur Temperaturachse. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 257—68. 17/6. [5. u. 18. März.] Riga. Physik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) LEIMBACH.

Rudolf Höber, *Eine Methode, die elektrische Leitfähigkeit im Innern von Zellen zu messen*. Das Prinzip der Methode zur Feststellung, ob Zellen (rote Blutkörperchen) eine erhebliche innere Leitfähigkeit besitzen oder nicht, beruht darin, daß

man nachsieht, ob die Kapazität eines Troges durch Eintragen der Zellen in das wss. Dielektrikum geändert wird, oder ob das nicht geschieht. Über die genaue Versuchsanordnung vgl. Original. Die Methode erlaubt auch, verschiedene Grade der inneren Leitfähigkeit, wenn auch mit keiner großen Genauigkeit, zu erkennen, und zwar größere innere Leitfähigkeiten an der Breite des Minimums, kleinere am Elektrodenabstand des Meßtrogs. Es gelingt also, das Innere der Zellen zu analysieren, ohne die Zellen zu verletzen. Der Vers. ergibt, daß Blutkörperchen, deren Leitfähigkeit, nach der KOHLRAUSCHSchen Methode gemessen, fast gleich Null ist, eine innere Leitfähigkeit besitzen, die ungefähr derjenigen einer $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Lsg. entspricht. Daraus ist zu schließen, daß die Salze im Innern der Blutkörperchen, mindestens vorwiegend, frei u. nicht organisch gebunden vorhanden sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **133**. 237—53. 14/7. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Henri-Jaques Proumen, *Über die Langsamkeit der Wiedervereinigung der Ionen, die bei einigen chemischen Reaktionen erzeugt werden.* Der Vf. ergänzt seine früheren Mitteilungen (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 167; C. **1910**. I. 1821) durch einige neue Beobachtungen. Die bei der unvollständigen Verbrennung entstehenden, sich langsam vereinigenden Ionen besitzen möglicherweise eine große Bedeutung zur Erklärung der atmosphärischen Elektrizität u. für die B. von Ndd. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 209—10. April. [14/4.]) SACKUR.

James Riddick Partington, *Ionengleichgewicht in Lösungen von Elektrolyten.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der Verss., die Abweichungen der stark dissoziierenden Elektrolyten vom OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz zu erklären. Unter diesen nimmt die LARMORSche Auffassung (Mem. Manchester Phil. Soc. **52**. 33) eine besondere Stellung ein, da sie die Ionisation eines Elektrolyten nicht als Analogon der thermischen Dissoziation der Gase, sondern der Ionisation der Gase unter einem stark ionisierenden Einfluß (Stoßionisation) ansieht; diese Betrachtung führt zu der Gleichung $\alpha^2/(v + \rho\alpha)(1-\alpha) = \text{konst.}$, die für kleine α und ρ , das eine Konstante für jeden Elektrolyten u. jede Temp. ist, in OSTWALDS Gleichung übergeht. Nach dieser Formel wurden die aus der Literatur entnommenen Daten über die Leitfähigkeit von zwölf stark ionisierten Elektrolyten berechnet, wobei eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Konstanten gefunden wurde, während die Konstante der OSTWALDSchen Gleichung einen starken Gang aufweist. Für eine Reihe von Salzen zeigt ρ nahezu denselben Wert; ρ dürfte von der DE. des Lösungsmittels und der mittleren freien Weglänge der Ionen abhängen. Zur experimentellen Prüfung der gemachten Annahme soll untersucht werden, ob bei Elektrolyten der HALL-Effekt eintritt. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1158—70. Juni. Manchester. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

J. Koenigsberger und **K. Kilchling**, *Über das Verhalten gebundener Elektronen gegen elektromagnetische Strahlung in festen Körpern.* II. Teil. (Forts. von Ann. der Physik [4] **28**. 889; C. **1909**. II. 2117.) Es wird durch theoretische Betrachtungen im Anschluß an LORENTZ u. PLANCK gezeigt, daß man die Zahl der freien Elektronen p (e/m) ohne Kenntnis der Dispersion lediglich aus Absorptionsmessungen berechnen kann. Dann folgt für Farbstoffe, wie Fuchsin, Eosin, Cyanin, daß ihre Farbe im sichtbaren Gebiet auf die Eigenschwingung eines freien, negativen Elektrons zurückzuführen ist. Die Wellenlänge der gedämpften Eigenschwingung fällt nicht mit dem Maximum der Absorption zusammen. Der Zahlenwert von p (e/m) nimmt mit steigender Temp. ab; dies erklärt, daß man nach den optischen Methoden immer einen kleineren Wert für e/m findet als nach den elektrischen. Beim absoluten Nullpunkt würde man zu den optischen Messungen wahrscheinlich auch den Wert $1,78 \cdot 10^7$, bei sehr hohen

Temp. dagegen $1/3 \cdot 1,78 \cdot 10^7$ finden. Auch an Substanzen, die wie Eisen- und Antimonglanz schwach metallisches Leitvermögen besitzen, läßt sich aus der Absorptionskurve die Zahl und Natur der gebundenen schwingenden Teile ermitteln. Es zeigt sich auf Grund der in der Literatur vorliegenden Messungen, daß diese Stoffe nur Elektronen und keine Ionen enthalten.

Die Dämpfung der Eigenschwingungen der Elektronen erfolgt wahrscheinlich weder durch Strahlung, noch durch Molekülstöße, sondern durch intramolekulare Vorgänge. (Ann. der Physik [4] 32. 843—67. 21/6. [30/4.]) SACKUR.

A. Perot, *Über einige Eigentümlichkeiten des Quecksilberbogens im Vakuum.* (Vgl. S. 360.) Der Vf. konnte nachweisen, daß an der Anode ein Potentialfall besteht, dessen Wert mit dem Druck zunimmt. Längs des Bogens wurde die Existenz einer Potentialveränderung von 1,37 Volt: cm nachgewiesen; der Kathodenfall ist, wenn er überhaupt existiert, sehr schwach. Mißt man den Druck an der Anode, so konstatiert man einen Überdruck, der mit der Stromdichte variiert. An der Kathode wurde ein ständiger Überdruck nicht beobachtet. Es liegt nahe, den Überdruck mit dem Anodenfall in Verb. zu bringen. Unter der Annahme, daß die Träger der positiven aus der Anode stammenden Ladungen Atome des Hg sind, die ein Elektron verloren haben, lassen sich diese Beziehungen zwischen Überdruck und Anodenfall theoretisch entwickeln; vgl. Original! (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1684—87. [20/6.*]) BUGGE.

Gouy, *Über die gegenseitige Einwirkung zweier Kathoden im Magnetfeld.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 382; C. 1909. II. 1617.) Die von zwei Kathoden einer CROOKESschen Röhre ausgesandten *magnetokathodischen Strahlen* zeigen, wenn die magnetischen Kraftlinien von einer Kathode zur anderen gehen (in der „bevorzugten“ Lage), ein eigentümliches Leuchten; gleichzeitig treten noch andere charakteristische Erscheinungen auf. Es empfiehlt sich, der Anode eine große Oberfläche zu geben und schwache Ströme anzuwenden. Solange das Vakuum nicht hoch ist, macht sich der Einfluß des Magnetfeldes auf das Entladungspotential nur wenig bemerkbar. Wird aber das Vakuum sehr hoch, so fällt das Entladungspotential, wenn man sich der „bevorzugten“ Lage nähert. In diesem Falle sieht man, wie sich der interkathodische Raum lebhaft aufhellt. In der Nähe jeder Kathode bleibt ein dunkler Raum bestehen. Wenn eine der Kathoden vollständig isoliert ist, also die Rolle einer Sekundärkathode spielt, so erzeugt sie ebenfalls das interkathodische Licht, aber der dunkle Raum um diese Kathode ist nicht vorhanden oder sehr klein. Läßt man die Glaswand als Sekundärkathode fungieren, so verursacht sie, wenn auch in geringerem Maße, dieselben Erscheinungen des fallenden Entladungspotentials wie eine gewöhnliche Kathode. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1652—55. [20/6.*]) BUGGE.

Edmond Hitzel, *Notiz über die Berechnung des wirklichen Druckes eines im LUNGESchen Nitrometers enthaltenen Gases.* Wenn die eine Quecksilbersäule im LUNGESchen Nitrometer mit S. überdeckt ist, gibt die übliche Art der Einstellung nur angenäherte Werte. Besser ist es, das Gas mit der Atmosphäre kommunizieren zu lassen und die Verschiebung des Hg-Niveaus dabei zu messen; doch ist diese Art der Messung in den Büchern oft zu kurz oder unexakt angegeben. Der Vf. behandelt sie daher ausführlich für den Fall, daß beide Röhrenden gleichen oder verschiedenen Durchmesser haben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 179—82. 15/5. Chedde.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. von Jüptner, *Verdampfungsstudien*. IV. und V. Aus der MENDELEJEFF'schen Gleichung für die Ausdehnung der Fl.: $v = v_0 \frac{1 + 273 k}{1 + 273 k - kt}$, und den Regeln, welche für die Volumenverhältnisse von Fl. u. ihren gesättigten Dämpfen gelten, folgt: 1. Der Temperaturkoeffizient der Dichte und der thermische Ausdehnungskoeffizient haben entgegengesetzte Vorzeichen. 2. Der Ziffernwert beider wird um so kleiner, je höher die kritische Temp. liegt. 3. Der Temperaturkoeffizient der Dichte bleibt bis etwa $T = 0,7 T_k$ konstant, während der Ausdehnungskoeffizient mit der Temp. wächst. Der Ziffernwert der letzteren ist größer als jener der ersteren, und zwar um:

$$\left(\frac{k}{1 + 273 k}\right)^2 T + \left(\frac{k}{1 + 273 k}\right)^3 T^2 + \dots$$

Für höhere Temp. gibt die MENDELEJEFF'sche Gleichung allerdings keine genügende Übereinstimmung, und man muß sich dann der vom Vt. früher (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 260; C. 1908. II. 1488) aufgestellten empirischen Gleichungen bedienen:

$$\frac{D_{\beta} + D_d}{2 D_k} = 2 - \frac{T}{T_k},$$

$$\frac{D_{\beta} + D_d}{2 D_k} = 2 \sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}} - b \sqrt[3]{\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^2} + \frac{d \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)}{c \frac{T}{T_k} + 1}$$

und:
$$\frac{D_{\beta}}{D_k} = \frac{D_{\beta} + D_d}{2 D_k} + \frac{D_{\beta} - D_d}{2 D_k}.$$

Es wird dies am Beispiel des *Fluorbenzols* und *Ammoniaks* erklärt.

Ferner werden folgende Grundsätze entwickelt und an einem umfangreichen Material bestätigt: 1. Die VAN DER WAALS'sche Gleichung gilt ausschließlich für eine einzige Phase (Dampf oder Fl.); sie kann daher auf Verdampfungserscheinungen nicht oder doch wenigstens nicht ohne weiteres angewendet werden. 2. Bei idealen Fl., d. h. wenn die Dampfbildung ausgeschlossen ist, ändert sich die (ideale) Dichte proportional der Temp. Sie ist beim absoluten Nullpunkt gleich der 4-fachen kritischen Dichte und wird bei $T'_k = 2 T_k$, dem absoluten kritischen Punkt, d. h. wenn die Existenzfähigkeit der Fl. unter allen Umständen aufhört, gleich Null. 3. Bei $T'_k = \frac{3}{2} T_k$ wird die D. der idealen Fl. gleich der kritischen D. Für diesen Punkt gilt $\pi'_k = 3 p'_k$, $v'_k = 3 v'_k$ und $\frac{v_i}{v_k} = \frac{8}{3}$, wie es von der VAN DER WAALS'schen Gleichung für den kritischen Punkt verlangt wird. Man kann daher diesen Punkt als den idealen kritischen Punkt bezeichnen. 4. Ist die Dampfdichte d , die ideale Flüssigkeitsdichte D' , so ist $\pi_d = a d^2$, $\pi'_d = a D'^2$, und $\pi'_d - \pi_d = a (D'^2 - d^2)$. Die Verringerung des Binnendruckes bewirkt schließlich eine Ausdehnung der Fl., bis $D' - D = d$ geworden ist. Der schließliche Binnendruck der Fl. ist somit $\pi = a (D - d)^2$. 5. Da sich die Dichte der idealen Fl. bei Ggw. des Dampfes um die Dichte des Dampfes verringert, erklärt sich auch die MATHIAS'sche Regel in einfacher Weise. 6. Für die ideale Fl. ergibt sich:

$$\frac{D'}{D_k} = 4 - 2 \Theta, \quad \frac{v'}{v_k} = \frac{1}{4 - 2 \Theta}, \quad \frac{\pi}{\pi_k} = (4 - 2 \Theta)^2.$$

7. Daß b keine Konstante sein kann, geht schon unmittelbar aus der VAN DER

WAALSSchen Gleichung selbst hervor; denn für $T = T_k$ wird $b_k = \frac{1}{3} v_k$, während für $T = 0$ offenbar $b_0 = v_0 = \frac{1}{4} v_k$ sein muß.

In den Kreis der Betrachtung wurden gezogen: Äther, Äthylacetat, Äthylbutyrat, Äthylen, Äthylformiat, Äthylenchlorid, Äthylisobutyrat, Äthylpropionat, Äthylalkohol, Amylformiat, Benzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Chlorkohlenstoff, Chlorwasserstoff, Diisobutyl, Diisopropyl, Essigsäure, Fluorbenzol, Heptan, n-Hexan, Hexamethylen, Isobutylacetat, Isobutylformiat, Jodbenzol, Kohlensäure, Methylacetat, Methyläther, Methylalkohol, Methylbutyrat, Methylformiat, Methylisobutyrat, Methylpropionat, Methylvalerat, n-Octan, Pentan, Propylacetat, Propylalkohol, Propylformiat, Sauerstoff, schweflige Säure, Stickoxydul, Stickstoff, Wasser, Zinntetrachlorid, und folgende Werte für sie tabellarisch zusammengestellt: T_k , p_k , v_k für den

kritischen Punkt, $T'_k = \frac{3}{2} T_k$, $p'_k + \pi'_k = \frac{3}{4} \cdot \frac{R T'_k}{v_k}$, p'_k , π'_k , $\frac{p'_k}{\pi_k}$ für den idealen kritischen Punkt, ferner den Assoziationskoeffizienten $n = \frac{1}{2} \cdot \frac{p'_k}{p_k}$, sowie

die korrigierten Molekularvolumina $n \cdot v_k$ und idealen kritischen Drucke $\frac{p'_k}{n}$ und $\frac{\pi'_k}{n}$, schließlich noch $a' = p'_k v_k^2$ u. $n a' = \frac{p'_k}{n} \cdot n^2 v_k^2 = n \cdot \pi'_k \cdot v_k^2$ u. $\frac{p'_k \cdot v_k}{T_k}$.

Für Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden; es sei nur noch erwähnt, daß der ideale kritische Punkt auch eine reale Bedeutung hat, wie sich aus einer Betrachtung der Diagramme ergibt, welche die Beobachtungen über die Kompressibilität der Gase darstellt. Wenn man die den p - v -Minima entsprechenden Druckwerte in ein Druck-Temperaturkoordinatennetz einzeichnet, so zeigt sich beim wirklichen kritischen Punkt ein Knick, der offenbar auf das Auftreten der fl. Phase zurückzuführen ist. Im übrigen aber verläuft die Kurve kontinuierlich, und ihr Wendepunkt liegt bei 453° absol. Temp. Das ist aber die ideale kritische Temp. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 173—91. 31/5. [27/1.] 343—82. 17/6. [17/2.]) LEIMBACH.

H. v. Dechend und W. Hammer, *Scintillation bei Kanalstrahlen*. Der Nachweis für die Vermutung, daß alle Strahlen korpuskularer Natur scintillatorische Phosphoreszenz erregen können, ist bisher nur für α - und β -Strahlen erbracht. Die Vf. beobachten es auch bei Kanalstrahlen bei geringer Stromstärke, möglichst hohem Entladungspotential (also hohem Vakuum), kleiner Kanalapertur und Beschleunigung der Teilchen durch ein starkes elektrisches Feld. Bei der Unters. des magnetischen Spektrums zeigt es sich, daß der neutrale und die ablenkbaren Teile scintillatorische Phosphoreszenz erzeugen. Vielleicht kann man die Methode zum Zählen der Teilchen verwenden. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 531—32. 15/7. [31/5.] Freiburg i/Br. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Lise Meitner, *Über die β -Strahlen der radioaktiven Substanzen*. Zusammenfassender Bericht. (Naturw. Rundsch. 25. 337—40. 7/7.) BUGGE.

Edgar Meyer, *Über die Struktur der γ -Strahlen*. Man kann die Lichtquantenhypothese auf die γ -Strahlen übertragen; die elektromagnetische Energie eines „ γ -Quantums“ bliebe danach in einem kleinen Volumen konz. und pflanzte sich nur nach einer bestimmten Richtung hin fort. Die Strahlungsenergie pflanzte sich nicht nach allen Richtungen hin gleichmäßig fort, sondern es gäbe Richtungen maximaler Energiedichte, was der Vf. als anisotrope Struktur der Strahlung bezeichnet. Der Vf. will experimentell entscheiden, ob die Strahlung isotrop oder anisotrop ist. Er mißt zu dem Zwecke die SCHWEIDLERschen Schwankungen in einem Kugelkonden-

sator bei verschieden starker Ausblendung desselben Präparates. Die radioaktive Schwankung in einem Flächenstück F muß bei Isotropie von F nahezu unabhängig sein, bei Anisotropie aber proportional $\frac{1}{\sqrt{F}}$ sein. Der komplizierte App. und die

sehr empfindliche Meßmethode werden abgebildet und eingehend beschrieben. Ein starkes Ra-Präparat (16,5 mg reines RaBr) befindet sich im Zentrum eines Kugelkondensators; die schwankende Aufladung der äußeren Kondensatorschale wird gemessen, wobei 1 Skalenteil des Elektrometersausschlages einer Stromschwankung von 0,005% entspricht. Durch röhrenförmige Blenden können die Strahlen des Präparates auf gewisse Raumwinkel beschränkt werden. Bezüglich der komplizierten Nullmethode, nach der der Vf. mißt, muß auf das Original verwiesen werden. Bei der Meßanordnung müssen sich die Schwankungen wie die Wurzeln aus den Sättigungsstromstärken verhalten, wenn die Strahlung anisotrop ist, d. h. wenn die Energie nicht gleichmäßig über die Kugel verteilt ist, sondern an bestimmten, aber nach dem Gesetz des Zufalles über die Oberfläche verteilten Stellen konz. ist. Bei isotroper Strahlung sollten sich die absoluten Schwankungen der Beträge direkt wie die Stromstärken verhalten. Ersteres ist der Fall. Um exakte Übereinstimmung zu erhalten, müßte man eine ungeheuerere Anzahl von Verss. unternehmen.

Der Schluß, daß die γ -Strahlung anisotrop ist, wird durch nicht näher zu beschreibende Kontrollverss. gekräftigt. Ferner geht aus den Verss. hervor, daß bei einem Elementarprozeß der γ -Strahlenausendung die Ausdehnung des mit Energie gefüllten Volumens senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung klein ist gegen die Abmessungen des App. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 647—62. 23/6. [9/6.*] Aachen.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Byk, *Spektroskopie*. Bericht über Fortschritte vom 1. April 1909 bis 31. März 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 325—36. 15/7.) BLOCH.

G.-A. Hemsalech, *Über die Dauer der Emission von Spektrallinien durch leuchtende Dämpfe im elektrischen Funken*. Wenn ein Funken zwischen Metall-elektroden überspringt, wird leuchtender Dampf in den benachbarten Raum geschleudert und verliert dort nach Verlauf einer gewissen Zeit seine Fähigkeit, Spektrallinien auszusenden. Der Vf. hat die relativen Zeiten, während welcher diese Fähigkeit besteht, für ca. 200 Linien des *Eisenspektrums* bestimmt. Die angewandte Methode ist früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1227; C. 1906. I. 309) beschrieben worden. Für die meisten Linien scheinen die in Frage kommenden Zeiten den Intensitäten proportional zu sein; d. h. die stärksten Linien geben im allgemeinen die längsten Zeiten und umgekehrt. Bei einigen Linien jedoch ist die Zeitdauer größer oder kleiner, als ihre Intensität es vermuten läßt. Mit der Zunahme der Kapazität wird die Dauer aller Linien verlängert. Im gleichen Sinne wirkt auch die Vergrößerung der Funkenlänge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1743—45. [27/6.*]) BUGE.

P. Zeeman und B. Winawer, *Die magnetische Aufspaltung von Absorptionslinien im Zusammenhange mit dem Spektrum der Sonnenflecken*. Wie die Emissionslinien lassen sich auch die Absorptionslinien magnetisch aufspalten; die dunklen Linien im Spektrum der Sonnenflecke zeigen die charakteristischen Eigenschaften der magnetischen Trennung. Da die Arbeit hauptsächlich rein physikalisch und astrophysikalisch ist, seien Interessenten kurz auf sie hingewiesen. (Physikal. Ztschr. 11. 553—60. 1/7. [24/3.] Amsterdam.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. W. Strong, *Chemische Konstitution und Lichtabsorption*. Ausführliche Besprechung der verschiedenen Theorien zur Erklärung der Absorption. (Amer. Chem. Journ. 44. 85—104. Juli.)
PINNER.

Anorganische Chemie.

Everardo Scandola, *Über die Oxynitrosylsulfosäure*. Die vom Vf. so benannte, schon von LUNGE, FREMY, RASCHIG u. a. beschriebene Säure $H_2O_5NS[O:N(OH)(SO_3H)]$ entsteht auch bei vorsichtiger Zers. schwefelsaurer Lsgg. von *Alkyl-nitrat*en, bezw. -nitriten, am besten, wenn man ein Gemisch konz. H_2SO_4 mit einigen Tropfen konz. HNO_3 unter Kühlung zuerst mit einigen Tropfen Alkohol, dann mit 1—2 Tropfen einer wss., k. gesättigten $CuSO_4$ -Lsg. versetzt u. nötigenfalls erhitzt. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol ergaben eine positive Rk. Octylalkohol gibt eine unsichere Rk., nur bei höherer Temp. tritt eine blaugrüne Färbung auf, während Cetylalkohol überhaupt keine Rk. liefert. Isopropylalkohol u. sekundärer Butylalkohol gaben positive Rk., Menthol dagegen verharzt, ohne Rk. zu geben. Tertiärer Butyl- und Amylalkohol reagieren stark bei gewöhnlicher Temp., ohne B. der blauen Verb., die aber beim Erhitzen dieser Alkohole, beim Amylalkohol z. B. bei 140—150°, aufzutreten scheint. Glycerin, Mannit, Erythrit, Kohlenhydrate (Glucose, Lävulose, Saccharose, Lactose, Maltose, Stärke, Inulin) gaben positive Rk., Allylalkohol bildete nur ein braunes Harz, Milch-, Äpfel-, Weinsäure lieferten deutlich die Rk., Citronensäure nur schwierig, während Benzyl- u. Zimtalkohol verharzten. Nitroäthan u. -butan ergaben positive, Nitromethan negative Rk., ebenso reagierten nicht Nitrobenzol, -toluol u. Trinitrophenol. Die Äther verhielten sich wie die Alkohole; von den Aldehyden gab nur der Formaldehyd die Rk., die anderen, wie Acet-, Propyl- und Valeraldehyd, verharzen ohne Auftreten der Blaufärbung; Chloral verharzt weder, noch liefert es die Rk., Aceton gibt sogleich ein braunes Harz; ebenso negativ war die Rk. mit Benz- u. Salicylaldehyd, ferner mit Ameisen-, Essig-, Oxal-, Benzoe- u. Zimtsäure, positiv dagegen mit den Estern dieser SS., wie Amylformiat, Äthylacetat, Isoamylisobutyrat, Methyloxalat, Äthylbenzoat, Methylsalicylat. Harnstoff und Harnsäure geben keine Rk.; Phenole liefern zwar rotbraune bis blaugrüne Färbungen, die aber von der glänzenden Farbe des Kupferoxynitrosylsulfonats wohl verschieden sind. Anissäure gab positive Rk. Den Mechanismus der B. der Oxynitrosylsulfosäure durch Zers. der Alkyl-nitrate und -nitrite kann man in der Weise erklären, daß man zunächst eine Rk. zwischen dem Ester und der S. annimmt, die zur B. der Alkylschwefelsäure einerseits- und Additions-, bezw. Kondensationsprodd. der salpetrigen S. mit Schwefelsäure andererseits führt. Bezüglich dieser theoretischen Betrachtungen sei auf das Original verwiesen. (Estr. aus Bollettino della Soc. medico-chirurgica di Pavia 1910. [8/4.*] 11 SS.; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

G. Gallo, *Über Sauerstoffverbindungen des Fluors III*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 206. 295; C. 1910. I. 1951. 1952.) Der Vf. stellt zunächst in der beschriebenen Weise eine gewisse Menge Fluor her, die in einer absol. trockenen Flasche aufgefangen wird, und läßt es dann erst in den Ozonapp. treten. Er elektrolysiert die trockene Fluorwasserstoffsäure bei -23° mit 40 Volt u. 2—3 Amp.; das Fluor wird in einem Kupferrohr mit trockenem NaF gewaschen u. in einer mit absol. trockenem Kohlendioxyd gefüllten Flasche aufgefangen, wobei das Kohlendioxyd verdrängt wird; so erhält er 3 l Fluor. Dieses wird dann durch trockenes Kohlendioxyd in den Ozonapp. gedrückt, in den zugleich Sauerstoff eintritt. Das ozonisierte Gasgemisch tritt in eine Röhre mit frisch geschmolzenem

Ätzkali, doch erfolgt wieder wenige Minuten nach dem Ingangsetzen des Induktors eine starke Explosion, ohne daß die aufgesammelten Stückchen Ätzkali eine dem Hypochlorit entsprechende Rk. zeigen.

Es muß sich unter dem Einfluß der stillen Entladung eine *äußerst instabile, endothermische Verbindung zwischen dem ozonisierten Sauerstoff und dem Fluor* gebildet haben, ohne daß es unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen möglich ist, sie zu fassen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 753—55. 5/6.* Rom. Lab. f. angew. Chemie. Ingenieurschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Everardo Scandola, *Einwirkung von metallischem Natrium auf Hydrazinhydrat*. LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 174; C. 96. II. 627) erhielt hierbei unter Entw. von H und NH_3 eine krystallinische Verb., die er als $\text{N}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ansprach. Unter etwas anderen Bedingungen — Hydrazinhydrat wurde tropfenweise auf fein granuliertes Na, in Ä. suspendiert, fallen gelassen und dann einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler sich selbst überlassen — erhielt Vf. eine weiße M., welche ebenfalls beim einfachen Trocknen an der Luft explodierte, bei längerem Verbleiben in der äth. Suspension aber diese Eigenschaft verlor. Sie ist l. in W., A., unl. in Ä., PAe., Bzl., zers. sich bei 58° , entflammt beim Erhitzen auf dem Pt-Blech unter geringer Explosion; die Lsg. reduziert ammoniakal. AgNO_3 und FEHLINGSche Lsg. Die bei der Rk. sich entwickelnden Gase sind H und NH_3 . Die lufttrockene, weiße M., die längere Zeit im Ä. suspendiert war, zerfließt u. zeigt keine Wrkg. mehr auf ammoniakal. AgNO_3 . Vf. nimmt an, daß es sich bei dieser Verb., entgegen der Auffassung von DE BRUYN, wohl um einen Körper der Formel $\text{HN} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \text{---} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{NNa}$ handelt, der entsprechend seiner

cyclischen Natur leicht zur Zers. neigt. (Estr. aus Bollettino della Soc. medico-chirurgica di Pavia 1910. [15/7.*] 8 SS.; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

A. O. Rankine, *Über die Viscosität der Gase der Argongruppe*. (Physikal. Ztschr. 11. 497—502. — C. 1910. I. 2063.) BUGGE.

E. Bouty, *Neue Messung der dielektrischen Kohäsion des Argons*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 616; C. 1904. I. 1058.) Bei der Best. der *dielektrischen Kohäsion* des Argons beobachtet man für einen unveränderlichen Wert des Druckes progressive Änderungen der zur Einleitung der Entladung erforderlichen minimalen Potentialdifferenz. Diese oft nicht ohne weiteres erklärbaren Änderungen erschweren die Best. der dielektrischen Kohäsion. Die letztere, b , kann durch die Beziehung $\gamma = a + bp$ ausgedrückt werden, worin γ das kritische, dem Druck p entsprechende Feld darstellt; der Koeffizient a hängt gleichzeitig von der Natur des Gases u. von der Natur und dem Oberflächenzustand der Wand des Gasbehälters ab. Durch geeignete Kombinierung der Messungen bei abwechselnd hohen und niederen Drucken gelingt es, die oben erwähnte Schwierigkeit zu eliminieren. Aus der im Original mitgeteilten Versuchsreihe ergibt sich für die dielektrische Kohäsion der Wert 38 (die Kohäsion des He beträgt 18,3). (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1643—47. [20/6.*].) BUGGE.

M. Rohmer, *Beschleunigung der Reduktion von pentavalentem Arsen durch Bromwasserstoff. Berichtigung*. Die beschleunigende Wrkg. von HBr u. KBr (vgl. JANNASCH, SEIDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1218; C. 1910. I. 2034) wurde bereits vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 34; C. 1901. I. 475) beschrieben. Inzwischen ist HBr mehrfach als Reduktionskatalysator empfohlen worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2262. 23/7. [29/6.] Gersthofen bei Augsburg.) JOST.

S. Tanatar, *Über Percarbonate*. (Erwiderung an Herrn E. H. RIESENFELD, vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 566; C. **1910**. I. 993.) Vf. kann die Beobachtungen von RIESENFELD im ganzen bestätigen; bei gleicher Alkalinität der Lsgg. scheidet K-Percarbonat aus KJ mehr Jod aus als Na-Percarbonat, doch ist diese Rk. nicht für die Entscheidung über die Frage nach der Konstitution der Salze benutzbar. Nur festes oder frisch gelöstes K-Percarbonat scheidet Jod aus. Nach 5 Min. zeigt die Lsg. nur noch geringe Jodausscheidung, etwa wie Na-Percarbonat. Demnach geht die jodausscheidende Wrkg. des K-Percarbonats viel schneller vor sich als seine Hydrolyse, denn sobald in Lsg. Hydroperoxyd vorhanden ist, entfärbt sich die Jodlsg. — Bei gleicher Konstitution des K- und Na-Percarbonats kann der Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen KJ in der verschiedenen Geschwindigkeit liegen, mit welcher die Hydrolyse, bezw. die Jodausscheidung vor sich geht. Besonders zu berücksichtigen ist, daß mit einem Mol. Natriumpercarbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$, $\frac{1}{2}$ Mol. Hydroperoxyd von vornherein in die Lsg. eingeführt wird, was die Jodausscheidung verhindert. — Eine Rk. zur sicheren Unterscheidung der Persalze von Krystallhydroperoxydverb. ist demnach noch nicht gefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2149—51. 23/7. [8/7.] Odessa. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

O. Sackur, *Die Darstellung von Ballongasen*. Bericht über neue chemische u. elektrochemische Verff. zur Darst. von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasgemischen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 481—88. 28/5. Breslau.) SACKUR.

E. Goldstein, *Über die Darstellung der Grundspektren von Kalium, Rubidium und Cäsium*. (Physikal. Ztschr. **11**. 560—68. — C. **1910**. II. 137.) W. A. ROTH-Greifsw.

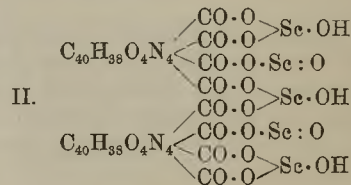
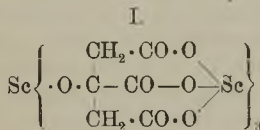
Taylor S. Carter, *Absorption und Fluorescenz des Rubidiumdampfes*. Während Natrium- und Kaliumdampf eingehend untersucht sind, findet man über Rubidiumdampf nur eine kurze Notiz, daß man bei 4 Linien die Umkehrung beobachtet hat. Der Vf. untersucht den Dampf in einem evakuierten Kolben aus Hartglas u. mißt das kannelierte Spektrum zwischen 6700 u. 7100 AE. Zur Beleuchtung dient ein Kohlenbogen, zum Vergleich ein Eisenbogen. Das kannelierte Absorptionsspektrum ähnelt dem das Kaliums. 13 Banden werden gemessen, das Fluorescenzspektrum ist ebenfalls diskontinuierlich und erstreckt sich anscheinend über den ganzen Absorptionsbereich. Wird der Dampf von weißem Licht getroffen, so strahlt er ein starkes rotes Fluorescenzlicht aus. (Physikal. Ztschr. **11**. 632—33. 15/7. [30/5.] Cincinnati. Phyk. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Oechsner de Coninck, *Einwirkung von Lithiumnitrat auf unlösliche Carbonate*. Es wurde die Einw. einer wss. Lsg. von Lithiumnitrat auf BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , MgCO_3 , ZnCO_3 , CdCO_3 , PbCO_3 untersucht. SrCO_3 u. CdCO_3 wurden nicht angegriffen; mit den übrigen Carbonaten erfolgte in geringem Maße doppelte Umsetzung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1910**. 332—34. 15/7. [3/5.*] Montpellier.) HENLE.

G. A. Barbieri und **J. Calzolari**, *Neue Verbindungen des vierwertigen Cers*. Man kann nach BARBIERI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **16**. I. 644; C. **1907**. II. 206) durch Oxydation mit HNO_3 aus Cerosalzen Cerisalze darstellen, jedoch nur, wenn das Cerosalz in HNO_3 l., die S. des Cerosalzes weder flüchtig ist, noch mit HNO_3 reagiert, u. wenn schließlich das darzustellende Cerisalz sich in HNO_3 nicht merklich löst. Die folgenden Salze wurden nach der gleichen Methode wie früher gewonnen. — *Ceriselenit*, $\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2$, durch Kochen von Ceronitrathexahydrat und seleniger S. in HNO_3 (1,40); unl. in W.; wl. in konz. HNO_3 . Löst sich leicht in Ggw.

von H_2O_2 , auch in verd. SS., indem es sich in ein Cerosalz verwandelt. — *Zweifachsaures Ceriarseniat*, $\text{Ce}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, durch Kochen von Ceronitrat u. Arsensäure in konz. HNO_3 ; weiße, nadelförmige, sehr weiche Krystalle (wie Baumwolle); l. in konz. HNO_3 ; die Lsg. ist in der Wärme gelb, in der Kälte fast farblos. Daß trotz der weißen Farbe ein Salz des vierwertigen Cers vorlag, wurde durch Best. des aktiven O erwiesen. — Beim Behandeln mit W. oder verd. HNO_3 geht das Salz über in *einfachsaures Ceriarseniat*, $\text{Ce}(\text{HASO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; die nadelförmigen Krystalle verwandeln sich in kubische, und Arsensäure geht in Lsg.; weißes, kristallinisches Pulver, das aus winzigen Würfelchen besteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2214—16. 23/7. [11/7.] Ferrara. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Sir William Crookes, *Über Scandium*. Teil II. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 516; C. 1908. II. 384) wurden die folgenden *Scandiumsalsze* dargestellt: Scandiumjodat, $\text{Sc}(\text{JO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, weißes, krystallinisches Pulver, fast unl. in W. — Sc-Sulfit, $\text{Sc}(\text{SO}_3)_3$, weißes Pulver, unl. in W. — Sc-Borat, ScBO_3 , weißes Pulver. — Sc-Aurochlorid, $3\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{AuCl}_3 + 21\text{H}_2\text{O}$, gelbe, zerfließliche Nadeln. — Sc-Platinocyanid, $\text{Sc}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 + 21\text{H}_2\text{O}$, monokline, dichroitische Prismen, ll. in W., fast unl. in absol. A. — Sc-Chloracetat, $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2)_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$, mkr., sternförmige Krystalle. — Sc-Lactat, $\text{Sc}(\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, weiße, federförmige Krystalle, wl. in k. W., leichter l. in h. W., ll. in NH_3 . — Sc-Malonat, $\text{Sc}[\text{CH}_2(\text{CO}_2)_2](\text{OH})$, körniger Nd. — Sc-Malat, $\text{HO} \cdot \text{Sc} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver, wl. in k. W., l. in h. W., ll. in NH_3 . — Sc-Fumarat, $\text{HO} \cdot \text{Sc} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver, wl. in h. Wasser, leichter l. in k. Wasser, ll. in NH_3 . — Sc-Tartrat, $\text{HO} \cdot \text{Sc} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, weißes, krystallinisches Pulver, unl. in h. W., wl. in k. Wasser, unl. in Alkohol. — Sc-Racemat, $\text{HO} \cdot \text{Sc} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallinisches Pulver, das bei 115° 1 Mol. H_2O abgibt. — Sc-l-Tartrat, $\text{HO} \cdot \text{Sc} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver, das im Exsiccator über H_2SO_4 1 Mol. H_2O abgibt. — Sc-Mesotartrat, $\text{HO} \cdot \text{Sc} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, weißer, körniger Nd. — Sc- α, β -Dibrompropionat, $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2)_3 + \text{Sc}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2)_2$, weißes, amorphes Pulver, fast unl. in W. — Sc-Citrat, $\text{Sc}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (I), weißer Nd., l. in NH_4 -Citratlsg. — Sc-o-Chlor-



benzoat, $\text{ScO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}_2) + \text{Sc}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}_2)_2$, weißer, amorpher Nd., wl. in h. W. — Sc-m-Nitrobenzoat, $\text{Sc}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2]_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, Krystalle aus h. W., swl. in W. — Sc-Phthalat, $\text{Sc}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2] + \text{H}_2\text{O}$, weißer Nd., unl. in W. — Sc-Tetrachlorphthalat, $\text{Sc}(\text{OH})[\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{CO}_2)_2] + 6\text{H}_2\text{O}$, weißer Nd., fast unl. in W. — Sc-2-Nitrophenyl-4'-tolylamin-4-sulfonat, $\text{Sc}(\text{OH})[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, scharlachfarbige Krystalle aus h. W., wl. in k. W. — Sc-Salz der Okto-methyltetraminodioxyp-dixanthylbenzoltetracarbonsäure, $\text{Sc}_5\text{C}_{88}\text{H}_{79}\text{O}_{23}\text{N}_8$ (II), rotes Pulver, unl. in k. W. (Proc. Royal Soc. London 84. Serie A. 79—85. 8/7.) HENLE.

F. Willy Hinrichsen, *Zur Kenntnis des auf elektrischem Wege gewonnenen Ferrosiliciums*. Die Unters. sollte sich auf die Entw. gesundheitsschädlicher Gase durch derartiges Ferrosilicium erstrecken. Verwendet wurden 5 Proben mit 47,01 bis 97,33% Si u. 0,022—0,080% P. Die Proben gaben bei Berührung mit feuchter Luft Phosphorwasserstoff ab; die der hiervon entwickelten Menge entsprechende Menge P ist nur ein geringer Bruchteil des gesamten vorhandenen P. Die Annahme, daß die Entw. von Phosphorwasserstoff durch die Zers. von Calciumphosphid bewirkt wird, hat große Wahrscheinlichkeit für sich, da die Proben Ferrosilicium einen Gehalt an Ca von 22—88 mg Ca in 100 g besaßen, dem als Phosphorwasserstoff entwickelten P von 0,02—4,7 mg entsprachen 0,04—9,3 mg Ca in 100 g. Der Mehrbetrag an Ca zeigt an, daß noch andere Verunreinigungen, insbesondere kalkreiche, durch W. zersetzliche SiO_2 -Verb., Calciumsilicid und -carbid, zugegen sein müssen. Es ist wahrscheinlich, daß gelegentlich vorgekommene Explosionen von Ferrosilicium durch Ggw. von Calciumcarbid hervorgerufen worden sind; unter Umständen können sie aber auch durch B. von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff bedingt gewesen sein. Die mehrfach beobachteten Vergiftungserscheinungen bei den Ausdünstungen offen lagernden Ferrosiliciums ausgesetzt gewesenen Personen (vergl. LEHNERING, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 12. 132; C. 1906. II. 899) dürften in erster Linie der Entw. von Phosphorwasserstoff an feuchter Luft zur Last fallen, in zweiter Linie käme erst Arsenwasserstoff in Frage, der von CRONQUIST und PETRÉN (Stahl u. Eisen 29. 1076), sowie von FOSTER (Chem.-Ztg. 33. 23) im Phosphorwasserstoff aus Ferrosilicium, im ersteren Falle zu 2%, festgestellt worden ist. Die einschlägige Literatur wird berücksichtigt. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 283—92. Abt. 5. [Allg. Chemie.] RÜHLE.

F. Ducelliez, *Beitrag zur Kenntnis der Kobalt-Silber-Legierungen*. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von reinem, pulverisiertem Co u. Ag im SCHLOESINGSchen Ofen dargestellt, wobei der Ofen einerseits mit Leuchtgas, andererseits mit einem Gemisch aus komprimierter Luft und O geheizt werden mußte. Die nähere Unters. dieser Legierungen ergab, daß es sich um einfache Gemische der beiden Metalle handelt, die nur schwer homogen zu erhalten waren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 506—7. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Henri und Jean Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, *Phosphoreszenz der Uranyl-salze bei sehr niederen Temperaturen*. (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 145—65. — C. 1910. I. 1866.) BUGGE.

A. Debierne, *Über das Atomgewicht der Radiumemanation*. Der Vf. modifizierte die BUNSENSche Methode der Best. der Gasdichte (durch Beobachtung der Ausströmungsgeschwindigkeit), indem er mit Gasen bei sehr schwachem Druck (ca. $\frac{1}{100}$ mm Hg) operierte und das Gas aus einem Gefäß, in dem der schwache Druck gemessen werden konnte, in ein anderes Gefäß übertreten ließ, in dem der Druck gleich Null blieb. Die Änderung des Druckes mit der Ausströmungszeit wird durch das Exponentialgesetz $p = p_0 e^{-\mu t}$ ausgedrückt; der Koeffizient μ , der charakteristisch für die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases ist, wurde für verschiedene Gase (O_2 , CO_2 , SO_2 , Argon) bei derselben Temp. bestimmt; die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Mol.-Gew. ist gut. Die Methode eignet sich besonders für kleine Gasmengen; 1 cbmm Gas bei Atmosphärendruck genügt zur Ausführung der Messung. Für Gasgemische konnte konstatiert werden, daß das oben erwähnte Gesetz ebenfalls gilt, und daß bei niederem Druck u. bei nicht zu großer Ausströmungsgeschwindigkeit jedes Gas die kleine Wandöffnung

passiert, als wenn es allein anwesend wäre. Der Vergleich des Koeffizienten μ für *Radiumemanation* mit dem des Sauerstoffs oder Argons ergibt für das *Mol.-Gew.* der Emanation den Wert **220**; diese Zahl stellt zugleich sein *At.-Gew.* dar. Die Übereinstimmung mit dem theoretisch aus der Zerfallstheorie zu erwartenden Wert ist bemerkenswert: $226,5 - 4 = 222,5$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1740 bis 1743. [27/6.*].)

BUGGE.

R. D. Kleeman, *Über die Homogenität der γ -Strahlen des Radiums*. SODDY und RUSSELL schließen aus ihren Verss. (S. 140), daß die γ -Strahlen des Radiums homogen sind. Dieses Resultat ist wahrscheinlich nur annähernd richtig, weil die benutzte Formel der Sekundärstrahlung nicht Rechnung trägt. Frühere Verss. des Vfs. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **82**. 128; C. **1909**. I. 1379) und ferner die Verss. von BRAGG u. MADSEN über die Streuung der γ -Strahlen (Philos. Magazine [6] **15**. 663; C. **1908**. II. 8) sprechen gegen die Homogenität. (Philos. Magazine [6] **20**. 248. Juli. [19/5.] Cambridge.)

SACKUR.

M. Vèzes und **A. Duffour**, *Über die komplexen Iridiumsalsze: Iridodichlordinitrooxalate*. Kocht man Kaliumiridodichloroxalat, $\text{IrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in konz. wss. Lsg. mit überschüssigem Kaliumnitrit, so scheidet die Fl. beim Erkalten Kaliumiridodichlordinitrooxalat, $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in orangegelben, orthorhombischen, licht- und luftbeständigen, prismatischen Nadeln, $a : b : c = 0,59101 : 1 : 0,81461$, ab, zl. in W., unl. in A. und Ä., beständig gegen sd. W., wird zwischen 100 und 120° wasserfrei, zers. sich zwischen 250 und 275° langsam ohne Explosionserscheinungen in Ir, KCl, KNO_2 , NO_2 und CO_2 . Diese Verb. ist das K-Salz der Iridodichlordinitrooxalsäure. Zu doppelten Umsetzungen eignet sich das Ag-Salz besser, als das K-Salz. Versetzt man eine konz. k. wss. Lsg. des K-Salzes mit der äquivalenten Menge AgNO_3 , so bildet sich ein hellgelber, amorpher Nd. des Ag-Salzes, $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ag}_3$, der, mit k. W. ausgewaschen, in Berührung mit h. W. rasch, in Berührung mit k. W. langsam in kleine, hellgelbe, licht- und luftbeständige, anscheinend klinorhombische Blättchen oder Täfelchen, swl. in k. W., etwas mehr in h. W., unl. in A. u. Ä., ll. in NH_3 , übergeht. Beginnt sich bei 120° im gleichen Sinne wie das K-Salz, ebenfalls ohne Explosionserscheinungen, zu zers. — Fällt man die wss. Lsg. des K-Salzes in der Siedehitze mit überschüssigem AgNO_3 , so löst sich der anfangs entstandene Nd. zum größten Teil unter Zurücklassung eines schmutzigrünen Rückstandes wieder auf: das Filtrat scheidet dann beim Erkalten mkr., doppelbrechende, grünlichweiße Blättchen eines anderen Ag-Salzes ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 507—12. 20/6. Bordeaux. Lab. f. anorg. Chem. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

A. Duffour, *Über die komplexen Iridiumderivate, Iridodichlordinitrooxalsäure und Iridodichlordinitrooxalate*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Umsetzung des Ag-Salzes, $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ag}_3$, mit der genau äquivalenten Menge HCl in k. wss. Lsg., bezw. Suspension erhält man eine orangegelbe Lsg. der freien Iridodichlordinitrooxalsäure, $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_3$, die Lackmuspapier rötet und Carbonate zers., sich aber beim Eindunsten der wss. Lsg. unter Gasentw. zers. und einen glänzenden, schwarzen Rückstand hinterläßt, der Ir in einer in W. l., nicht krystallisierbaren Verb. enthält. — Von den Iridodichlordinitrooxalaten läßt sich nur das swl. Thalliumsalz durch Umsetzung mit dem K-Salz gewinnen, alle übrigen Salze werden durch Umsetzung mit dem Ag-Salz oder durch Sättigen der Carbonate mit der wss. Lsg. der freien S. erhalten. Diese Salze sind sämtlich krystallinisch und optisch aktiv, ihre Farbe schwankt mit der Größe der Krystalle zwischen Hell- u. Orangegelb. Mit Ausnahme des Thalliumsalzes sind alle Salze in W. ll., unl. aber in A. und Ä.

Beim Erhitzen verhalten sich die Salze wie das K-Salz; nur das Ammoniumsalz verpufft.

$\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Rb}_3$, wasserfreie, orangegelbe, anscheinend quadratische Krystalle. — $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cs}_3$, wasserfreies, hellgelbes Krystallpulver. — $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, orangegelbe, anscheinend orthorhombische Nadeln, die wahrscheinlich mit dem K-Salz isomorph sind, im Gegensatz zu diesem aber bereits über H_2SO_4 wasserfrei werden. Es scheint außerdem eine wasserfreie, mit dem Rubidiumsals isomorphe Form zu existieren. — $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Li}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hexagonale, sehr zerfließliche Blättchen, die am besten bei $30-40^\circ$ krystallisieren. — $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lange, prismatische Nadeln. — $\text{IrCl}_2(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ti}_3$, hellgelbes, aus mkr. Nadeln und Blättchen bestehendes Pulver. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 512—16. 20/6. Bordeaux. Lab. f. anorg. Chem. Fak. d. Wiss.)

DÜSTERBEHN.

N. Parravano und E. Viviani, *Das ternäre System Kupfer-Antimon-Wismut*.

Die ternären Legierungen Cu, Sb, Bi sind noch gar nicht untersucht, die binären nicht vollständig. Am einfachsten liegen die Verhältnisse in dem System Cu-Bi, wo sich das Cu aus fast allen Legierungen ausscheidet, und das Eutektikum fast mit dem reinen Bi zusammenfällt. Das Diagramm des Systems *Antimon-Wismut*, das HÜTTNER u. TAMMANN geben (Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 131; C. 1905. I. 1000), entspricht teilweise nicht wirklichen Gleichgewichten. Legierungen, die 50—80% Bi enthalten, und die tagelang bei 330° gehalten werden, sind fast homogen, sie bestehen aus einer einzigen festen Lsg., während sie rasch abgekühlt, stark inhomogen sind. Das System *Kupfer-Antimon* hingegen ist sehr kompliziert; die Vff. vervollständigen die früher angegebenen Diagramme. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 835—40. 16/6.*)

W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

Günther Vogel, *Zur Thermodynamik des Isopentans*. Es wurde ein Überblick über die Theorie der Zustandsgleichung REINGANUMS (Dissertat. Göttingen 1899) gegeben und auf die Punkte hingewiesen, wo eine weitere Vervollständigung einsetzen kann. Es wurden an Isopentan Verdampfungswärme, spez. Wärme des Dampfes bei zwei verschiedenen Temp. u. spez. Wärme im fl. Zustand gemessen. Der Mittelwert der *Verdampfungswärme* ist $ML = 6397$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 19,88$. Mittels der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel:

$$ML = T \frac{\delta p}{\delta T} (v_g - v_f)$$

berechnet sich der Wert 6325. Die Ungenauigkeiten sind also geringer als 2%. Die *spez. Wärme* ist $c_p = 0,4202 + 0,000674 \cdot t$, die des fl. Isopentans $c_{fl} = 0,5266 \pm 0,00106$. Für den Energiegehalt des Isopentans wurde eine Gleichung aufgestellt, aus der sämtliche calorische Daten, sei es direkt bestimmt oder thermodynamisch aus den von S. YOUNG gegebenen Isothermen berechnet, befriedigend wiedergegeben werden können:

$$a = 3372 \cdot 10^3 + 10^3 \left[1216 + 75710 \frac{0,166 - \rho}{1 + 16820 \rho^2} \right] e^{-\frac{T^4}{23,48 \cdot 10^9}}$$

Es entspricht dieser Ausdruck der Formel:

$$a = (T \frac{\delta p}{\delta T} - p) v^2.$$

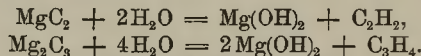
Aus dem Energieausdruck wurde dann durch Integration die Zustandsgleichung von Isopentan gewonnen und die dabei auftretende Volumenfunktion empirisch bestimmt. Es ist demnach:

$$p + 3372 \cdot 10^3 \cdot \rho^2 + \left[1216 \cdot 10^3 + 75 \cdot 710 \cdot 10^3 \frac{0,166 - \rho}{1 + c \cdot \rho^3} \right] \rho^2 T \int_T^{\infty} \frac{e^{-6T^4}}{T^2} dT \\ = \frac{R}{M} T \cdot \rho \frac{1 + 6,631 \cdot \rho^{1,2}}{1 - 2,113 \cdot \rho^{3,2}}$$

Energieausdruck und Zustandsgleichung haben Formen, wie sie von der REINGANUMSchen Theorie vorausgesehen werden.

Es ist wahrscheinlich gemacht, daß sich auch für andere Substanzen, wie Äther, Äthylen, Kohlensäure, thermodynamische Zustandsgleichungen finden lassen, welche dieselbe Form wie bei Isopentan haben. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 429—80. 28/6. [1/3.] Freiburg i. B. Physikal. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

J. Novák, *Zur Kenntnis der Magnesiumcarbide. (I. Mitteilung.)* In Vertiefung u. Erweiterung einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4209; C. 1909. II. 2068) hat Vf. die Zers. von Acetylen und anderen KW-stoffen durch metallisches Magnesium bei gut bestimmten Tempp. studiert u. die experimentellen Bedingungen, welche auf die Zus. der Reaktionsprodd., bezw. der durch deren Zers. mit W. entstehenden Zersetzungsgase Einfluß haben, festgestellt. Es gelang, die Existenz von zwei gut definierten Magnesiumcarbiden, MgC_2 und Mg_2C_3 , nachzuweisen, von welchen sich das Magnesiumcarbid MgC_2 mit W. unter Rückbildung von Acetylen, das Magnesiumcarbid Mg_2C_3 unter B. von Allylen zersetzt:



Die Zers. des Acetylens, begleitet von der B. des MgC_2 , beginnt bei ca. 400°. Von da an wächst die Menge des gebildeten MgC_2 sehr stark u. erreicht bei 490° ihr Maximum; weiter über 490° hinauf nimmt sie wieder rasch ab. Es enthalten aber die Reaktionsprodd., welche bei ca. 700° entstehen, noch nachweisbare Mengen MgC_2 . Bei 460° kann man bereits die gleichzeitige Entstehung von Mg_2C_3 beobachten, und bis 545° wurde das regelmäßige, rasche Anwachsen der Menge derselben verfolgt. Bei höheren Tempp. verläuft die Zers. des Acetylens durch metallisches Mg bereits so schnell, daß auch bei der gewählten Geschwindigkeit von 1 l in 52 Minuten lokale Überhitzung nicht verhindert werden konnte. Die Reaktionsprodd., welche von 465—515° entstehen, sind harte, kompakte MM. von stahlgrauer Farbe, die von W. nicht energisch zers. werden. Oberhalb 550° entstehen graue, spröde MM., welche durch W. sehr energisch zers. werden. Bei höheren Tempp. scheiden sich bald große Mengen Kohlenstoff ab und verstopfen bei über 700° das Rohr.

Die Zers. des Methans durch Mg beginnt bei verhältnismäßig hoher Temp., bei ca. 600°. MgC_2 konnte bei 733° in Spuren, sonst überhaupt nicht nachgewiesen werden, die B. von Mg_2C_3 erreicht bei 760° ihr Maximum. Darüber hinaus überwiegt die bereits bei 720° sehr stark einsetzende C-Abscheidung. Die Zers. des Pentans beginnt schon bei ca. 515°. Bis zu 700° werden nur minimale Mengen C abgeschieden. Die Menge des gebildeten Mg_2C_3 erreicht den 10-fachen Betrag des ausgeschiedenen C, seine Menge steigt von 600° an rasch; das Bildungsmaximum liegt bei ca. 700°. MgC_2 wird wenig gebildet, bei 541° 0,11%, bei 792° 0,15%, bei 802° Spuren. Die Zers. des Octans beginnt bei ca. 500° sogleich mit starker C-Abscheidung, die oberhalb ca. 730° ganz rapid steigt. Die Menge Mg_2C_3 erreicht

bei 700° ihr Maximum. MgC_2 entsteht bei 541° 0,20%, bei 600° 1,07%, bei 791° Spuren. Die Zers. des *Benzols* beginnt bei 550°. Die Menge des ausgeschiedenen C wächst rapid mit steigender Temp., das Maximum der B. von Mg_2C_3 liegt bei ca. 680°, bei MgC_2 werden zwischen 588 u. 760° 0,04–0,15% gebildet. Die Zers. des *Toluols* beginnt bei 520°, die abgeschiedene C-Menge wächst sehr rasch, die Ausbeute an Mg_2C_3 erreicht nur 2% bei ca. 650° im Maximum. Die Menge des gleichzeitig gebildeten MgC_2 erreicht höchstens 0,06%. Die Zers. von *o-Xylol* beginnt bei 600°, die größten Mengen Mg_2C_3 , 11%, werden bei 650° gebildet, MgC_2 wird gebildet: bei 619° 0,08%, bei 648° 0,05%, bei 660° Spuren. Die Zers. von *m-Xylol* beginnt bei 580°, die Maximalmenge an Mg_2C_3 , 8%, entsteht bei 660°. MgC_2 entstehen bei 582° 0,06%, bei 650° 0,09%, bei 690° Spuren. Die Zers. des *p-Xylois* beginnt bei ca. 550°. Bei 720° wird 7% Mg_2C_3 als Maximum gebildet, MgC_2 entsteht bei 579° 0,11%, bei 620° 0,07%, bei 694° 0%.

Das *Magnesiumcarbid* MgC_2 hat seine mittlere Existenzgrenze bei 600°. In sehr geringen Mengen wurde es aber noch bei 1030° nachgewiesen. Seine Zers. beginnt bereits oberhalb 490°. Ein passendes Lösungsmittel wurde für MgC_2 nicht gefunden. Durch W. wird es nicht besonders energisch zers.; beim Berühren mit feuchtem Filtrierpapier kann man starke Wärmeentw. konstatieren, aber ohne daß es zur Glutbildung kommt. Auch das *Magnesiumcarbid* Mg_2C_3 ist bei höheren Temp. wenig beständig. Seine Zers. beginnt merklich bei 700°. Bei 780° ist es, ausgenommen bei Prodd. aus Pentan u. Octan, nur in Spuren nachgewiesen. Die obere Grenze seiner Existenzmöglichkeit liegt bei etwa 1200°. Beide Carbide werden auch beim Zusammenbringen von Mg mit Alkoholen, Ketonen u. Aldehyden erhalten, auch beim Erhitzen von Mg mit Kohle bei 530–740° entstehen ganz geringe Mengen MgC_2 u. bis zu 0,20% Mg_2C_3 . (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 513–46. 12/7. [2/4.] Brünn. Versuchschem. Lab. der landwirtschaftl. Landesversuchsstation.)

LEIMBACH.

G. Ansterweil und G. Cochín, Über einige Beziehungen zwischen der Konstitution des Moleküls und dem Geruch. Vf. hat zur Aufklärung der Beziehungen zwischen der Konstitution u. dem Rosengeruch das Citronellolmolekül in verschiedener Weise modifiziert. Das 1-Methylcitronellol von RUPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2813; C. 1907. II. 530) zeigt einen noch stärker hervortretenden Rosengeruch, als das Citronellol selbst, der mehr an denjenigen der Theerose erinnert. Das 1,1-Dimethylcitronellol, Kp.₂₄ 113–116°, $[\alpha]_D = -11^\circ 38'$, dargestellt durch Oxydation des 1-Methylcitronellols und Behandeln des entstandenen Ketons mit CH_3MgJ , besitzt einen rosenähnlichen u. zugleich schwach campherartigen Geruch. Das in gleicher Weise wie das Methylderivat dargestellte 1-Äthylcitronellol, Kp.₂₂ 125–130°, $[\alpha]_D = -11^\circ 26'$, zeigt einen noch stärker hervortretenden Theerosengeruch, als ersteres. Beim 1,1-Diäthylcitronellol, Kp.₂₀ 119–123°, $[\alpha]_D = -13^\circ 25'$, welches auf dem gleichen Wege, wie das Dimethylderivat erhalten wird, tritt der Rosengeruch etwas stärker hervor. Beim 1-Propylcitronellol, Kp.₂₂ 118–122°, und 1-Butylcitronellol, Kp.₁₆ 105–108°, nimmt der Rosengeruch in dem Maße ab, wie sich die Kohlenstoffkette verlängert, ohne aber völlig zu verschwinden. Die Anlagerung einer cyclischen Gruppe scheint, wie z. B. beim 1-Phenylcitronellol, Kp.₁₂ 102–104°, im Gegenteil den Rosengeruch zu verstärken.

Die Oxydation der Alkoholgruppe zur Aldehyd- oder Ketongruppe ändert den Geruch von Grund auf. Der Rosengeruch kommt also der Alkoholgruppe zu; diese kann primär, sekundär oder tertiär sein. Die Größe der an diese funktionelle Gruppe $-CH_2 \cdot CRROH$ geknüpfte Kohlenstoffkette ist ebenfalls von Einfluß auf den Geruch, da das Dimethylheptenol wohl einen angenehm fruchtartigen, aber keinen rosenähnlichen Geruch besitzt. Andererseits zeigen die gesättigten Alkohole mit 8 und 9 C-Atomen keinen Rosengeruch, so daß also die Ggw. einer Doppelbindung

zur Hervorbringung des Rosengeruches unbedingt notwendig zu sein scheint. Der Eintritt einer cyclischen Gruppe scheint allein ohne Einfluß auf den Geruch zu sein. Wenigstens besitzen der Phenyläthylalkohol, der *Phenylisopropylalkohol*, Kp. 219—221°, u. das Cyclocitronellol keinen Rosengeruch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1693—95. [20,6.*].) DÜSTERBEHN.

James Charles Philip und Harold Reuben Courtman, *Das Verhalten zweier Salze mit einem gemeinsamen Ion in einem organischen Lösungsmittel*. Die Best. der Leitfähigkeit von Lsgg. des *Tetraäthylammoniumjodids* und *Kaliumjodids* in *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Methyläthylketon*, *Acetonitril* u. *Nitromethan* ergab die

Gültigkeit der Formel von KOHLRAUSCH, $\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{\eta}$, für die Lsgg. dieser Salze in organischen Fl. Hiernach war es möglich, die Leitfähigkeit von Lsgg. der Gemische beider Salze in diesen Fl. nach BARMWATER (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 225; C. 1906. II. 671) zu berechnen, wobei Werte erhalten wurden, die mit den beobachteten übereinstimmen. Also verhalten sich zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion in organischen Fl. ganz ähnlich wie in W. — Bei 25° wurden gefunden:

Lösungsmittel	Wasser	Methyl- alkohol	Äthyl- alkohol	Methyl- äthyl- keton	Aceto- nitril	Nitro- methan
Leitfähigkeit . .	—	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,4-7,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$0,7-1,2 \cdot 10^{-6}$
λ_{∞} für $(C_2H_5)_4NJ$	111,5	127,2	57,1	159,3	195,1	113,8
λ_{∞} für KJ . .	151,2	117,1	51,4	115,5	200,9	127,8

(Journ. Chem. Soc. London 97. 1261—71. Juni. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

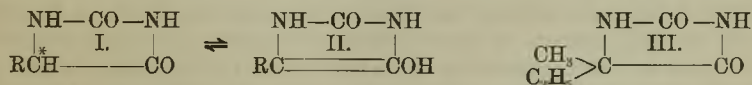
F. Malengreau und A. Lebailly, *Über die synthetischen Homocholine*. Von den 3 möglichen *Homocholin*en $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (I.), $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (II.) und $OH \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH_3$ (III.) stellen die Vf. die den Formeln I. und II. entsprechenden Isomeren dar. — *1,3-Oxypropyltrimethylammoniumchlorhydrat* (I.) = $C_6H_{16}NOCl$, aus Trimethylamin und Trimethylenchlorhydrin im geschlossenen Rohr bei 100°; prismatische, zerfließliche Krystalle. Sl. in W. und A. Fällt aus alkoh. Lsg. mit Sublimat. Mit Ag_2O entsteht die freie Base (krystallisiert über Natronkalk), die leicht in Trimethylamin und Glykol zerfällt. $C_6H_{16}NOCl, AuCl_3$. Glänzende, blättchenförmige Krystalle, F. (korr.) 183°. Sl. in A., unl. in k., l. in w. W. $[C_6H_{16}NO]_2PtCl_6$. Aus h. A. in orangegelben, feinen, langen, seidenartigen Nadeln. Unl. in absol. A., l. in W. F. (korr.) 227 bis 228°. — *1,2-Oxypropyltrimethylammoniumchlorhydrat*. B. aus $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_3$ (dargestellt aus $CH_2Cl \cdot CH \cdot HSO_4 \cdot CH_3$ und h. W.) und Trimethylamin bei 100°; prismatische, rautenförmige, zerfließliche Krystalle. Unl. in Ä., sl. in W. und A. Mit Ag_2O entsteht die nicht krystallisierbare freie Base, die sich in der Wärme in Trimethylamin und Glykol zers. — $C_6H_{16}NOAuCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Ll. in A., unl. in k., l. in w. W. F. 195—196°. $[C_6H_{16}NO]_2PtCl_6$. Krystallisiert aus 75%ig. A. in regelmäßigen Oktaedern. F. 248°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 35—41. 30/6. [12/5.] Leuven. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Batik, *Über die schädliche Einwirkung der Sonnenstrahlen auf Aceton*. Reines *Aceton* entfärbt schon nach sehr kurzer Einw. von Sonnenlicht (3 Min.) *Permanganat*, während Proben, die nur dem diffusen Tageslicht ausgesetzt wurden, die

Permanganatprüfung aushalten. Die Einw. der Sonne auf Aceton scheint im Mai u. Juni am schädlichsten zu sein. (Chem.-Ztg. 34. 735. 12/7. Szomolany.) HÖHN.

H. D. Dakin, *Eine allgemeine Reaktion für die Umwandlung gesättigter Fettsäuren* ($R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$) *in Ketone* ($R \cdot CO \cdot CH_3$). Vf. hat schon früher (Journ. of Biol. Chem. 4. 77. 221; C. 1908. I. 1160. 1259) gezeigt, daß analog den Vorgängen im Organismus (vgl. Journ. of Biol. Chem. 6. 373; C. 1909. II. 1731) einzelne Fettsäuren durch H_2O_2 zu den Ketonen der nächst niederen Reihe abgebaut werden können. An einer größeren Zahl von SS. (*Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, n-Caprinsäure, Caprylsäure, Nonylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Phenyllessigsäure, Phenylpropionsäure und Phenylbuttersäure*) wird nunmehr gezeigt, daß die Rk. allgemein für gesättigte Fettsäuren gilt. Präparativ ist sie nicht verwendbar, da nur 5–10% Keton entstehen. Zur Ausführung der Rk. kocht man die neutralisierte Lsg. der S. mit viel überschüssigem 3%ig. H_2O_2 , dest. das Keton oder isoliert es aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch. Die Identifizierung bewirkte Vf. meist durch das p-Nitrophenylhydrazon. Neu dargestellt wurden die folgenden Ketone oder Derivate von Ketonen: *Propylmethylketon-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{15}O_2N_3$, goldgelbe, prismatische Nadeln (aus A.), F. 117°. — *Hexylmethylketon-p-nitrophenylhydrazon*, gelbe Prismen (aus A.), F. 92–93°. — *Methylnonylketon-semicarbazon*, F. 122–122,5°. — *Methylnonylketon-p-nitrophenylhydrazon*, gelbe Nadeln, F. 90–91°. — *Quindecylmethylketon*, $C_{17}H_{34}O$, aus der Fraktion vom $Kp_{20} < 210^\circ$, glänzende Platten (aus A.), F. 48–49°. (Amer. Chem. Journ. 44. 41–48. Juli. New-York. Lab. d. Dr. C. A. HERTER.) PINNER.

H. D. Dakin, *Die katalytische Racemisation optisch-aktiver Hydantoinderivate und verwandter Substanzen als Resultat tautomerer Verschiebung*. Optisch-aktive α -Aminosäuren vom Typus $RCH(NH_2)CO_2H$ gehen mit $KCNO$ in aktive *Uramidosäuren*, $RCH(NHCONH_2) \cdot CO_2H$, über, diese durch Einw. von verd. Mineralsäuren in optisch-aktive *Hydantoinderivate* (I). Die letzteren racemisieren sich in alkal. Lsg. ziemlich rasch, während die optische Aktivität der Uramidosäuren durch Alkali nicht verändert wird. Die Racemisierung beruht darauf, daß die ein asymmetrische C-Atom enthaltende Form des Hydantoins (I) in die tautomere (II) übergeht, die kein solches Atom mehr enthält. Daß die Möglichkeit der Tautomerie tatsächlich die Ursache der Racemisierung ist, ergibt sich daraus, daß das aus Isovalin dargestellte Äthylmethylhydantoin (III) in alkal. Lsg. keine Veränderung der Drehung erleidet. — Die Geschwindigkeit der Racemisierung ist von der Natur des Alkalis abhängig. So wurde bei einem Vers. mit Hydantoinessigsäure (in 4 Mol. 0,25-n. Alkali gel.) eine Racemisierung von 90% durch $Ba(OH)_2$ in 20 Stdn., durch $NaOH$ in 33 Stdn., durch NH_4OH in 55 Stdn. bewirkt. Die Rk. ist anscheinend monomolekular, doch liegen noch keine genauen Messungen vor.



Da die Gruppierung der Aminosäureradikale im Protein der des Hydantoinringes sehr ähnlich ist, so sind auch bei Proteinen etc. ähnliche Racemisierungen möglich: $RCONHC^1H(R)CONHC^2H(R)CO_2H \rightleftharpoons RCONHC^1(R) : C(OH)NHC^2H(R)CO_2H$. Tatsächlich vermindert sich die optische Aktivität alkal. Lsgg. von Eialbumin, Gelatine, Protamin oder Pepton-WITTE, doch tritt in keinem Falle völlige Racemisierung ein. Dies steht damit im Einklange, daß nur das asymmetrische C-Atom 1

sich durch tautomere Verschiebung racemisieren kann, nicht aber das zur freien Carboxylgruppe α -ständige Atom 2.

Experimentelles. *d*- α -Uramidobutylessigsäure, $C_7H_{14}O_5N_2$, durch Verdampfen einer Lsg. von 5 g l-Leucin und 5 g KCNO in 20 g W. Der Eindampfrückstand wird in W. gelöst und die S. mit HCl gefällt (70% der Theorie). Prismatische Nadeln (aus W.), F. 205—206° (unter Zers.). $[\alpha]_D^{20} = +1,9^\circ$ ($c = 3,75$, in n. NaOH-Lsg.). -- *l*-Isobutylhydantoin, $C_7H_{12}O_2N_2$, entsteht bei halbstündigem Kochen von *d*- α -Uramidobutylessigsäure mit 10 Tln. 70%ig. HCl. Prismatische Nadeln (aus W.), F. 212°. $[\alpha]_D^{20} = -68,2^\circ$ ($c = 1,925$, in n. NaOH-Lsg., Anfangswert). — *i*- α -Uramidobutylessigsäure, aus inaktivem Leucin. Platten (aus W.), F. 206—208°. — *i*-Isobutylhydantoin, F. 211—214°. — *l*-*p*-Hydroxybenzylhydantoin, $C_{10}H_{10}O_3N_2$, aus l-Tyrosin (unkorrekt Tyrosinhydantoin, vgl. LIPPICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2973; C. 1908. II. 1418). F. 259—262° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = -143^\circ$ ($c = 1,866$, in n. NaOH-Lsg., Anfangswert). Die inaktive Form schm. bei 258—260°. — *l*-Hydantoinessigsäure, $C_5H_8O_4N_2$, aus l-Asparaginsäure, dicke, stark brechende Prismen (aus W.), sintern bei 212°, F. 220—225°. $[\alpha]_D^{19} = -125^\circ$ ($c = 4,781$, in n. NaOH-Lsg., Anfangswert). Die spezifische Drehung in 0,25-n. NaOH, NH_4OH und $Ba(OH)_2$ ist 141°, bezw. 131° u. 131°. Die *i*-Form schmilzt bei 225—228°. — *l*-Hydantoinpropionsäure, $C_6H_8O_4N_2$, aus d-Glutaminsäure, prismatische Nadeln (aus W.), F. 179—181°. $[\alpha]_D^{20} = -50,0^\circ$ ($c = 2,00$ in W.). Die spezifische Drehung der wss. Lsg. ändert sich beim Stehen nicht. $[\alpha]_D^{20} = -79^\circ$ ($c = 4,00$, in n. NaOH-Lsg., Anfangswert). *i*-Form, F. 167—169°. — *d*-Methyläthylhydantoin, $C_8H_{10}O_2N_2$, aus l-Isovalin, Prismen, F. 172—173°. $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$ (?) ($c = 1,247$, in n. NaOH-Lsg.). Bei viertägigem Stehen bei 20° trat keine Änderung ein. (Amer. Chem. Journ. 44. 48—60. Juli. New-York. Lab. d. Dr. C. A. HERTER.) PINNER.

Hilary Lachs, *Simultane Reaktionskinetik des Diazoessigesters*. Es sollte der Verlauf zweier Simultanreaktionen, von denen die eine den Katalysator der anderen verbraucht, nämlich die Entstehung des *Salpeteressigesters*, bezw. *Chloressigesters* neben der Entstehung des *Glykolsäureesters* aus Diazoessigester, quantitativ charakterisiert werden. Gibt man nämlich zu gleich konzentrierten Lsgg. von Diazoessigester äquivalente Mengen verschiedener Salze, wie $NaNO_3$, Na_2SO_4 und $NaCl$ und läßt die Rk. unter dem Einfluß von HNO_3 sich abspielen, so stellt sich, wie FRAENKEL (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 202; C. 1907. II. 1688) gezeigt hat, ein sog. „falsches Gleichgewicht“ ein. Eine neue Menge HNO_3 führt wiederum zu N_2 -Entw. und je nach der Art des gegenwärtigen Salzes mehr oder minder rasch zu einem neuen Ruhezustand. Es verschwindet die Säure, der Katalysator, langsam in Ggw. des NO_3^- , rascher in Ggw. des SO_4^{2-} , sehr rasch in Ggw. des Cl^- -Ions, und der Doppelster bildet sich. Vf. hat zuerst den Einfluß jedes der Bestandteile der betrachteten Rkk. auf ihre kinetischen Verhältnisse ausführlich studiert u. gezeigt, daß bei konstanter Konzentration an Diazoessigester und HNO_3 , bezw. HCl und verschiedener Konzentration an NO_3^- , bezw. Cl^- :

1. Die katalysierende Wrkg. des H^+ -Ions umso mehr zurücktritt, je mehr NO_3^- , bezw. Cl^- die Lsg. enthält.
2. Die betreffende S. umso rascher verschwindet, und umso weniger N_2 sich entwickelt, je mehr NO_3^- , bezw. Cl^- hinzugefügt wird.
3. Die schließlich entwickelte N_2 -Menge bei gleicher H^- und verschiedener NO_3^- , bezw. Cl^- -Ionenkonzentration unabhängig von der Konzentration des Diazoessigesters ist u. nur von der Konzentration des Anions abhängt.
4. Die beschleunigende Wrkg. des hinzugefügten KNO_3 , bezw. KCl für das Verschwinden des Katalysators allein auf ihrer Ggw. beruht, und sich die theoretische Möglichkeit ergibt, mit einer und derselben Salzlsg. unzählige Male das Verschwinden der immer neu hinzugefügten S. zustande zu bringen.
5. Der Doppelster kann beim Schluß der N_2 -Entw. nur

in solchen Lsgg. bestehen, welche das ihn bildende freie Anion enthalten. Die betrachteten Simultanrkk. werden dann mathematisch formuliert und die erhaltenen Gleichungen für Rkk. in 50%ig. A. bei 15° experimentell bestätigt. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Doppelesterbildung zu der der Glykolsäureesterbildung ist:

$$\frac{k_p}{k_D} = \frac{(x_2 - x_1)(n-1)}{\frac{1}{(B-y_2)^{n-1}} - \frac{1}{(B-y_1)^{n-1}}}$$

Daraus aber läßt sich bei Kenntnis von k_p der Wert für k_D berechnen. B ist die Anfangskonzentration des Anions einer starken S., x die Konzentration des jeweilig gebildeten Glykolsäureesters, y die des jeweilig gebildeten Doppelesters. Selbst eine starke Variation der Reaktionsbedingungen wie z. B. Änderung der Konzentration von KNO_3 im Verhältnis 1 : 18 hat keine systematischen Abweichungen von der geprüften Formel erkennen lassen. Die Geschwindigkeit der Doppelesterbildung ändert sich mit der Konzentration des NO_3' , bezw. Cl' -Ions weniger, als es gewöhnlich bei chemischen Rkk. nach dem Massengesetze der Fall ist; der Exponent n für die Konzentration des Salpeterions ist nämlich nur gleich $\frac{2}{3}$, der für die Konzentration des Chlorions nur gleich $\frac{4}{5}$ gefunden worden. Die Geschwindigkeitskonstante k_D für Chloressigesterbildung ist mehr als 10 mal größer als die Geschwindigkeitskonstante k_D für die B. des Salpeteressigesters. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 291—327. 17/6. [Jan.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

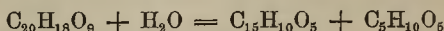
Peter Bergell und Theodor Brugsch, Über Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak. VI. Mitt. (V. Mitt. siehe S. 22). Während das Pankreasferment *d,l*-Leucinamid asymmetrisch spaltet, *d,l*-Alaninamid aber unangegriffen läßt, waren die Preßsäfte verschiedener anderer Organe (Leber, Niere, Milz, Placenta, Muskelfleisch) in stande, beide Aminosäureamide fermentativ abzubauen. Die Spaltung wurde nachgewiesen, indem aus der entweißten Reaktionsflüssigkeit das opt.-akt. Naphthalinsulfoderivat der unveränderten Komponente isoliert wurde. — Eine 2%ige (1 Tl. A., 1 Tl. n. NaOH) Lsg. von so gewonnenem β -Naphthalinsulfoalaninamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (spitze, zu Fächern und Rosetten gelagerte Blättchen, F. 232 bis 233° [korr.]), drehte $+1^\circ 18'$. — *Cu*-Verb. des *d,l*-Leucinamids. Rotvioletter Nd. aus Leucinamid und CuSO_4 in verd. alkal. Lsg. Krystallisiert in roten, flachen Prismen. F. unter Zers. 222—223° (korr.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 97—103. 20/6. [18/5.]) GUGGENHEIM.

E. Léger, Über die krystallisierte Aloinose; ihre Identität mit d-Arabinose. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 983; C. 1910. I. 2019.) In dem Verf. von OESTERLE zur Darst. von Aloemodin durch Erhitzen von Barbaloin mit HCl-haltigem 95%ig. A. (Arch. der Pharm. 237. 81; Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 717; C. 99. I. 887; 1910. I. 104) hat Vf. einen bequemeren Weg zur Gewinnung von Aloinose gefunden. Läßt man nämlich die Reaktionsflüssigkeit etwa 5 Monate stehen, so erhält man aus 25 g Barbaloin einen Nd. von 4,9 g in dem 3,25 g Emodin enthalten waren. Aus der Mutterlauge konnte Vf. 4,60 g sirupöse Aloinose = 18,40% isolieren. Auf dem Wege über das *Benzylphenylhydrazon*, Nadeln oder Blättchen aus Holzgeist, F. 168,8—169,8° (korr.), swl. in A., fast unl. in W., welches er durch Erhitzen mit etwas Formaldehyd in Ggw. von 40%ig. A. zers., konnte Vf. die Aloinose in krystallinischer Form erhalten und dabei feststellen, daß dieselbe mit d-Arabinose identisch ist. Aus der Mutterlauge des Benzylhydrazons ließ sich noch ein anderer, kaum reduzierender Sirup gewinnen, der mit Phenylhydrazinacetat nur Spuren eines Osazons bildete, die Pentosenrkk. in gleich starkem Maße wie der



ursprüngliche Sirup gab und beim Erhitzen mit 2%ig. H_2SO_4 einen stark reduzierenden Sirup lieferte, der reichliche Mengen von Benzylphenylhydrazon bildete. Vermutlich hat sich bei der Spaltung des Barbaloins nach OESTERLE ein Äthylglucosid gebildet.

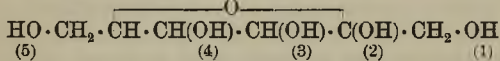
Das *Barbaloin* ist also ein Glucosid von der Zus. $C_{20}H_{18}O_9$, welches in Aloemodin und d-Arabinose gemäß der Gleichung:



spaltbar ist. — Das *Isobarbaloin* liefert bei der gleichen Behandlung ebenfalls p-Arabinose, ist also mit dem Barbaloin stellungsisomer. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1695—97. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

Walther Löb, *Zur Kenntnis der Zuckerspaltungen. Nachtrag.* **Walther Löb** und **Georg Pulvermacher**, *Über die Zuckersynthese aus Formaldehyd.* Bei längerer Einw. von $Pb(OH)_2$ auf wss. Formaldehydsgg. bei 70° entstehen außer *Hexosen* auch *Pentose*, reichlich *Zuckersäure* neben SS. mit niedrigerem C-Gehalt, *Ameisensäure*, *Acrolein* und *Methylalkohol*. Die B. des letzteren erklärt das völlige Schwinden des Formaldehyds, der bei den Glucosespaltungen als Glied des Gleichgewichts in geringer Menge bestehen bleibt. Bei den Verss. lassen sich zwei Systeme der Rk. unterscheiden. Das eine ist das der Synthese unterworfenere, das zur Hexose und Pentose führt. Wenn Formaldehyd hierbei als Phase des Gleichgewichts auftritt, so wird er durch die OH' der Lsg. in Ameisensäure und Methylalkohol verwandelt. Das zweite System betrifft die Spaltung der entstandenen höheren Zucker und ist mit dem in den früheren Mitteilungen (Biochem. Ztschr. 12. 78. 466; 17. 132. 343; 20. 516; 23. 10; C. 1908. II. 853. 1017; 1909. I. 1807. 1925; II. 1321; 1910. I. 161. 427) behandelten im Prinzip identisch. Vff. machen weiter noch Angaben über die Identifizierung der Zuckersäure. (Biochem. Ztschr. 26. 231—37. 30/6. [25/4.] Berlin. Chem. Abt. des Virchow-Krankenhauses.) LÖB.

James Colquhoun Irvine und **Charles Scott Garrett**, *Acetonderivate der d-Fructose.* (Vgl. IRVINE, HYND, Journ. Chem. Soc. London 95. 1220; C. 1909. II. 799.) Nachdem gezeigt worden war, daß bei der B. von Fructosediaceton die eine primäre Alkoholgruppe unverändert bleibt, war zu erwarten, daß aus α - und β -Fructose je drei Fructosemonoacetone erhalten werden müßten, je nachdem die Hydroxylgruppen 1,2; 2,3; 3,4 an der B. des Acetonderivats beteiligt sind. Es hat sich aber bisher als unmöglich erwiesen, Verbb. vom



Typus 3,4, die Reduktionsvermögen zeigen müßten, darzustellen, so daß anscheinend die reduzierende Gruppe vor den anderen an der Rk. teilnimmt. Nun verläuft die Kondensation von d-Fructose mit Aceton in Ggw. von HCl so, daß die polarimetrische Beobachtung der Rk. kein Anzeichen für das Auftreten von Zwischenstufen erkennen läßt. Ist die Rotation konstant geworden, so erhält man beim Aufarbeiten des Prod. neben α - u. β -Fructosediaceton einen nichtkrystallisierenden Sirup von der Zus. eines Monoacetonderivats. In diesem ist etwas β -Fructosemonoaceton enthalten, da bei erneuter Einw. von Aceton und HCl etwas β -Diaceton erhalten wird. Der größere Teil desselben bleibt aber unverändert und ist daher als ein Gemisch von α - u. β -2,3-Fructosemonoaceton anzusehen. — α - u. β -Fructosediaceton unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen 0,1%ig., wss. HCl, durch welche die α -Verb. bei 30° glatt zum α -Fructosemonoaceton hydrolysiert wird, das erst bei 80° weiter gespalten wird, während die β -Verb. bis 60° beständig ist und dann beide Acetongruppen gleichzeitig, wenn auch mit verschiedener Ge-

schwindigkeit abspaltet; die Polarisationsänderungen während der Hydrolysen sind im Original graphisch dargestellt.

Das Gemisch von α - und β -2,3-Fructosemonoaceton, $C_6H_{16}O_6$, erhält man nach der Entfernung von Verunreinigungen durch Hefegärung als einen Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -17,4^\circ$ in W., der sich in *Trimethylfructosemonoaceton*, $C_6H_{18}O_8(OCH_3)_3$, farblose Fl., $K_p_{16} 120^\circ$, überführen läßt. — α -Fructosemonoaceton, $C_6H_{16}O_6$, aus 10 g α -Fructosediaceton, in 500 ccm 0,1%ig. HCl gel., bei $4\frac{1}{2}$ stdg. Stehen bei 30° ; man entfernt HCl durch $AgCO_3$ und dampft im Vakuum ab. Krystalle aus Essigester, F. $120-121^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -158,9^\circ$ ($c = 1,079$ in W.). (Journ. Chem. Soc. London 97. 1277—84. Juni. Univ. of ST. ANDREWS. United College of ST. SALVATOR und ST. LEONARD. Chem Research Lab.) FRANZ.

Jasper E. Crane und Clarence M. Joyce, *Neue Cellulosederivate von geringem Stickstoffgehalt*. Die Vf. haben die nach HERSTEIN (AP. 879871. 25/2. 1908) durch Nitrierung von Cellulose mit verd. Säuregemischen entstehenden Prodd. untersucht. Cellulose gibt mit einem Säuregemisch von 57—67% H_2SO_4 , 16—6% HNO_3 und 25—27% H_2O bei 5—30 Min. langer Einw. zwischen 0 und 20° weiche, amorphe, farblose, durchsichtige Massen mit 3,5—4,5% N, unl. in den Lösungsmitteln für Nitrocellulosen, ll. in Ätzalkalien. Die günstigsten Resultate wurden erhalten mit einer Nitriersäure aus 65,5% H_2SO_4 , 9% HNO_3 und 25,5% H_2O bei 10° u. 12 Min. langer Einw. Bei tieferer Temp. und kürzerer Einw. bleibt die Cellulose zum Teil unangegriffen, bei höherer Temp. und längerer Einw. wird sie zum Teil zerstört unter B. wasserlöslicher Prodd. Zur Reinigung wäscht man mit W., l. in verd. NaOH, fällt die verd., filtrierte Lsg. mit HCl, trocknet den gelatinösen weißen Nd. und extrahiert mit A. oder CH_3OH , am besten mit Aceton.

Das entstandene Prod. hat die Zusammensetzung eines *Mononitrats* der C_{12} -Formel, $C_{12}H_{21}O_{13}N = C_{12}H_{19}O_6 \cdot NO_3 \cdot H_2O$; es enthält noch etwas S, wohl als Schwefelsäureester, ist löslich in starken SS. (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , Ameisensäure), starken Alkalien (KOH, NaOH, Trimethylamin), verschiedenen Phenolen (Phenol, Resorcin, Pyrogallol etc.) und den Celluloselösungsmitteln (SCHWEITZERS Reagens, Chlorzinklsg. etc.). Schwefelnatriumlsg. gibt eine grüne, plötzlich erstarrende Lsg. Die braune, sehr viscose Lsg. in NaOH zers. sich bei längerem Stehen zu einer dunkelbraunen Fl., die durch W. u. verd. SS. nicht mehr gefällt wird; aus frischer Lsg. wird das Nitrat durch SS., Salze, A., besonders rasch durch Formaldehyd gefällt. Konz. HCl gibt bräunliche, viscose, durch W. fällbare Lsgg., konz. H_2SO_4 löst unter Zers. des Cellulosemoleküls und B. wasserlöslicher Prodd. Konz. HNO_3 gibt eine gelbe Lsg., aus der W. ein in Ä., A. und Aceton lösliches Cellulosenitrat fällt. Beim Eingießen einer Lsg. in 87%ig. HNO_3 in 95%ig. H_2SO_4 entsteht ein in Aceton ll., in Ä., A. wl. Nitrat mit 13,22% N. — Das trockene Mononitrat ist unl. in Essigsäureanhydrid; bei Zusatz einiger Tropfen W. u. schwacher Erwärmung entsteht unter heftiger, durch Kühlung zu mäßigerer Rk. eine klare Lsg., aus der man durch Eingießen in W. eine *Acetylverb.* der Zus. $C_{22}H_{31}O_{16}N$ erhält; ll. in Aceton, unvollständig l. in Chlf. — Das Nitrat gibt mit Jod Blaufärbung, reduziert FEHLINGSche Lsg., fixiert basische Farbstoffe. Aus der erhöhten Reaktionsfähigkeit des Cellulosemoleküls in diesen Prodd. u. ihrem physikalischen Zustand folgt, daß sie Hydrate sind.

Mit Unters. und Betrachtungen über die Wirkg. der einzelnen Komponenten im Nitriergemisch knüpfen die Vf. an HAKE und BELL (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 457; C. 1909. II. 903) an. Zu den charakteristischen Wirkungen der beiden SS. gesellt sich die Tendenz des W., die Cellulose zu hydratisieren, bezw. hydrolysieren. Bei der Behandlung von Cellulose mit dem obigen verd. Säuregemisch löst wahrscheinlich zunächst die H_2SO_4 unter B. von Schwefelsäureestern, die dann

durch W. unter B. von Hydraten, durch HNO_3 unter B. von Nitraten zers. werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 540—42. 16/5. [25/3.*]) HÖHN.

F. Croze, *Verlängerung der Bandenspektren von kohlenstoffhaltigen Gasen im äußersten Rot und im Infrarot.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 860; C. 1910. I. 2062.) Das Spektrum des *Kohlenoxyds* umfaßt im sichtbaren Teil 14 Banden, deren Hauptlinien nach dem Gesetz von DESLANDRES verteilt sind. Der Vf. konnte in der Verlängerung des Spektrums mehrere Banden gleicher Struktur wiederfinden. Ihre Hauptlinien entsprechen den Wellenlängen 722,5, 747,2, 792,5, 836,8, 881. — Um das Bandenspektrum des *Cyans* zu erhalten, wurde ein GEISSLERSches Rohr, das Cyan bei 2 mm Druck enthielt, verwendet. Durch beständige Erneuerung des Gases konnte die störende Überlagerung der schwachen Cyanbanden durch die Banden des bei der Zers. entstehenden Stickstoffs verhindert werden. Die Hauptlinien der bei 6—8-stdg. Exponierung photographierten Banden sind: 725,4, 740,0, 753,6, 800,1, 813,4. Sie gehorchen in ihrer Anordnung demselben Gesetz wie die bisher bekannten Banden. Weiter nach Infrarot zu setzt sich das Spektrum in einer kontinuierlichen, sehr schwachen Bande fort. — Die von BERGMANN (vgl. Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 113; C. 1908. I. 1602) im Kohlebogen phosphographisch aufgefundenen Serie von Banden zwischen $640 \mu\mu$ und $1,400 \mu$, deren Struktur an das SWANSche Spektrum erinnert, erhielt der Vf. auch in Luft und im Vakuum. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1672—73. [20/6.*]) BÜGGE.

Daniel Berthelot und **Henri Gaudechon**, *Photochemische Synthese der Kohlenhydrate auf Kosten der Elemente des Kohlensäureanhydrids und des Wasserdampfes bei Abwesenheit von Chlorophyll; photochemische Synthese der quaternären Verbindungen.* (Vgl. S. 63. 195 u. 365.) Nach M. BERTHELOT bildet in der lebenden Natur das CO die Kohlenstoffquelle für die organische Substanz; so vollzieht sich z. B. in den Pflanzen durch die Einw. des CO auf naszierenden H die Rk.: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$. Diese Formaldehydgruppe bildet dann durch weitere Kondensation Stärke und Zucker. Analoge Rkk. lassen sich durch die Einw. ultravioletter Lichtstrahlen hervorrufen. So entsteht bei $11\frac{1}{2}$ -stündiger Einw. einer Hg-Lampe von 110 Volt in 1 cm Entfernung in einem Gemisch von CO und O eine gewisse Menge CO_2 ; umgekehrt wird CO_2 unter den gleichen Bedingungen zu einem geringen Teil in CO und O zers. Diese Zers. wird durch einen Zusatz von P oder H deutlich gemacht; im ersteren Falle wird der O absorbiert, und CO allein bleibt übrig, im letzteren Falle verbindet sich der H mit dem CO zu Formaldehyd und mit O zu W.

Bei genügend langer Einw. der ultravioletten Strahlen (z. B. $13\frac{1}{2}$ Stdn.) vereinigen sich freier O und freier H zu W. Umgekehrt wird Wasserdampf in seine Komponenten zers.; erfolgt die Zers. in Ggw. von CO, so läßt sie sich an der B. von Formaldehyd nachweisen, ist dagegen P zugegen, so wird der entstehende O absorbiert, und H allein bleibt übrig. — CO und H vereinigen sich unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes zu *Formaldehyd*, der sich dabei polymerisiert. Umgekehrt wird der Formaldehyd in CO und H zers.; ist die Einw. von einer Wärmeentw. begleitet, so entsteht bei dieser Zers. außerdem etwas CO_2 und CH_4 . — Gleiche Volumina CO und NH_3 vereinigen sich zu *Formamid*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1690—93. [20/6.*]) DÜSTERBEHN.

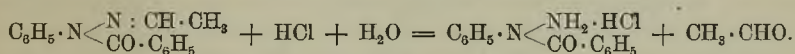
H. D. Gibbs, *Die Verbindungen, welche die rote Färbung der Anilins verursachen. I. Einfluß von Sauerstoff und Ozon und Einfluß des Lichtes bei Gegenwart von Sauerstoff.* Wurde Anilin in Ggw. oder in Abwesenheit von Feuchtigkeit

und unter häufigem Schütteln mit Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbte es sich rasch gelb und schließlich dunkelrot, und es ließen sich in dem Prod. 2,5-Dianilinochinon, 2,5-Dianilinochinonanil, Azophenin und Azobenzol nachweisen; die Färbung des Anilins im Lichte bei Ggw. von O beruht demnach auf Oxydation. — Bei Einw. von Ozon auf Anilin erfolgt gleichfalls rasch Oxydation, und zwar vollzieht sich dieselbe unter CO₂-Entw.; das Hauptreaktionsprodukt ist in diesem Falle Dianilinochinonanil. — Wird Anilin bei Lichtabschluß mit Luft erhitzt, so färbt es sich ziemlich rasch dunkel; bei 30° färbt es sich in Ggw. von Luft bei Lichtabschluß allmählich gelb und schließlich hellrot.

2,5-Dianilinochinon kristallisiert aus Anilin in quadratischen, trichroitischen Prismen, schm. bei 338—342° und ist unl. in A., l. in Anilin mit lebhaft roter Farbe. — Azophenin wird aus Anilin in monoklinen, pleochroitischen Krystallen gewonnen u. löst sich in A. oder Anilin gleichfalls mit lebhaft roter Farbe. (The Philippine Journ. of Science 5. Section A. 9—16. Januar. Manila.) HENLE.

Johann Walter, *Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation*. Ausführliche Beschreibung der Fabrikation von Dimethylanilin aus Anilin, Methylalkohol und H₂SO₄ in Autoklaven, mit zahlreichen technischen Details u. Abbildungen. (Chem.-Ztg. 34. 641—42. 21/6.; 667—69. 25/6.; 681—82. 30/6.; 690—92. 2/7.; 701—4. 5/7. Genf.) HÖHN.

Georg Lockemann, *Über eine Darstellungsmethode für die α-Benzoylierte Phenylhydrazine*. Das früher (LIEBIGS Ann. 342. 39; C. 1905. II. 1244) beschriebene α-Äthyliden-β-benzoyl-β-phenylhydrazin, C₆H₅·N(CO·C₆H₅)N : CH·CH₃, ist besser als α-Benzoyl-β-äthylidenphenylhydrazin zu bezeichnen. Es ist bei der Darst. dieser Körper in Ggw. von Pyridin durchaus notwendig, jede Spur von W. auszuschließen. Der Nachweis von Feuchtigkeit nach BLTZ (Zers. von farblosem K-Pb-Jodid durch W. unter Freiwerden von gelbem Pb-Jodid) ist hier nicht anwendbar, da Pyridin mit Bleijodid farblose, komplexe Verb. bildet. Man befreit Pyridin am besten von W. durch längeres Stehenlassen über festem KOH u. Destillation unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Ganz besonders ist auf Trockenheit des Pyridins zu achten bei der Darst. von p- und m-Nitro- und von p-Chlorbenzoyläthylidenphenylhydrazin; das o-Nitroderivat konnte nicht gewonnen werden. — Durch starke S. wird aus den Verb. die Äthylidengruppe als Acetaldehyd abgespalten, und man erhält die Salze von α-Benzoylderivaten des freien Phenylhydrazins:



Zur vollständigen Hydrolyse ist ein dauernder, großer Überschuß HCl nötig unter Vermeidung höherer Temp.

Das Experimentelle ist mitbearbeitet von **Th. Lobenstein**, **H. Ende** und **F. Herold**. α-Benzoyläthylidenphenylhydrazin, aus Äthylidenphenylhydrazin in Pyridin und Benzoylchlorid (über die Apparatur s. Original); rechteckige Tafeln u. Würfel mit abgestumpften Ecken aus 60%ig. A.; F. 90—91° (früher [l. c.] wurden aus Petroleumätherlsg. Krystalle vom F. 89—90° erhalten); zll. in Äthyl- u. Methylalkohol, Lg., Ä.; wl. in PAe. Beim Einleiten von HCl in die mit Eis gekühlte alkoh. Lsg. scheidet sich das Chlorhydrat des α-Benzoylphenylhydrazins fast quantitativ ab; nadelförmige Krystalle; F. 202°. Durch Einw. von Natriumcarbonat- oder -acetatlsg. auf die Lsg. in A. entsteht die freie Base (MICHAELIS, SCHMIDT); F. 70°. — α-p-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazin, C₆H₅·N(CO·C₆H₄·NO₂)N : CH·CH₃, aus Äthylidenphenylhydrazin in Pyridin und p-Nitrobenzoylchlorid in Ä.; hellgelbe, an den Enden meist zugespitzte Prismen aus 75%ig. A. oder aus A. durch

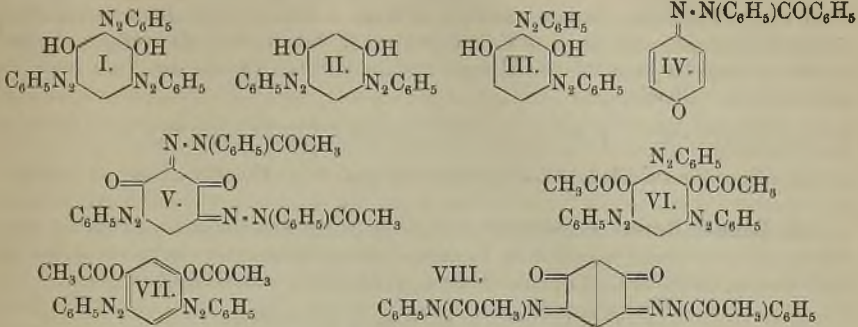
Ä.; F. 116—117°; ll. in Bzl.; zwl. in k. Äthyl- und Methylalkohol; fast unl. in Ä. — Durch Einw. von HCl auf die Lsg. in k. A. entsteht das Chlorhydrat des α -*p*-Nitrobenzoylphenylhydrazins; hellgelbe Nadeln; sintert bei ca. 183°; F. unter Zers. 195—196°; zwl. in W.; zll. in Äthyl- und Methylalkohol; unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., auch in der Wärme. Zur Vermeidung von Zers. muß das Lösungsmittel mit HCl gesättigt werden. — Freie Base, $C_6H_5 \cdot N(NH_2)CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, hellgelbe, glänzende Krystalle aus A. durch Ä.; F. 141—142°; zll. in A., Bzl.; wl. in Ä. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid α -*p*-Nitrobenzoyl- β -acetylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO \cdot CH_3)CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, hellgelbe Krystalle (aus 50%ig. A.); F. 184 bis 185°; ll. im A.; wl. in Ä. und Bzl.

α -*m*-Nitrobenzoyläthylidenphenylhydrazin, gelblichweiße Blättchen aus 50%ig. A.; F. 124—125°; zll. in A., Bzl.; wl. in Ä. — α -*m*-Nitrobenzoylphenylhydrazin, gelblichweiße, meist 6-kantige Tafeln aus 50%ig. A.; F. 123—124°; zll. in A., Bzl.; swl. in Ä. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}O_3N_3 \cdot HCl$, gelblichweiße, spitze Nadeln, aus HCl-haltigem A.; F. 176—177° unter Zers.; Löslichkeit wie bei der *p*-Nitroverb. — α -*p*-Chlorbenzoyläthylidenphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl)N : CH \cdot CH_3$, tritt in zwei Modifikationen auf; gelbe, derbe, rhombische Krystalle (stabil), bezw. farblose, meist fächer- oder drusenförmig zusammengelagerte Prismen (labil), aus Lg. oder PAe.; F. (beide einzeln und gemischt) 90—91°. Aus ca. 30%ig. A. oder aus PAe. (nach dem Kochen mit entwässerter Soda) scheidet sich erst die farblose Form aus, die dann in die gelbe übergeht (dimorph). Beide Modifikationen sind ll. in A., Ä., Bzl.; in PAe., Lg. in der Kälte wl., in der Wärme ll. — Ist bei der Darst. Feuchtigkeit zugegen, oder dauert die Rk. nicht lange genug, so entsteht *p*-Chlorbenzoesäureanhydrid, $(Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$, lange Prismen und Nadeln aus wss. Aceton; F. 193—194°. Wird durch h. alkoh. KOH in die S. übergeführt. — α -*p*-Chlorbenzoylphenylhydrazin, spitzwinklige Rhomben aus 50%ig. A.; F. 128 bis 129°. — Chlorhydrat, Nadeln aus HCl-haltigem A.; F. 192—193°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2223—30. 23/7. [13/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. u. Berlin. Chem. Abt. d. Inst. f. Infektionskrankh.) JOST.

W. R. Orndorff und B. J. Ray, *Einige Disazo- und Trisazoderivate des Resorcins*. Bei längerer Einw. kuppelt Resorecin in alkal. Lsg. mit 3 Molen Diazoniumsalz. Die Konstitution der entstehenden Trisazoverb. (I.) geht daraus hervor, daß diese auch sowohl aus dem *s*. Resorecin-4,6-disazobenzol (II.) wie aus dem Resorecin-2,6-disazobenzol (III.) gewonnen werden kann. Die Trisazoverbb. bilden Diacetylverb., welche in 2 Modifikationen, einer labilen, gelben u. einer stabilen, roten auftreten. Da das Chinonbenzoylphenylhydrazon (IV.) ein ganz ähnliches Verhalten zeigt (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1434; C. 1907. I. 1498), so kommt wahrscheinlich der Diacetylverb. die Konstitution eines Chinonphenylhydrazons (V.) an Stelle der Acetylresorecinformel (VI.) zu. Eine Umwandlung des N-Derivates in das O-Derivat (vgl. WILLSTÄTTER, VERAGUTH, l. c.) ließ sich nicht durchführen, da beim Schütteln mit K_2CO_3 in äth. Lsg. Verseifung der Acetylgruppe eintrat. — Die von WALLACH u. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2814) beobachteten sogenannten β -Disazoresorcine wurden als unreine Trisazoresorcine erkannt, die mit den von den Vff. dargestellten Verb. identisch sind.

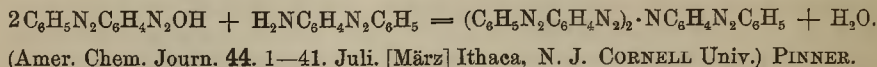
Experimentelles. *Resorecin-2,4,6-trisazobenzol*, $C_{24}H_{16}O_2N_6$. Darst. Man läßt ein Gemisch von Resorecin und 3 Mol. Benzoldiazoniumchlorid bei 0° in eine Lsg. von 5 Mol. NaOH eintropfen u. rührt dann noch 2 Tage. Braune, mono- oder trikline (A. C. GILL) Nadeln (aus Chlf.), F. 254° (unkorr.), l. in Bzl., Toluol, Chlf., Eg. und Essigester, swl. in Ä. u. A. Löslich (mit brauner Farbe) in alkoh. KOH, in konz. H_2SO_4 (tief blauviolett). Die Trisazoverb. bildet sich auch bei Einw. von 1 Mol. Diazoniumchlorid auf das 2,6- und das 2,4-Disazoresorecin. — *Diacetylresorecin-2,4,6-*

trisazobenzol, $C_{26}H_{22}O_4N_6$. Labile Form: gelbe Nadeln (bei rascher Krystallisation aus A. + Essigester), F. 201° (unkorr.). Bei langsamer Krystallisation aus Essigester oder beim Schütteln oder Kochen mit Ä., ebenso beim Impfen der Lsgg. in

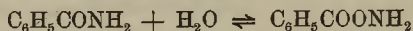


A., Essigester, Bzl. findet Umwandlung in die stabile Form statt, rote Pyramiden, F. 203° (unkorr.). Durch rasches Abkühlen der gesättigten alkoh. Lsg. entsteht wieder die gelbe Form. — *Diacetylresorcin-4,6-disazobenzol*, $C_{22}H_{18}O_4N_4$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 183° (unkorr.), l. in Essigester, Bzl., Toluol, Eg., Ä., Aceton. Ob der Verb. die Konstitution VII. oder VIII. zukommt, ließ sich nicht entscheiden: die Behandlung mit Phenylhydrazin in alkoh. oder essigsaurer Lsg. führte stets zur Verseifung der Acetylgruppen. — *Diacetylresorcin-2,6-diazobenzol*, $C_{22}H_{18}O_4N_4$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 137° (unkorr.). — *Resorcin-2,4,6-trisazo-p-toluol*, $C_{27}H_{24}O_2N_6$, rotbraune Nadeln (aus Bzl.), F. 259° (unkorr.), l. in Chlf., Bzl., Toluol, wl. in Essigester und Eg., unl. in A. Löst sich (braun) in alkoh. KOH und (rötlichviolett) in konz. H_2SO_4 . — *Diacetylresorcin-2,4,6-trisazo-p-toluol*, $C_{31}H_{28}O_4N_6$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 218°. Verwandeln sich weniger leicht in die rote Form (Prismen) als die Benzolverb. — *Diacetylresorcin-4,6-disazo-p-toluol*, $C_{24}H_{22}O_4N_4$, hellcitronengelbe Nadeln (aus A. + Essigester), F. 198,5° (unkorr.). — *Resorcin-2,4-disazo-p-toluol*, $C_{22}H_{18}O_2N_4$, beim Eintropfen einer Mischung von Resorcin und p-Toluoldiazoniumchlorid in Na-Acetat (0°) und zweitägigem Rühren. Rötliche Nadeln (aus Chlf.), F. 230,5° (unkorr.), l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in wss., kaustischen Alkalien. — Die Konstitution der Verb. als 2,4-Derivat ergibt sich aus der Darst. (vgl. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3114). — *Diacetyl-2,4-diazo-p-toluol*, $C_{25}H_{22}O_4N_4$, orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 150° (unkorr.). — *Resorcin-2,4,6-trisazo-o-toluol*, $C_{27}H_{24}O_2N_6$, rotbraune Prismen (aus Chlf. u. aus Bzl.), F. 226° (unkorr.), l. in Chlf., Bzl., Toluol, Xylol, Anilin, swl. in A. Löst sich in alkoh. KOH (rotbraun) und in konz. H_2SO_4 (rotviolett). — *Diacetylresorcin-2,4,6-trisazo-o-toluol*, $C_{31}H_{28}O_4N_6$, rotbraune Nadeln (aus A. und aus Essigester), F. 176° (unkorr.). — *Diacetylresorcin-4,6-disazo-o-toluol*, $C_{24}H_{22}O_4N_4$, gelbe Nadeln (aus Essigester u. aus A.), F. 178° (unkorr.). — *Resorcin-2,4-disazo-o-toluol*, $C_{22}H_{18}O_2N_4$, glänzend rote Nadeln (aus Chlf. und aus A.), F. 212° (unkorr.), l. in Chlf., Bzl., Xylol, wl. in A. Löst sich (rot) in alkoh. KOH und (rosa) in konz. H_2SO_4 . — *Diacetylresorcin-2,4-disazo-o-toluol*, $C_{24}H_{22}O_4N_4$, orangegelbe Nadeln (aus Essigester und aus A.), F. 130° (unkorr.). — *Resorcin-2,4,6-trisazo- α -naphthalin*, $C_{36}H_{24}O_2N_6$, prismatische Nadeln (aus Bzl.), F. 253° (unkorr.), l. in Chlf., Bzl., Toluol, Xylol, Anilin, wl. in Essigester, Aceton, Eg., unl. in Ä. und A. Löst sich (rotviolett) in konz. H_2SO_4 . — *Diacetylresorcin-2,4,6-trisazo- α -naphthalin*, $C_{40}H_{28}O_4N_6$, gelbe Prismen und Nadeln (aus A.), F. 228° (unkorr.). Beim Kochen mit Ä. wandeln sich die Krystalle in rote Tafeln um. — *Resorcin-2,4-disazo- α -naphthalin*, $C_{26}H_{18}O_2N_4$, hellbraune Nadeln (aus Chlf.

+ A. und aus Bzl.), F. 242° (unkorr.). — *Diacetylresorcin-2,4-disazo- α -naphthalin*, $C_{30}H_{22}O_4N_4$, gelbe Nadeln (aus A. und aus Chlf.), F. 142° (unkorr.). — *Bisazobenzol-p-diazoaminoazobenzol*, $C_{36}H_{27}N_{11}$ = $(C_6H_5N_2C_6H_4N_2)_2NC_6H_4N_2C_6H_5$, aus 3 Mol. p-Azobenzoldiazoniumchlorid u. Resorcin in alk. Lsg., bildet sich auch beim Versetzen einer alkoh. Lsg. von p-Aminoazobenzol (3 Mol.) u. Eg. (9 Mol.) mit 2 Mol. $NaNO_2$. Gelbe Blätter (aus 95%ig. A.), F. 184° (unkorr.), unl. in wss., kaustischem Alkali, l. sich (rotviolett) in alkoh. KOH und (rot) in H_2SO_4 . Die B. der Verb. vollzieht sich nach der Gleichung:



E. Emmet Reid, *Das Gleichgewicht zwischen Ammoniumbenzoat, Benzamid und Wasser*. Vf. hat durch 40—70-stdg. Erhitzen äquimolekularer Gemische von Benzamid und W. einerseits und Ammoniumbenzoat andererseits das Gleichgewicht:



ermittelt. Das freie NH_3 wurde durch Dest. mit MgO bestimmt, bei den Verss. mit Ammoniumbenzoat mußte, da das Salz nicht konstant zusammengesetzt erhalten werden konnte, auch das gesamte NH_3 durch Zers. des gebildeten Benzamids mit NaOH bestimmt werden. Die vom Benzamid ausgehenden Verss. ergaben, daß bei 200—220° das Gleichgewicht bei 25,17% Ammoniumsals erreicht wurde. Die Verss. mit Ammoniumbenzoat stehen mit den ersten in guter Übereinstimmung (24,4% Ammoniumsals). Amer. Chem. Journ. 44. 76—80. Juli. [28/4.] Baltimore, Md. JOHNS HOPKINS UNIV.) PINNER.

M. Nierenstein, *Über Tetrahydroellagsäure*. Vf. hat festgestellt, daß die *Tetrahydroellagsäure* von OSER und BÖKER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 18. 684) in der Hauptsache aus *Ellagsäure* besteht, und daß die *isomere Tetrahydroellagsäure* von OSER und KALMANN (Monatshefte f. Chemie 2. 50) mit dem *Pentaoxybiphenylmethylolid* identisch ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2016—17. 9/7. [27/6.] Bristol. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Albert Ernest Dunstan und Ferdinand Bernard Thole, *Die Existenz racemischer Verbindungen in Lösungen*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1815; C. 1909. I. 155) wurde gefunden, daß der *saurer Phthalsäure-d,l-sek-octylester* in Bzl. nicht als racemische Verb. existiert, da die d-, l- und d,l-Verb. dieselbe Viscosität-Konzentrationskurve haben. Dasselbe gilt für *Mandelsäure* in W. oder Pyridin, während in Amylacetat ein deutlicher Unterschied zwischen aktiven und d,l-Mandelsäuren zu erkennen ist. Ein weiterer Beweis für die Existenz der *d,l-Weinsäure* stützt sich auf die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Dissoziationsgleichgewicht der Traubensäure, indem gezeigt wird, daß bei Zusatz von d-Säure zur Lsg. der d,l-Säure die Dissoziation zurückgedrängt wird, die Viscosität also kleiner ist als in einer Lsg. der reinen d-Säure gleicher Konzentration. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1249—56. Juni. East Ham Technical College. Phys.-chem. Lab.) FRANZ.

J. Aloy und Ch. Rabaut, *Über die p-Oxyphenylaminoessigsäure*. Zur Darst. dieser S. benutzten Vf. die Methode von ZELINSKY und STADNIKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 473; C. 1906. II. 41), gingen aber, da sich der p-Oxybenzaldehyd für diese Rk. nicht eignete, vom Anisaldehyd aus und schüttelten 15 g desselben, gel. in 60 ccm Ä., mit 6 g fein pulverisiertem NH_4Cl , 7,5 g KCN und

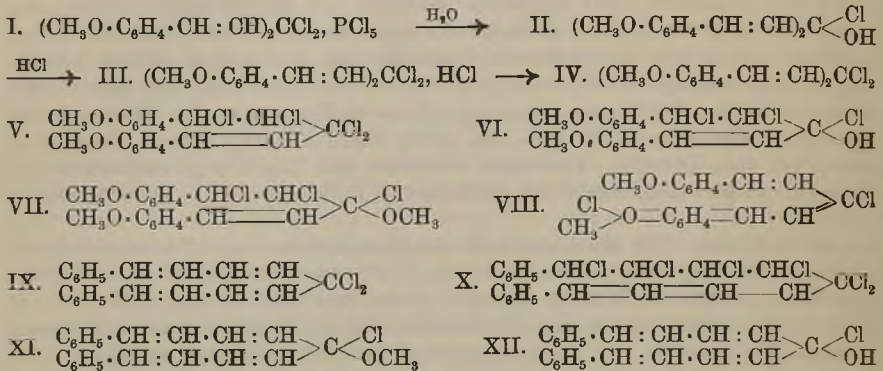
1 g W. 6 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temp. Das resultierende Nitril, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{NH}_2$, Krystalle, F. 65° , unl. in W., ll. in A., Chlf. und Bzl., ist unbeständig und entwickelt bereits bei gewöhnlicher Temp. HCN. Das Chlorhydrat bildet wasserfreie Prismen. Durch vierstündiges Erhitzen des Nitrils mit verd. HCl am Rückflußkühler erhält man die *p*-Methoxyphenylaminoessigsäure, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, weiße Prismen, sublimieren gegen 225° . Das Chlorhydrat ist in W. ll. und krystallisiert wasserfrei. Durch 6-stündiges Erhitzen der S. mit der 10-fachen Menge HJ, Kp. 127° , am Rückflußkühler wird dieselbe entmethyliert. *p*-Oxyphenylaminoessigsäure, $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, Prismen aus verd. A., l. in k. W. zu etwa $0,5\%$, leichter l. in sd. W., swl. in A., ll. in ammoniakalischem A., unl. in Ä., bildet ein in Nadeln krystallisierendes, in W. und A. l. Chlor-, Brom- und Jodhydrat. Das Cu-Salz ist mattblau und krystallinisch. Chlorwasser ruft in der Lsg. der S. einen in Ä. l., sehr unbeständigen, Brom einen reichlichen, in Chlf. l. Nd. vom F. 80° hervor, während Jod wirkungslos zu sein scheint. Kupferacetat erzeugt in der wss. Lsg. der S. eine blaue Färbung, später einen ebensolchen Nd., FeCl_3 eine rotviolette, MILLONS Reagens in der Hitze eine rote Färbung. Alkalihypochlorit ruft eine schön blaue Färbung hervor (Unterschied gegenüber dem Tyrosin). Tyrosinase verändert eine Lsg. der *p*-Oxyphenylaminoessigsäure nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 516—18. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Fritz Straus, *Über die Ketochloride des Dianisalacetons und Dicinnamalacetons.* (Sechste Mitteilung über Dibenzalacetone und Triphenylmethane.) (Gemeinschaftlich mit Georg Lutz und Werner Hüsey.) (Forts. von LIEBIGS Ann. 370. 315; C. 1910. I. 640.) Nach den Unterss. von BAEYER wird durch substituierende Methoxylgruppen die Basizität von Triphenylcarbinol und Dibenzalacetone gesteigert. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich eingehend mit der schon von STRAUS u. ECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3003; C. 1906. II. 1427) versuchten Darst. des *Dianisalacetoneketochlorids*, das das verbindende Mittelglied zwischen den beiden von BAEYER untersuchten Körperklassen bildet. Die schon damals erhaltene *Phosphorpentachloridkomplexverb.* konnte in CS_2 frei von Lösungsmitteln dargestellt werden. Das schon in der Kälte chlorierbare Dianisalacetone steht also hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit seines Carbonyls an der Spitze, was der großen Beständigkeit seiner Oxoniumsalze entspricht. Bei der Zers. mit W. liefert die *Pentachloriddoppelverb.* (I.) das *Chlorcarbinol* (II.), aus dem mit HCl das *Chlorid* regeneriert u. in Form eines grünen Hydrochlorids (III.) gefällt wird. Letzteres verliert bei $60\text{--}70^\circ$ HCl und liefert das farblose *Ketochlorid* (IV.) Das Ketochlorid setzt sich mit hydroxylhaltigen Agenzien leicht unter Austausch des einen Chloratoms um. Das mit W. entstehende *Chlorcarbinol* konnte nicht isoliert werden, wohl aber der mit Methylalkohol entstehende *Methyläther*, $(\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{Cl})\text{OCH}_3$, der durch HCl in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln leicht zum Keton verseift, in indifferenten Lösungsmitteln in das Ketochloridhydrochlorid zurückverwandelt wird. Ausgezeichnet ist das Ketochlorid durch die außerordentliche Fähigkeit zur B. blauer Komplexverbindungen.

Wenn man die Phosphorpentachloriddoppelverb. des Dianisalacetonechlorids in Bzl. kocht, entsteht eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_4$, die als *Dichloradditionsprod. des Ketochlorids* (V.) erwiesen werden konnte. Es liefert mit Silberoxyd und Methylalkohol ein *Chlorcarbinol* (VI.), bezw. dessen *Methyläther* (VII.), aus dem der vorher erwähnte, um 2 Chloratome ärmere Methyläther, sowie das ursprüngliche Ketochlorid (IV.) regeneriert werden können. Sowohl das Dichlorchlorcarbinol (VI.), als auch dessen Methyläther (VII.) werden in zwei isomeren Formen erhalten, die als cis-trans-Isomeren aufzufassen sind.

Die scheinbare Sonderstellung des durch Methoxyl substituierten Ketochlorids

hatte in diesem Falle die Existenz einer zweiten Salzreihe als möglich erscheinen lassen, die sich von einer chinoiden Oxoniumformel (VIII.) ableitet. Diese Formulierung konnte jetzt endgültig dadurch widerlegt werden, daß bei dem *Ketochlorid des Dicinnamalacetons* (IX.) gleichen Eigenschaften auch ohne substituierende Methoxygruppen nachgewiesen werden konnten. Dasselbe bildet mit PCl_5 eine analoge *Doppelverb.*, liefert mit überschüssigem PCl_5 ein *Tetrachloradditionsprod. des Ketochlorids*, in dem die eine Seitenkette abgesättigt wird, liefert gefärbte Komplexverb. und ein gefärbtes Hydrochlorid. Gefärbte Hydrochloride entstehen übrigens bei genügend tiefer Temp. aus allen festen Ketochloriden. Sämtliche Derivate des Dicinnamalacetons sind, wie das Kation selbst, stark lichtempfindlich, indem anscheinend Autoxydationsvorgänge stattfinden.



Über die gefärbten Lösungen substituierter Methylechloride. Die gefärbten Lsgg. der *Ketochloride*, auch mit vollständig neutralen Lösungsmitteln, enthalten die Ketochloride als gefärbte Komplexe mit Molekülen des Lösungsmittels. Ferner wurde bewiesen, daß, wo die Darst. der Komplexverb. außerhalb der Lsg. nicht möglich ist, es sich nur um graduelle Unterschiede in der Beständigkeit der Additionsprodd. handelt. Es ist also vollkommen willkürlich, in diesen gefärbten Lsgg. eine gefärbte Form des Ketochlorids selbst anzunehmen und die Unterschiede im Verhalten gegenüber den einzelnen Komplexbildnern auf eine verschiedene tautomerisierende Kraft derselben zurückzuführen. Vf. diskutiert die Theorien über das Auftreten gefärbter Verb. und kommt zu der Ansicht, daß die Komplexbildung Ursache der Färbung und zugleich Ursache der elektrolytischen Dissoziation im Sinne der von WERNER entwickelten Vorstellungen ist, u. daß die Farbe nicht durch die einfache Tatsache der Ionisierung bedingt ist, sowie daß es nicht nötig ist, im Sinne der BAEYERschen Carboniumtheorie verschiedene Bindungsart des Chloratoms anzunehmen. Nach der Ansicht des Vfs. ist das Auftreten von Farbe bei Komplexverb. eher mit der Farbvertiefung bei der B. merichinoider Verb. als mit der Färbung echter Chinone zusammenzuhängen.

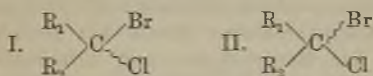
Experimentelles. I. Derivate des Dianisalacetons. (In Gemeinschaft mit Georg Lutz.) *Dianisalacetone*, $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CO}$. Aus 100 g Anisaldehyd, 21,2 g Aceton, 1 l A., 320 ccm W. und 140 ccm 10%ig. Natronlauge. Ist in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden intensiv gefärbt. Fast farblose Kristalle aus Essigester oder Bzl.-P.Ae. Färbt sich bei 126—127° gelb. F. 129°. HgCl_2 -Doppelverb. Tiefgelbe Nadelchen. — CaCl_2 -Doppelverb. Leuchtend gelbes Pulver. — POCl_3 -Doppelverb. Dunkelrotbraunes Öl. — *p,p*-Dimethoxydicinnamyl-dichlormethan (*Dianisalacetoneketochlorid*), $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$ (IV.). Das Hydrochlorid (s.

unten) entsteht, wenn man die Phosphorpentachloridverb. (s. unten) mit reinem Ä. und Eiswasser schüttelt und in die gereinigte und getrocknete Ä.-Lsg. HCl einleitet. Das Hydrochlorid wird durch Kochen mit trockenem PAe. zers. Weiße Blättchen aus $\text{CS}_2 + \text{PAe}$. F. 91—92°. Ll. in allen Lösungsmitteln, außer PAe. Stark lichtempfindlich und sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Liefert mit k. W. das nicht isolierbare Chlorearbinol II. u. beim Kochen mit Methylalkohol Dianisalaceton. — PCl_5 -Verb., $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{PCl}_5 (+ \text{C}_6\text{H}_6)$. Aus 10 g Dianisalaceton in 100 cem Chlf. und PCl_5 in Bzl. unter Eiskühlung, oder benzolfrei bei Verwendung von CS_2 an Stelle des Bzl. Grünes Krystallpulver. — Hydrochlorid, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$, HCl (III.). B. s. oben. Grüne, unbeständige Krystalle. — HgCl_2 -Verb., $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$, 4HgCl_2 . Violette Krystalle mit grüner Oberflächenfarbe aus Ä. — Thionylchloridverb., $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$, SOCl_2 . Grüner Nd. aus $\text{CS}_2 + \text{PAe}$. — Phosphoroxychloridverb. Grünes Öl. — Sulfat, $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH})_2\text{CClOSO}_3\text{H} + x\text{H}_2\text{SO}_4$ (?). Grün glänzende Blättchen. — SO_2 -Verb., $3\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$, 2SO_2 . Grüner, krystallinischer Nd. — Das Ketochlorid liefert auch mit Nitrilen gefärbte Additionsverb. — *Dichloradditionsprod. des Dianisalacetonketochlorids* (V.). Aus dem Ketochlorid in CCl_4 mit Chlor oder aus der Phosphorpentachloridverb. des Ketochlorids beim Kochen mit Bzl. Farblose Krystalle aus CS_2 . F. 108° unter Zers. Addiert kein weiteres Halogen. — *Methyläther des p,p-Dimethoxydicinnamenchlorcarbinols*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl} = (\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH})_2\text{C}(\text{Cl})\text{OCH}_3$. Aus dem Dianisalacetonketochlorid mit Methylalkohol oder aus dem Dichloradditionsprod. mit Methylalkohol und aktiviertem Aluminium. Weiße Nadeln oder Blättchen aus PAe. F. 87—88°. L. in H_2SO_4 u. in fl. SO_2 mit blauer Farbe. Liefert mit methylalkoh. HCl Dianisalaceton zurück, mit PCl_5 oder HCl die entsprechenden Derivate des Ketochlorids. — *Dichloradditionsprod. des p,p-Dimethoxydicinnamenchlorcarbinolmethyläthers*, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}_2$ (VII.). Aus dem Dichloradditionsprod. des Dianisalacetonketochlorids mit Methylalkohol und Bzl. Existiert in zwei Formen. Weiße Blättchen aus PAe. F. 99 bis 100°. Ll. in allen Lösungsmitteln, außer PAe. Farblose Nadeln. F. 80—81°. Liefert mit aktiviertem Aluminium den p,p-Dimethoxydicinnamenchlorcarbinolmethyläther. — *Dichloradditionsprod. des p,p-Dimethoxydicinnamenchlorcarbinols*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Cl}_2$ (VI.). Aus dem Dichloradditionsprod. des Dianisalacetonketochlorids mit reinem Ä. und Silberoxyd. Weiße Nadeln aus CS_2 . F. 121°.

II. Derivate des Dicinnamalacetons. (In Gemeinschaft mit **Werner Hüsey**.) *Dicinnamalaceton*, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH})_2\text{CO}$. Aus 180 g Zimtaldehyd, 39,6 g Aceton, 1800 cem A. und 180 cem 10%ig. Natronlauge beim Stehen im Dunkeln. Goldgelbe Nadeln aus Essigester, Bzl. oder A. F. 146°. Verändert sich rasch am Licht. — *Dicinnamalacetonketochlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ (IX.). Aus dem Keton u. PCl_5 in Lg. Farblose Krystalle. F. 114,5°. Ll. in allen Lösungsmitteln, außer PAe. Verändert sich am Licht. Liefert mit methylalkoh. HCl das Keton zurück. — *Tetrachloradditionsprod. des Dicinnamalacetonketochlorids*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_6$ (X.). Aus Dicinnamalaceton in Chlf. beim Kochen mit PCl_5 in Bzl., oder aus dem Ketochlorid in CCl_4 mit Chlor. Derbe, farblose Krystalle aus Bzl.-PAe. Zersetzt sich bei 172°. Rotorange l. in H_2SO_4 , beim Erwärmen grün. Liefert bei weiterer Chlorierung ein Gemenge von Hexachloriden. — *Hexabromid des Dicinnamalacetonketochlorids*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Br}_6$. Aus dem Ketochlorid in CS_2 und Brom. Farblose Prismen aus Bzl.-PAe. Zersetzt sich bei 219°. Gibt mit H_2SO_4 keine Färbung. — Das *Dicinnamalacetonketochlorid* liefert folgende Komplexverb.: HgCl_2 -Verb., $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, 2HgCl_2 . Grünschimmernder Nd. aus Ä. — PCl_5 -Verb., $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, $\text{PCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_6$. Aus dem Ketochlorid und PCl_5 in Bzl. Grünglitzernde Blättchen. — POCl_3 -Verb. Grünschillernde, unbeständige Blättchen. — SnCl_4 -Verb. Grünglänzender, dunkler Nd. in Bzl. — Das Ketochlorid löst sich in Acetylchlorid und Thionylchlorid grün, in SO_2 grünblau. — Sulfat. Grünschillernde Nadeln. — Nitrat. Grünschillernde, un-

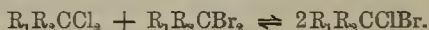
beständige Blättchen. — Hydrochlorid. Grünblau. Nur unter 0° beständig. — Methyläther des *Dicinnamalacetochlorcarbinols*, $C_{22}H_{21}OCl$ (XI). Aus dem Keto-chlorid mit Natriummethylat und Ä. Weiße Nadelchen oder Blättchen aus Methylalkohol. F. 120,5°. Grün l. in H_2SO_4 und in fl. SO_2 . Liefert beim Kochen mit methylalkoh. HCl *Dicinnamalaceton*. — *Dicinnamalacetochlorcarbinol*, $C_{21}H_{19}OCl$ (XII). Aus dem Keto-chlorid in Bzl. + Ä. beim Schütteln mit Bicarbonatlg. Weiße Nadeln aus CS_2 . F. 122°. Ll. in Ä. und Bzl., wl. in PAe. Zersetzt sich am Licht. Liefert mit Methylalkohol u. etwas Natriummethylat den vorstehenden Methyläther, mit HCl in CS_2 das Keto-chlorid und mit methylalkoh. HCl *Dicinnamalaceton* zurück. (LIEBIGS Ann. 374. 40—90. 21/6. [13 5.] Straßburg i/E. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Straus, *Über die Bindungsart der Halogenatome bei den Ketoalogeniden ungesättigter Ketone*. (Zweite Abhandlung.) (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 370. 315; C. 1910. I. 640.) (VII. Mitteilung über *Dibenzalacetone* und *Triphenylmethan*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Vf. hat früher (l. c.) aus dem Verhalten der Ketoalogenide mit ungleichartigen Halogenatomen (den Chlorobromiden) geschlossen, daß diese Verbindungen feste Lösungen valenzisomerer Formen vorstellen, in deren einer (I.) das Chlor-, in



deren anderer, der überwiegenden (II.) das Bromatom ionogen gebunden ist. Daraus mußte gefolgert werden, daß die aus dem Bromcarbinol einerseits u. aus dem Chlorcarbinol andererseits dargestellten Chlorobromide identisch sein müssen. Die experimentelle Prüfung dieser Vorstellung unternimmt Vf. jetzt an den Derivaten des *p,p*-*Dimethoxybenzalacetophenons*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Bei diesen Derivaten wurde die bisher nur von Triphenylmethylhaloiden bekannte B. intensiv gefärbter Perbromide u. Perjodide beobachtet, wodurch der Parallelismus im Verhalten beider Körperklassen eine neue Stütze erhält. Die beiden Chloratome des Keto-chlorids konnten beim Behandeln mit Brom nacheinander gegen Brom ausgetauscht werden. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Chlorobromide waren in der Tat identisch. Die Reaktionsfähigkeit dieses Chlorobromids wich in quantitativer Hinsicht von der der früher untersuchten Chlorobromide ab; sie stellt also eine konstitutive Konstante dar. Das Verhältnis der Reaktionsfähigkeit der beiden Halogenatome zueinander steht im Zusammenhang mit der Beständigkeit der Chlorcarbinole u. ihrer Methyläther. Diese Verb. zerfallen um so leichter, je mehr beide Halogenatome sich gleichartig verhalten.

Es zeigte sich ferner, daß Ketodichlorid und -dibromid in Lsg. nicht unverändert nebeneinander bestehen bleiben, sondern es bildet sich durch Austausch Chlorobromid. Ebenso zerfällt das Chlorobromid in Lsg. zum kleinen Teil in molekulare Mengen Dichlorid und Dibromid, und sämtliche drei Ketoalogenide sind in Lösung durch ein Gleichgewicht verknüpft:



Beim Eindampfen solcher im Gleichgewicht befindlicher Lsgg. resultiert das Chlorobromid, das in festem Zustand wahrscheinlich eine einheitliche Verb. darstellt. Die Geschwindigkeit, mit der sich in Lsg. das Gleichgewicht zwischen den drei Ketoalogeniden einstellt, ist wahrscheinlich ebenfalls eine konstitutive Konstante.

I. Über das Keto-chlorid des *p,p*-*Dimethoxybenzalacetophenons*. (Mitbearbeitet von J. B. Krier.) Das zugrunde liegende Keton zeigt gegenüber dem Benzalacetophenon eine gesteigerte Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe.

Es addiert an die Äthylenbindung leicht zwei Atome Brom, von denen eines überraschend leicht gegen Methoxyl austauschbar ist. Das Ketochlorid verhält sich dem des Dianisalacetons sehr ähnlich, zeigt aber eine geringere Reaktionsfähigkeit des einen Halogenatoms. Es zeigt außerordentlich große Fähigkeit zur B. von Komplexverbb. Mit Jod liefert es ein Perjodid, mit Brom das Perbromid des Chlorobromids und das des Dibromids, mit Chlor ein Additionsprod. an die Äthylenbindung. Die früher ausgesprochene Behauptung, daß die Derivate des Benzalacetophenons kein Halogen addieren, muß also wesentlich eingeschränkt werden.

Experimentelles. *Acetylanisol (p-Methoxyacetophenon)*. Darst. Aus Anisol in CS_2 mit je zwei Mol. Acetylchlorid und AlCl_3 , F. 36° , Kp. $250-270^\circ$, Kp.₁₄ 155 bis 170° . — *p,p-Dimethoxybenzalacetophenon*, $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Aus 50 g Acetylanisol u. 44 g Anisaldehyd in 100 ccm A. mit 30 ccm 5% ig. Äthylatlg. beim Kochen. Gelbe Prismen aus A., F. $101-102^\circ$. Rotgelb l. in H_2SO_4 . — HgCl_2 -Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3, \text{HgCl}_2$. Goldgelbe Nadeln, F. 150° unter Rotfärbung, swl. in Ä., zll. in w. Bzl. — *Dibromid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Weiße Krystalle, F. 140° unter Zers. Liefert beim Kochen mit Methylalkohol eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. $108-109^\circ$. Kirschtrot l. in H_2SO_4 . — *p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldichlormethan (p,p-Dimethoxybenzalacetophenonketochlorid)*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Aus dem Keton und PCl_5 in Bzl. entsteht zunächst die PCl_5 -Doppelverb., die mit Eiswasser zers. wird. Farblose Prismen aus $\text{CS}_2 + \text{PAe.}$, F. 78° , ll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. — HgCl_2 -Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2, 4\text{HgCl}_2$. Braunviolette Nadelchen aus Ä. — PCl_5 -Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2, \text{PCl}_5 (+ \text{C}_6\text{H}_6)$. Benzolhaltige, stahlblaue Krystalle aus Bzl. oder lösungsmittelfreie, grüngelbe Blättchen aus CS_2 . — $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2, \text{HCl}$. Blaue Nadeln aus $\text{CS}_2 + \text{PAe.}$ Zers. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Perjodid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2, \text{J}_4$. Dunkler, krystallinischer Nd. aus CS_2 , F. $81-83^\circ$. — Sulfat. Rotviolett-blauviolett dichroitisch. Nur in Lsg. erhältlich. — Nitrat. Stahlblaue Nadeln. Auch mit Thionylchlorid, Phosphoroxchlorid, SO_2 u. Nitrilen entstehen gefärbte Komplexverbb. — *Dichloradditionsprod. des Ketochlorids*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ (?). Aus dem Ketochlorid in CCl_4 und Chlor. Farbloses Öl, das in einer Kältemischung erstarrt. Entsteht anscheinend auch aus dem zugrunde liegenden Keton mit überschüssigem PCl_5 . — *Perbromid des p,p-Dimethoxybenzalacetophenonchlorobromids*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{ClBr}_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CClBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3, \text{Br}_2$. Aus den Ketochlorid in CS_2 mit Brom. Mattgrüner Nd. [Auch das *p,p-Dichlorphenylcinnamenyldichlormethan* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1804; C. **1909**. II. 130) liefert in CCl_4 ein *Dichloradditionsprod.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_6 = \text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$. Weiße Nadeln auch Methylalkohol, F. 101° , ll. in allen Lösungsmitteln außer A. Gibt mit H_2SO_4 keine Farbkr. Es liefert bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium in Methylalkohol anscheinend *p,p-Dichlorphenylbenzylacetylen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2 = \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$. Farblose Blätter aus Methylalkohol, F. $80-80,5^\circ$. H_2SO_4 gibt blaurote Färbung.] — *p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldichlorcarbinol*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{Cl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Aus dem Ketochlorid in Bzl. + Ä. beim Schütteln mit W. Weiße Nadeln aus Bzl. + PAe., F. $75-76^\circ$, ll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. Wenig haltbar. Violett l. in H_2SO_4 . Liefert mit HCl wieder das Ketochlorid und mit PCl_5 dessen Doppelverb. Das Acetat des Chlorcarbinols entsteht aus dem Ketochlorid mit Eg., wird aber sofort weiter in das Keton zers. — *Methyläther des p,p-Dimethoxyphenylcinnamenyldichlorcarbinols*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{Cl})(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Aus dem Ketochlorid in Ä. mit Methylalkohol. Weiße Blättchen aus Ä. + Methylalkohol, F. $44-45^\circ$. Unbeständig; violett l. in H_2SO_4 und in fl. SO_2 .

II. Über das Ketodibromid des p,p-Dimethoxybenzalacetophenons.

Die Ketodibromide ungesättigter Ketone können nicht mit PBr_5 erhalten werden da hierbei immer Bromadditionsprod. des Ketons entstehen, wohl aber mit PBr_3 . Der Verlauf der Rk. konnte jedoch nicht aufgeklärt werden; dieselbe gelingt auch nur bei Ketonen mit besonders reaktionsfähiger Ketogruppe. Die Ketodibromide werden hierbei zunächst als HgBr_2 -Verb. isoliert und über das Bromcarbinol regeneriert. Die Ketobromide bilden zahlreiche gefärbte Komplexverb. Auch in ihren Umsetzungen mit W., Methylalkohol und Eg. gleichen sie den Ketchloriden.

Experimentelles. *p,p*-Dimethoxyphenylcinnamethylbromcarbinol, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{Br})(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Aus Dimethoxybenzalacetophenon in Bzl. wird durch Kochen mit 2 Mol. PBr_3 zunächst das Dibromid dargestellt, als HgBr_2 -Verb. gefällt und mit Ä. und wss. KBr -Lsg. zers. Weiße Nadeln aus Bzl. + PAe. Färbt sich am Licht rasch violett, F. $83-84^\circ$. Wenig haltbar. Rotviolett l. in H_2SO_4 oder fl. SO_2 . — *p,p*-Dimethoxyphenylcinnamethylbrommethan (*p,p*-Dimethoxybenzalacetophenonketobromid), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Aus vorstehendem Bromcarbinol mit HBr . Citronengelbe Prismen aus CS_2 + PAe., F. 64° , ll. in allen Lösungsmitteln außer PAe. — HgBr_2 -Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{HgBr}_2$. Violette Nadelchen aus Ä. — SnBr_4 -Verb. Violette, goldglänzende Öl. — Perbromid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2 \cdot \text{Br}_2$. Mattgrüner, kristallinischer Nd. in CS_2 , F. $128-130^\circ$. Dasselbe Perbromid, nicht eine PBr_5 -Doppelverb. entsteht auch mit PBr_5 . — Perjodid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2\text{J}_4$. Grüner, kristallinischer Nd. in CS_2 , F. $104-106^\circ$. — Sulfat. Grüne, metallglänzende Nadelchen. — Hydrobromid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2 \cdot \text{HBr}$. Stahlblauglänzende Nadelchen aus CS_2 + PAe., F. $90-95^\circ$. — Nitrat. Stahlblaue Nadeln. — SO_2 -Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2 \cdot \text{SO}_2$. Blaugrüne, goldglänzende Krystalle. Das Ketobromid gibt auch mit Thionylchlorid eine Fällung und mit PBr_3 , Nitrilen und Dimethylsulfat gefärbte Lsgg. Das Ketobromid liefert mit W. oder Silberoxyd das vorher beschriebene Bromcarbinol, mit Ä. und Methylalkohol den Methyläther des *p,p*-Dimethoxyphenylcinnamethylbromcarbinols, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Br} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{Br})(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Farblose Blättchen, F. $39,5-40,5^\circ$. Violett l. in H_2SO_4 . Zersetzlich. [Auch Dianisalacetone liefert in Bzl. mit PBr_3 ein Ketobromid, das als HgBr_2 -Verb. gefällt und mit Methylalkohol den Methyläther des *p,p*-Dimethoxydicinnamethylbromcarbinols, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br} = (\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH})_2\text{CBr}(\text{OCH}_3)$, liefert, weiße Blättchen, F. $102-103^\circ$. Mit PBr_3 in Ä. liefert Dianisalacetone nur ein Hydrobromid, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3 \cdot \text{HBr}$. Rotvioletter Nd., F. $162-164^\circ$ unter Zers. Dibenzalacetone liefert mit PBr_5 in CS_2 nur das Dibromadditionsprod. des Ketons, bzw. das Hydrobromid des Dibromadditionsprod. Mit PBr_3 entsteht das Dibromadditionsprod. des Dibenzalacetoneketobromids, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Br}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Rötliche Prismen aus Chlf , F. 170° unter Zers.]

III. Über das Chlorobromid des *p,p*-Dimethoxybenzalacetophenons. (Mitbearbeitet von Georg Lutz u. Jean B. Krier.) Das Chlorobromid wurde aus dem Bromcarbinol mit HCl und aus dem Chlorcarbinol mit HBr dargestellt. Es nimmt in bezug auf den F. und auf die B. von Komplexverb. im allgemeinen eine Mittelstellung zwischen Ketchlorid und Ketobromid ein. Die Arbeit enthält ferner die analytischen Belege für die Umsetzung des Chlorobromids mit W. und Methylalkohol u. für die schon in der Einleitung besprochene B. des Chlorobromids aus molekularen Mengen Ketchlorid und Ketobromid.

Experimentelles. *p,p*-Dimethoxybenzalacetophenonchlorobromid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{ClBr} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CBrCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$. Aus dem Dimethoxybenzalacetophenonbromcarbinol in Bzl. mit HCl oder analog aus dem Chlorcarbinol mit HBr oder aus molekularen Mengen Ketchlorid und Ketobromid. Citronengelbe Prismen, F. 71° unter Grünfärbung. — HgBr_2 -Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{ClBr} \cdot 2\text{HgBr}_2$. Rotviolette Nadelchen aus Ä. — Perbromid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{ClBr} \cdot \text{Br}_2$; F. 122° unter Zers. — Perjodid. Grüner, kristallinischer Nd. aus CS_2 , F. $102-104^\circ$ unter Zers. — Hydro-

bromid, $C_{17}H_{16}O_2ClBr$, HBr (?). Stahlblaue Nadeln. — SO_2 -Verb. Grüne, metallglänzende Krystalle. Das Chlorobromid löst sich in H_2SO_4 violett. Der quantitative Verlauf der Rk. mit W. und mit Methylalkohol muß im Original nachgesehen werden. Bei beiden Rk. tritt ein Mol. Halogenwasserstoff aus, u. zwar entsteht hauptsächlich Chlorcarbinol, bezw. dessen Methyläther neben ca. 18% Bromcarbinol, bezw. dessen Methyläther. Aus dem Ketobromid entsteht mit $AgCl$ ein Gemisch, das ca. 14% Ketochlorid und 32% Chlorobromid enthält. Ein vollständiger Austausch von Br gegen das Cl des $AgCl$ findet weder bei dem Ketobromid, noch bei dem Chlorobromid statt. Schließlich wurde das in der Einleitung schon besprochene Gleichgewicht zwischen Chlorobromid einerseits und Ketochlorid und Ketobromid andererseits quantitativ bestimmt. (LIEBIGS Ann. 374. 121—98. 28. 6. [13. 5.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

W. Müller, *Terpene und Riechstoffe*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete vom Januar 1909 bis März 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 337—52. 15. 7.) BLOCH.

H. Duval, *Untersuchungen über die Benzidinumlagerung*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 770; 1906. I. 936; 1909. II. 1451.) Nachzutragen ist folgendes. I. Untersuchungen in der Diphenylreihe. Das *o,o*-Azodiphenyl läßt sich entgegen der Ansicht von TAÜBER in alkal. Lsg. durch Zinkstaub zu *o,o*-Hydrazodiphenyl reduzieren. Man erhitzt zu diesem Zweck 1 g *o,o*-Azoxy- oder *o,o*-Azodiphenyl in Ggw. von 5 g A. und 5 g W. mit 3 g 30%ig. Kalilauge und 3 g Zinkstaub auf dem Wasserbade. — II. Untersuchungen in der Diphenylmethanreihe. *o,o*-Dinitro-*p,p*-diaminodiphenylmethan, F. 205—206° (MAQUENNEScher Block), dargestellt nach dem Verf. von SCHNITZPAHN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 65. 315; C. 1902. I. 1351) mit folgenden Änderungen. Man trägt allmählich 50 g *p,p*-Diaminodiphenylmethan in 500 g 60—80° h. H_2SO_4 und nach erfolgter Abkühlung der Lsg. auf 0° in diese im Laufe von 2—3 Stdn. ein Gemisch aus 51 g KNO_3 und 200 g H_2SO_4 ein, gießt nach halbstündigem Rühren auf Eis und übersättigt mit NH_3 . Ausbeute 90%. *Diacetylderivat*, gelbe Krystalle aus A., F. 229°, l. in A. und Eg., unl. in Ä., Bzl., Chlf. Liefert bei der Reduktion mittels $SnCl_2$ und HCl in alkoh. Lsg. *o,o*-Diamino-*p,p*-diacetyldiaminodiphenylmethan, $C_{17}H_{20}O_2N_4$, weiße Nadeln aus A., F. 244°, l. in A. und Pyridin, wl. in W., kaum l. in Ä. — *o,o*-Diamino-*p,p*-tetramethyldiaminodiphenylmethan, durch Reduktion des *o,o*-Azo-*p,p*-tetramethyldiaminodiphenylmethans mittels $SnCl_2$ und HCl , F. 142°, identisch mit der von PINNOW u. A. beschriebenen Verb. Führt man die Reduktion in alkal.-alkoh. Lsg. mit Hilfe von Zinkstaub aus und gießt die resultierende Hydrazolsg. in konz. HCl , so erhält man neben zurückgebildetem *o,o*-Azo-*p,p*-tetramethyldiaminodiphenylmethan das *p,p*-Tetramethyldiaminoacridin von BIEBERGER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 54. 241; C. 96. II. 1111), F. 180—181°.

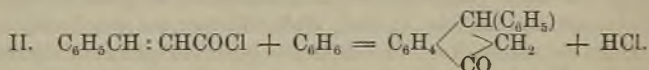
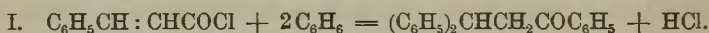
o,o-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_8N_2$, durch Verseifen des Äthylesters, fast weiße Nadeln aus Eg., F. 296°, l. in Eg., A. und vor allem in Aceton, unl. in Ä. und Bzl., geben mit überschüssigem Alkali eine violette Lsg. — Der *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäureäthylester liefert bei der Reduktion mittels $SnCl_2$ und HCl in alkoh. Lsg. ausschließlich *o,o*-Diaminodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäureäthylester, F. 150°, bei der Reduktion mittels Zinkstaub in Ggw. von verd. A. und NH_4Cl nach BAMBERGER dagegen ein Gemisch dieser Diaminosäure mit größeren Mengen von *o,o*-Azoxydiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_5N_2$, hellgelbe Krystalle, l. in konz. H_2SO_4 , Pyridin und Alkalien, unl. in A., Bzl., Eg. *o,o*-Azoxydiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_5N_2$, hellgelbe Nadeln aus pyridinhaltigem A., F. 224°, l. in Aceton, Eg., Pyridin, wl. in A., Ä. und Bzl.

o,o-Hydrazodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäureäthylester, $C_{19}H_{20}O_4N_2$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 165°, ll. in Chlf. und Eg., l. in A. und Bzl., unl. in Lg.

III. Untersuchungen in der Diphenyläthanreihe. Das *o,o*-Dinitrodiphenyläthan wurde nach dem Verf. von BUSCH und WEISS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2705; C. 1900. II. 958) durch Zers. des Bisnitrobenzylhydrazins mittels HgO dargestellt. Zur Darst. des *Bis-o-nitrobenzylhydrazins* löst man 150 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 800 cem A., trägt in die 15–20° k. Lsg. 50 g Hydrazinhydrat, Kp. 117–120°, ein, läßt eine Woche unter häufigem Umrühren bei 10–12° stehen, saugt den Nd. ab, wäscht ihn mit A. und Ä. und behandelt ihn 2–3 mal mit kleinen Mengen W. zur Entfernung des mitausgefällten Hydrazinchlorhydrats. Ausbeute an Bisnitrobenzylhydrazin 25%. Zur Überführung des letzteren in *o,o*-Dinitrodiphenyläthan, F. 122°, löst man 30 g Bisnitrobenzylhydrazin in 125 cem Chlf., setzt einen Rückflußkühler auf und trägt nach und nach 50 g gelbes HgO ein; Ausbeute 53,4%. — *o,o*-Hydrazodiphenyläthan, $C_{14}H_{14}N_2$, durch Reduktion der Azoverb. mittels Zinkstaub in Ggw. von Barytwasser, gelblichweiße Krystalle aus A., F. 151°, l. in A., Ä., Bzl. Konz. HCl reagiert auf die Hydrazoverb. unter B. einer kleinen Menge von farblosen, N-haltigen, schwach basischen Krystallen vom F. 230° neben unveränderter Hydrazoverb. und deren Oxydationsprod. *o,o*-Azodiphenyläthan wird durch $SnCl_2$ und HCl zum *o,o*-Diaminodiphenyläthan, F. 68°, reduziert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 485–88. 5/6. 527–38. 20/6. 677–83. 5/7. 727–32. 20/7.)

DÜSTERBEHN.

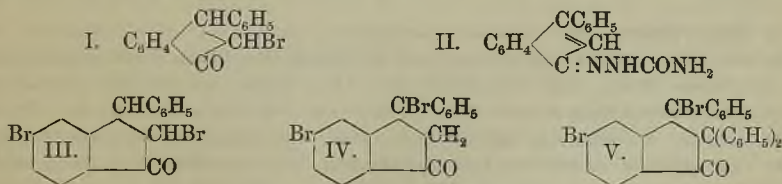
E. P. Kohler, G. L. Heritage und M. C. Burnley, *Die Friedel-Craftssche Reaktion mit Chloriden ungesättigter Säuren*. STOCKHAUSEN u. GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3536) haben durch Einw. von Chloriden ungesättigter SS. auf Phenoläther die erwarteten ungesättigten Ketone erhalten, dagegen nicht bei Anwendung von Benzolkohlenwasserstoffen. Wie Vf. gefunden haben, geht im letzteren Falle die Rk. unter B. eines Gemisches von zwei gesättigten Ketonen vor sich:



Die Rk. (I.) ist analog der zwischen Crotonylchlorid und Bzl. eintretenden (vgl. Amer. Chem. Journ. 42. 375; C. 1910. I. 434). Rk. (II.) stellt eine neue Indensynthese dar. Der Unterschied zwischen der Art der Einw. auf KW-stoffe und Phenoläther beruht wohl nur zum kleineren Teile auf der größeren Reaktionsfähigkeit der letzteren; wie STOCKHAUSEN u. GATTERMANN (l. c.) annehmen, hauptsächlich aber darauf, daß die Additionsprodd. der Alkoxyketone swl. sind und sich ausscheiden. Ebenso kann man z. B. bei der Einw. von Crotonylchlorid auf Bzl., die in konz. Lsg. in der Kälte zum ungesättigten Keton führt, durch Arbeiten bei höherer Temp. und in größerer Verdünnung bewirken, daß die $AlCl_3$ -Additionsprodd. in Lsg. bleiben, und nun gesättigtes Keton entsteht. Daß bei den Phenoläthern auch bei höheren Temp. der sekundäre Ringschluß zum Indenderivat und die Anlagerung eines Benzolkerns an die Doppelbindung ausbleibt, ist auf den den Ringschluß hindernden Einfluß der Alkoxygruppe, bezw. auf die große Beständigkeit der Doppelverb. der Alkoxyketone mit $AlCl_3$ zurückzuführen. — Das von COLLET (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 306) beschriebene Einwirkungsprod. von α,β -Dibromhydrocinnamylchlorid auf Bzl. ist nicht das *Benzalacetophenondibromid*, sondern, da bei seiner Oxydation α -Benzoylbenzoesäure entsteht, als Hydrindenderivat aufzufassen. Die Verb. entsteht nur in schlechter Ausbeute, da auch bei

niedriger Temp. das Säurechlorid selbst vom AlCl_3 angegriffen wird, dagegen erhält man aus aliphatischen Dibromsäurechloriden die Dibromketone in sehr guten Ausbeuten.

Experimenteller Teil. Bei Einw. von *Cinnamylchlorid* auf Bzl. entstehen unter ganz verschiedenen Bedingungen stets nebeneinander *3-Keto-1-phenyl-2,3-dihydroinden*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ (farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 78° , identisch mit dem Prod. der Einw. von AlCl_3 auf β,β -Diphenylpropionylchlorid), β,β -Diphenylpropio-phenon, F. 96° , und β,β -Chlorphenylpropio-phenon. Die Summe der beiden ersten Verb. betrug stets 93—95%, ihre relative Menge schwankte aber auch unter möglichst identischen Bedingungen sehr stark. — *Benzal-p-bromacetophenon*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{OBr}$ = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCC}_6\text{H}_4\text{Br}$, aus Cinnamylchlorid und p-Brombenzol in höchstens 25% Ausbeute, hellgelbe Platten, F. $100\text{--}101^\circ$, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Lg. Gibt bei der Oxydation p-Brombenzoesäure. — Daneben entsteht in einer Ausbeute von 30—35% *6-Brom-3-keto-1-phenyl-2,3-dihydroinden*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OBr}$, Prismen (aus A. oder Ä.), Platten (aus Lg.), F. $60\text{--}67^\circ$, ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Verss. mit Anisol und Phenol bestätigten die Resultate von STOCKHAUSEN und GATTERMANN (l. c.). — *Benzal-p-phenoxyacetophenon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$. Aus Cinnamylchlorid und Diphenyloxyd mit AlCl_3 , hellgelbe Platten, F. 85° ; ll. in Ä. und Aceton, zl. in A., wl. in Lg. — β,β -Diphenyl-p-phenoxypropio-phenon, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{COCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$, aus Phenylmagnesiumbromid und Benzalphenoxyacetophenon, Nadeln (aus A.), F. 103° . Gibt mit Br ein Gemisch eines Mono- und eines Dibromprod. — α -Brom- β,β -diphenyl-p-phenoxypropio-phenon, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$ = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHBrCOCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$, Nadeln (aus Chlf. + A.), F. $163\text{--}165^\circ$, verliert durch Kochen mit KOH alles Br. — *Dibromid*, $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2$ = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CHBrCOCC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (das aromatisch gebundene Br steht wahrscheinlich in der p-Stellung der Phenoxygruppe), Nadeln (aus Chlf.), F. $211\text{--}212^\circ$. Verliert durch KOH nur einen Teil des Br. — Bei Einw. von AlCl_3 auf *Phenyldibrompropionylchlorid* entstehen *p-Bromzimtsäure*, α -Bromzimtsäure, *Zimtsäure* und eine S. von der Zus. und den chemischen Eigenschaften einer α -Brom- β,β -phenylchlorpropionsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{ClBr}$, Prismen (aus Bzl.), F. 172° , gibt mit alkoh. K-Acetat α -Bromzimtsäure, mit h. W. α -Brom- β -phenylmilchsäure, bei der Oxydation Benzoesäure. Ist verschieden von der bekannten α -Brom- β,β -phenylchlorpropionsäure. — Bei Einw. von AlCl_3 auf *Phenyldibrompropionylchlorid* und Bzl. bildet sich *2-Brom-3-keto-1-phenyl-2,3-dihydroinden*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OBr}$ = (I), hellgelbe Nadeln (aus absol. A.), F. $89\text{--}90^\circ$ [ist identisch mit dem von COLLET (l. c.) erhaltenen sogen. Phenyldibrompropio-phenon], wird durch KMnO_4 in Aceton zu o-Benzoylbenzoesäure oxydiert. Durch Einw. von salzsauerm Semicarbazid und K-Acetat entsteht unter Abspaltung von HBr das *1-Phenylinden-3-semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (II), gelbe Nadeln (aus A. und Aceton), F. 212° unter Zers. —



2,6-Dibrom-3-keto-1-phenyl-2,3-dihydroinden, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$, aus Phenyldibrompropionylchlorid und Brombenzol. Farblose Nadeln (aus A. und Chlf.), F. $143\text{--}144^\circ$, wl. in A. und Ä., ll. in Aceton. Durch Oxydation entsteht p-Brom-o-benzoylbenzoesäure. — Eine isomere Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$, entsteht bei derselben Rk., farblose Prismen, F. 86° , ll. in Ä. und Aceton, zl. in A., gibt bei der Oxydation gleichfalls p-Brom-

o-benzoylbenzoesäure. Die Verschiedenheit kann entweder eine sterische sein, da zwei verschiedene asymmetrische C-Atome vorhanden sind (III.), oder auf Strukturisomerie (IV.) beruhen. Da aber in Analogie zum Triphenylderivat (V.) das Br in Stellung 1 äußerst labil sein müßte, so ist Formel IV. recht unwahrscheinlich, und da außerdem das höher schm. Prod. leicht in das niedriger schm. übergeht, liegt wahrscheinlich Stereoisomerie vor. (Amer. Chem. Journ. **44**. 60—76. Juli. BRYN MAWR College. Chem. Lab.) PINNER.

A. G. G. Leonard, *Die Absorptionsspektren des 1,4-Dihydronaphthalins und des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalins*. Die Absorptionskurven des 1,4-Dihydro- und des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalins sind untereinander sehr ähnlich und entsprechen der Absorption des o-Xylols (HARTLEY, Journ. Chem. Soc. London **47**. 685), von der sie sich nur dadurch unterscheiden, daß das Absorptionsband schon bei viel geringerer Konzentration erscheint, was durch die cyclische Verknüpfung der Seitenketten zu erklären ist. Das breite Naphthalinband erscheint bei derselben Konzentration wie das der Hydride. Demnach steht das optische Verhalten dieser Hydride im Einklang mit ihrer chemischen Natur. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1246—49. Juni. Dublin. Royal College of Science. Chem. Lab.) FRANZ.

Rupert Staebble, *Die Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe*. Überblick über das Gebiet der Anthracenküpenfarben und ihrer Zwischenprodd. mit besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur. Zum Schluß sind die wichtigsten Gruppen übersichtlich zusammengestellt. (Chem.-Ztg. **34**. 731—33. 12/7.; 757—59. 16/7.; 766 bis 767. 19/7.; 774—76. 21/7.; 782—84. 23/7.) HÖHN.

L. Rosenthaler, *Durch Enzyme bewirkte asymmetrische Synthesen. III. Mitteilung*. (Vgl. Biochem. Ztschr. **17**. 257; C. **1909**. I. 1994.) Derjenige Bestandteil des *Emulsins*, der Amygdalin in Benzaldehyd, Blausäure und Glucose spaltet (δ -Emulsin), ist nicht identisch mit demjenigen, der die asymmetrische Spaltung der Nitrilsynthese (δ -Emulsion) herbeiführt. Die weiteren Verss., die zum Zwecke angestellt wurden, um die Unterschiede der beiden Emulsinbestandteile genauer festzustellen, u. ihre Trennung zu ermöglichen, ergaben nun folgendes. Durch längeres Erhitzen auf Temp. von 40—45° wird das δ -Emulsin zuerst inaktiviert; ein Teil des δ -Emulsins bleibt erhalten. Durch geeignete Behandlung mit SS. und nachfolgende Neutralisation mit Alkali wird ebenfalls das δ -Emulsin unter Erhaltung eines Teiles des δ -Emulsins inaktiviert. Die bei Fällung mit CuSO_4 , bei Ganzsättigung mit MgSO_4 , bei Halbsättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erhaltenen Filtrate enthalten nur δ -Emulsin. (Biochem. Ztschr. **26**. 1—6. 14/6. [12/4.] Straßburg i. E. Pharmaz. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Rosenthaler, *Zur Spaltung racemischer Cyanhydrine durch Emulsin*. Vf. hat bereits früher darauf hingewiesen, daß der Zerfall des d-Benzaldehydcyanhydrins eine spezifische Wrkg. des δ -Emulsins ist. Dies wurde von neuem dadurch bewiesen, daß r-Benzaldehydcyanhydrin mit der nur δ -Emulsin enthaltenden Fl. behandelt wurde, die man bei Halbsättigung einer Emulsinlsg. mit Ammoniumsulfat erhält. Es entstand so l-Benzaldehydcyanhydrin, das in d-Mandelsäure überführt werden konnte. (Biochem. Ztschr. **26**. 7—8. 14/6. [12/4.] Straßburg i. E. Pharm. Inst. d. Univ.) RONA.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Blutfarbstoffs*. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 370; C. **1910**. I. 932). Nachzutragen ist folgendes. *Dehydrochloridhäm*in erleidet beim Aufbewahren eine Veränderung, durch welche

eine glatte Anlagerung von HCl unter Rückbildung von Hämin verhindert wird. Die B. von *Hämin* aus Dehydrochloridhämin erfolgt bereits bei der Einw. von HCl; *Hämatin* zeigt keine analoge Umsetzung. Bei der Umscheidung des Hämins nach SCHALFEJEW bleibt stets ein Teil des Farbstoffs in Lsg., dieser enthält durch Alkalien nicht abtrennbares Cl und weniger Fe als *Hämatin*. *Hämin* löst sich in Anilin und p-Toluidin infolge von Salzbildung, ist aber in o-Toluidin unl. — Bei der Darst. von *Hämatoporphyrin* ist eine Oxydation in saurer Lsg. zu vermeiden, daher sind H_2SO_4 und HCl nicht geeignet. Das durch SS. abgespaltene Fe findet sich primär als Ferrisalz vor, im *Hämin* und *Hämatin* ist das Fe also dreiwertig. *Hämin* ist gegen SS. beständiger als *Hämatin* u. Dehydrochloridhämin; dies zeigt sich besonders bei der Einw. von HCl u. Oxalsäure; H_2SO_4 spaltet aus dem *Hämin* HCl ab und entzieht ihm dann das Eisen ebenso vollständig wie dem *Hämatin*. Essigsäure wirkt auf *Hämatin* sehr schwach ein. — *Hämin* und *Hämatin* sind in sauren Carbonaten u. zweifachsauren Phosphaten unl. Bei der Zers. mit neutralem Carbonat wird CO_2 nicht frei, es entsteht saures Carbonat. — Alkalische Lsgg. von *Hämatin* können dialysiert werden, ohne daß Farbstoff austritt. — Das Dinatriumsalz des *Hämamins* gibt bei längerer Dialyse ein Mol. NaOH ab. — Beim Stehen der Lsg. von Alkalisalzen des *Hämamins* tritt Polymerisation ein; der Farbstoff befindet sich dann in kolloidaler Lsg. — Eine durch Zers. von *Hämatinbarium* mittels H_2SO_4 + A. erhaltene Lsg. von *Hämatin* gibt mit HCl bei 50–72° ein in verd. Alkalien l. Prod., bei ca. 80° ein zum Teil verestertes, d. h. alkaliunl. „*Hämin*“. — Der Vers., auf analogem Wege mittels HBr das Bromhämin darzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. — Der Vf. berichtet einige Angaben, die MARCHLEWSKI in seiner Monographie über das Chlorophyll und den Blutfarbstoff (Braunschweig 1909) bezüglich des Bromhämins u. Dehydrochloridhämins gemacht hat. — Die sauren Eigenschaften des Hämins und *Hämamins* sind wahrscheinlich auf das Vorhandensein zweier Carboxyle zurückzuführen. — Die B. des Dehydrochloridhämins aus *Hämin* beruht auf einer Abspaltung von HCl zwischen einem Carboxyl und der Gruppe $>FeCl$, daher schließt sich das Dehydrochloridhämin in seinen Eigenschaften mehr dem *Hämatin* als dem *Hämin* an. — Die Anlagerung von CO erfolgt im Molekül des Hämochromogens an das Eisen; das gleiche ist der Fall bei der Anlagerung von O, CO und Stickoxyd im Molekül des Hämoglobins. (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 165–249. 30/5. [23/4.] Stuttgart. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

SCHMIDT.

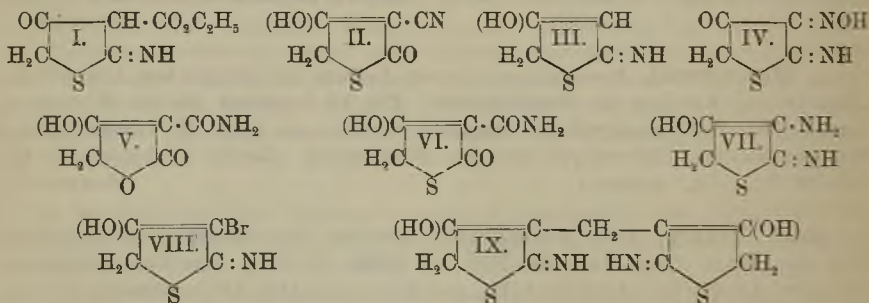
L. Marchlewski, *Bemerkungen zu einer Fußnote der Küsterschen Abhandlung: „Beiträge zur Kenntnis des Blutfarbstoffs“*. Der Vf. bespricht die von KÜSTER (s. vorstehendes Ref.) angegriffenen Angaben in der von dem Vf. veröffentlichten Monographie über Chlorophylle und den Blutfarbstoff. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 195–96. 7/7. [4/6.] Krakau.)

SCHMIDT.

Erich Benary, *Über schwefelhaltige Derivate des Chloracetylcyanessigesters*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2399; C. 1908. II. 857.) Aus Chloracetylcyanessigester, $ClCH_2CO \cdot CH(CN)CO_2C_2H_5$, und Kaliumsulfhydrat entstehen wie bei der Chloressigsäure zwei Verb. Die eine mit überschüssiger KSH-Lsg. direkt auskristallisierende Verb. hat die Zus. des Mercaptans $HS \cdot CH_2CO \cdot CH(CN)CO_2C_2H_5$, die andere Verb., die in der alkal. Mutterlauge von der ersten Verb. gelöst bleibt, ist aus KSH mit 2 Mol. des Esters entstanden und ist *Thiobisacetylcyanessigester*, $S[CH_2CO \cdot CH(CN)CO_2C_2H_5]_2$; die Säurenatur wird bei ihm durch die Anhäufung negativer Radikale an einem C-Atom hervorgerufen. Die erste Verb. ist aber nicht das Mercaptan selbst, sondern nach ihren nicht sauren und schwach basischen Eigenschaften muß man annehmen, daß der Mercaptanrest mit der Cyangruppe

(wie bei Nitrilen allgemein) unter Ringschluß in Rk. getreten ist, u. daß die Verb. den *4-Keto-2-iminotetrahydrothiophen-3-carbonsäureester* (I.) vorstellt. Der Körper gibt keine FeCl_3 -Rk. mehr, liegt also in der Ketoform vor. Er liefert mit Acetylchlorid eine Diacetylverb., derart, daß ein Acetyl das zur Estergruppe α -ständige H-Atom unter B. eines C- oder O-Derivats ersetzt, während das zweite Acetyl an den N der Iminogruppe oder an den S unter Aufspaltung des Ringes zum Mercaptan geht. Mit NaOH wird der Ester zum Mercaptan aufgespalten; die Mercaptangruppe tritt mit der Estergruppe in Rk. unter Schließung eines neuen Ringes und B. einer Enolsäure $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$, des *3-Cyan-2,4-diketotetrahydrothiophens* (II.), eines Nitrils, welches sich leicht in ein Amid überführen läßt. Im Nitril ist der Ring recht beständig; durch sd. Barytsg. wird er nicht gesprengt, sondern es geht in eine bimolekulare Form über. Mit Acetylchlorid liefert es eine Diacetylverb., aus welcher es schon durch k. Alkalien regeneriert wird. Wahrscheinlich ist das eine Acetyl am O der Hydroxylgruppe, das andere greift die Methylengruppe an; denkbar wäre auch eine Umlagerung des Nitrils bei der Acetylierung des hydrierten in ein echtes Thiophenderivat. Infolge seiner Methylengruppe liefert das Nitril eine Benzalverb.

Mit rauchender HCl läßt sich beim Iminothioester (I.) die Ketonspaltung durchführen; es entsteht *4-Keto-2-iminotetrahydrothiophen* (III.). Diese Verb. verhält sich ähnlich wie die Tetronsäure, so in bezug auf die Beweglichkeit des H-Atoms der Methingruppe, reagiert aber nicht sauer; sie zeigt amphoteren Charakter, löst sich in verd. Alkali und bildet ein durch Soda zerlegbares HCl-Salz. Das NH ist fest gebunden, läßt sich nicht gegen O austauschen. Sie gibt mit HNO_2 eine violette Färbung, herrührend von einer Isonitrosoverb. (IV.), welche sich leicht zum Amin (VII.) reduzieren läßt. Das reaktive H-Atom der Iminothioverb. ist leicht durch Br ersetzbar (vgl. VIII.). Mit 1 Mol. Formaldehyd vereinigen sich wie bei der Tetronsäure 2 Mol. (vgl. IX.). — Der Iminothioester (I.) entsteht aus der Rhodanverb. $\text{NCS}\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (*α -Cyan- γ -rhodanacetessigester*) mit konz. HCl, aber nicht in günstigerer Ausbeute als nach dem obigen Verf., auch aus dem Thiobisacetylcyanessigester, durch Eintragen desselben in konz. H_2SO_4 ; dieser zerfällt hierbei vermutlich primär hydrolytisch in Mercaptan u. Glykol, letzteres geht unter Ringschluß und Alkoholverlust in die α -Cyanotetronsäure über, welche sofort unter Aufnahme von H_2O in die α -Carbamidotetronsäure (V.) verwandelt wird.



Experimentelles. Vgl. auch den theoretischen Teil. *4-Keto-2-iminotetrahydrothiophen-3-carbonsäureäthylester*, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{SN}$ (I.); glänzende Blättchen (aus der 15%ig. KSH-Lsg.) oder silberglänzende, flache Nadeln (aus A.); bräunt sich gegen 200° u. schm. völlig unter Zers. bei $219-220^\circ$; l. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl. u. Chlf.; l. in starker HCl, wird durch W. wieder ausgefällt; l. in verd. NaOH (als Mercaptan?), fällt nach dem Lösen bei sofortigem Ansäuern unverändert aus; gibt mit sd. Acetylchlorid die *Diacetylverb.*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS}$; harte Lamellen (aus Ä.); F. 108

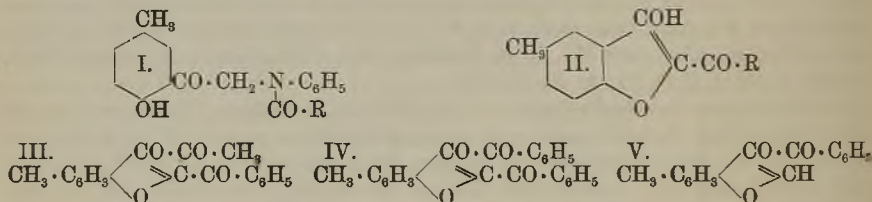
bis 109°; l. in Bzl. und Chlf., mäßig l. in Ä. und A. — *Thiobisacetylcyanessigsäure-äthylester*, $C_{14}H_{16}O_4N_2S$; entsteht als einziges Reaktionsprod., wenn man H_2S in die alkal. Lsg. des Chloracetylcyanessigesters einleitet; glänzende Blättchen (aus A.); F. 98—99°; l. in A., Ä. u. Bzl.; ll. in Sodalsg.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rot; gibt in Eg. mit Kupferacetat einen grünen Nd. — *α-Carbamidotetrone Säure*, $C_5H_5O_4N$ (V.); kleine Nadeln (aus wenig h. W.); F. 182—183° unter Zers.; ll. in h. W., swl. in Ä., A. und Bzl.; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rot; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. in der Wärme. — *3-Cyan-2,4-diketotetrahydrothiophen*, $C_6H_5O_2NS$ (II.); fast weiße Krystalle (aus W.) mit 1 Mol. H_2O , welches im Exsiccator abgegeben wird; schm. bei 181—182° unter Zers.; sll. in A., zll. in W., wl. in Ä. und Bzl.; die Lsgg. färben sich mit $FeCl_3$ rot; gibt beim Kochen mit $NaOH$ eine widrig riechende, ll., ölige S. — *Ag·C_6H_5O_2NS*; Nadeln. — *Bis-3-Cyan-2,4-diketotetrahydrothiophen*, $C_{10}H_5O_4N_2S_2$; weiße Nadelchen (aus Methylalkohol); bräunt sich bei 180° und schm. völlig bei 198° unter Zers.; zeigt geringere Löslichkeit in W. und A. als die monomolekulare Verb.; reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Wärme; die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rot. — *Ba(C_{10}H_5O_4N_2S_2)_2*; spröde, glasartige M. — *Diacetylverb. des 3-Cyan-2,4-diketotetrahydrothiophens*, $C_9H_7O_4NS$; entsteht beim Kochen mit der zwanzigfachen Menge Acetylchlorid; farblose Nadeln (aus A.); F. 63—64°; ll. außer in PAe., unl. in W. u. Sodalsg.; spaltet mit $NaOH$ allmählich die Acetylgruppen ab. — *5-Benzal-3-cyan-2,4-diketotetrahydrothiophen*, $C_{12}H_7O_3NS$; aus 3-Cyan-2,4-diketotetrahydrothiophen, überschüssigem Na-Äthylat u. Benzaldehyd; hellgelbe Nadelchen (aus Methylalkohol); bräunen sich bei 200° und schm. bei 220° unter Zers.; l. in PAe. etc., unl. in Wasser, ll. in Soda; wird in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — *Na·C_{12}H_5O_3NS*; farbloses Krystallpulver. — *3-Carbamido-2,4-diketotetrahydrothiophen*, $C_6H_5O_3NS$ (VI.); aus 3-Cyan-2,4-diketotetrahydrothiophen und konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad; Krystalle (aus absol. A.); F. 177—178° unter Zers.; l. in A. und Eg., wl. in Bzl., Ä., Chlf. und W., ll. in Sodalsg.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ blutrot. — *K·C_6H_4O_2NS*; in A. wl. Nd.

4-Keto-2-iminotetrahydrothiophen, C_4H_5ONS (III.); farblose Nadelchen (aus sd. W.); bräunt sich bei 190°, zers. sich unter Verkohlung gegen 215°; l. in A. u. k. W., swl. in Ä., Bzl., Essigester und Aceton; die Lsgg. werden mit $FeCl_3$ rot; l. in verd. $NaOH$ und HCl ; spaltet beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ oder $NaOH NH_3$ ab und liefert eine in W. ll., S-haltige, ölige S., die keine $FeCl_3$ -Rk. mehr gibt. — HCl -Salz; krystallinische M.; gibt mit $NaNO_2$ *4-Keto-3-isonitroso-2-iminotetrahydrothiophen*, $C_4H_4O_2N_2S$ (IV.); violette, unbeständige, wl. Nadelchen; verpufft gegen 175° unter Verkohlung; l. in h. W. unter Zers.; l. in Soda mit weinroter Farbe; wird durch $NaOH$ zerstört; gibt in verd. Essigsäure mit Zinkstaub *4-Keto-3-amino-2-iminotetrahydrothiophen*, $C_4H_5ON_2S$ (VII.); blätterige Krystallmasse; bräunt sich bei 140°, auch an der Luft, ist bei 174—175° zers.; ll. in W., wl. in A. und Ä.; reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte; gibt mit $FeCl_3$ blutrote Färbung. — *Benzalverb.*, $C_{11}H_{10}ON_2S$; harte, schief abgeschnittene Krystalle (aus Holzgeist); zers. sich bei 181° unter Verkohlung; wl. in A. und Ä., unl. in W.; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine olivengrüne Farbe. — Die bei der Reduktion der Isonitrosoverb. erhaltene Lsg. gibt mit $NaNO_2$ eine in W. wl. zweibasische Säure $C_4H_5O_2N_3S$ (?), die allmählich über 200° verkohlt u. ll. ist in A. Ihr Zn-Salz und Pb-Salz, $Pb·C_4H_5O_2N_3S + 2H_2O$, sind braun. — *4-Keto-3-brom-2-iminotetrahydrothiophen*, C_4H_4ONBrS (VIII.); aus 4-Keto-2-iminotetrahydrothiophen in Chlf. und Br; aus dem HBr -Salz entsteht mit Sodalsg. die freie Verb.; verzweigte, bräunliche Nadelchen (aus Methylalkohol + Ä.); zers. sich bei 157°; ll. in A. und Eg., wl. in Chlf., Ä. und Bzl.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rot. — *Methylenbis-4-keto-2-iminotetrahydrothiophen*, $C_6H_{10}O_2N_2S_2$ (IX.); farblose, weiche Nadeln (aus A.);

färben sich gegen 260° dunkel und verkohlen gegen 275°; wl. außer in Eg., unl. in k. W. und Soda, wl. in HCl; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ rot.

α -Cyan- γ -rhodanacetessigsäureäthylester, C₈H₉O₃N₂S; aus Chloracetylcyanessigester und wss. KSCN; weiche, an der Luft veränderliche Nadeln (aus Ä.); F. 82 bis 84°; ll. in A., Bzl. u. Chlf. u. wl. in W.; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ rot; ll. in Soda; gibt mit k. konz. H₂SO₄ α -Cyan- γ -carbaminthioacetessigester, C₈H₉O₄N₂S = H₂N·OC·S·CH₂C(OH):C(N)(CO₂C₂H₅); weiche Nadeln (aus A.); F. 155—156°; l. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Soda; die alkoh. Lsg. wird durch FeCl₃ rot; geht mit rauchender HCl wie die Rhodanverb. in den 4-Keto-2-iminotetrahydrothiophen-3-carbonsäureester über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1943—56. 9/7. [13/6.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

K. Auwers, Über *C*- und *O*-Acyllderivate der Cumaranone oder 2-Oxycumaron. (Mitbearbeitet von **K. Müller** u. **R. Apitz**.) Wie Vf. früher (LIEBIGS Ann. 364. 151. 168; C. 1909. I. 918) gezeigt hat, entstehen bei der Einw. organischer Basen auf die Ester des *o*-Chloraceto-*p*-kresols unter Wanderung der Säurereste Verbh. vom Typus I. Wurden jedoch hierbei Soda oder Pottasche zugesetzt, so wirkte lediglich das Alkalicarbonat auf die Ester ein, u. es entstanden unter Austritt von 1 Mol. HCl stickstofffreie Körper, die zuerst für Chromonole u. Flavonole gehalten wurden. Diese Ansicht erwies sich dadurch als unrichtig, daß der aus dem Benzoesäureester des *o*-Chloraceto-*p*-kresols entstehende Körper nicht mit dem 2-Methylflavonol (AUWERS, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4240; C. 1909. I. 184) identisch war. Danach mußten in den Körpern Ketoderivate des 4-Methylcumaranons vorliegen, für die sich die Formel II. als richtig erweisen ließ, so daß die Körper als 1-Acyl- oder C-Acyl-2-oxycumaron zu bezeichnen sind.



Experimentelles. *o*-Chloraceto-*p*-kresol wird am bequemsten nach dem Verf. von FRIES und FINCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4276; C. 1909. I. 377) dargestellt. — Acetyl- u. Benzoylverb. sind schon früher (l. c.) beschrieben worden. — Anisoylverb., C₁₇H₁₅O₄Cl. Durch Erhitzen mit Anisoylchlorid auf 170°. Prismen aus Bzl. + Lg. F. 121,5°; ll. in Chlf., wl. in k. A. — 4-Methyl-1-benzoyl-2-oxycumaron, C₁₆H₁₂O₃ (II, R = C₆H₅). Aus Benzoyl-*o*-chloraceto-*p*-kresol beim Kochen mit trockenem Bzl. u. K₂CO₃. Schwachgelbe Nadeln aus A., die sich beim Stehen in vierseitige Platten umwandeln. Würfel aus Lg. F. 112°; sll. in Chlf., zwl. in k. A. Bildet ein wl., gelbes Natriumsalz. H₂SO₄ färbt orangegelb und löst gelb, mit grüner Fluorescenz. Reagiert nicht mit Ketonreagenzien. Liefert mit Alkali u. H₂O₂ Benzoesäure u. *p*-Homosalicylsäure. — Acetylverb., C₁₃H₁₄O₄ (III). Farblose Nadeln aus PAe. F. 81—82°; sll. in den meisten Lösungsmitteln. — Benzoylverb., C₂₃H₁₆O₄ (IV). Farblose Prismen aus Eg. F. 137°; ll. in Chlf., wl. in A. — 4-Methyl-1-anisoyl-2-oxycumaron, C₁₇H₁₄O₄ (II, R = C₆H₄OCH₃). Aus Anisoyl-*o*-chloraceto-*p*-kresol beim Kochen mit Bzl. und K₂CO₃. Schwefelgelbe Nadeln aus Eg. F. 145,5°; ll. in Chlf., wl. in k. A. Na-Salz, intensiv gelb, wl. in W. H₂SO₄ färbt orangefarben und löst gelb mit grüner Fluorescenz. — 4-Methyl-1-acetyl-2-oxycumaron, C₁₁H₁₀O₃ (II, R = CH₃). Aus Acetyl-*o*-chloraceto-*p*-kresol beim Kochen

mit Bzl. und K_2CO_3 . Nadeln aus Lg. + PAe. F. 86—87°; sll. in Chlf., ll. in A. H_2SO_4 färbt und löst orangegeb. Die Lsg. fluoresciert grün. $FeCl_3$ färbt konz., alkoh. Lsg. schmutzig violett, verd. dunkelgrün. Liefert mit Alkali und H_2O_2 p-Homosalicylsäure. — *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4$. Weiße Nadeln aus Lg., ll. in den meisten Lösungsmitteln. F. 128—129°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$. Weiße Nadeln aus viel A.; wl. in den meisten Lösungsmitteln. Erweicht bei 195° unter Gelbfärbung. F. 202° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A. F. 128°; ll. in Bzl., zll. in A., wl. in Lg. Liefert bei längerem Kochen mit A. eine Verb. von höherem F., vielleicht ein Pyrazolderivat. — *O-Benzoyl-2-oxo-4-methylcumaron*, $C_{16}H_{12}O_3$ (V.). Aus 4-Methylcumaron nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol. F. 64—65°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2192—2202. 23/7. [11/7.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

A. Étard und **A. Vila**, *Die Analyse der Protoplasmasubstanzen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1323; C. 1909. I. 386. 862.) Die Prodd. der Hydrolyse lassen sich in bestimmte Gruppen trennen. Die erste Gruppe umfaßt die Aminosäuren, welche aus der wss., entmineralisierten und konz. Fl. durch Krystallisation oder auf dem Wege über die Kupferverb. leicht isoliert werden können. Hierauf folgt die in der l. c. beschriebenen Weise mit Hilfe von Bariummethylat erhaltliche Fraktion, welche unter anderem die Hauptmenge der Diaminosäuren enthält. Ein Teil der in der Mutterlauge verbliebenen basischen Stoffe läßt sich durch methylalkoh. H_2SO_4 fällen; man filtriert die abgeschiedenen Sulfate ab und neutralisiert das Filtrat wieder durch Bariummethylat. Diese Fl. versetzt man mit einer methylalkoh. Lsg. von Ferrocyanwasserstoffsäure, wodurch eine vierte Fraktion erzielt wird. Man bereitet sich dieses Reagens stets frisch durch Einw. von verd. HCl auf eine äquimolekulare Menge von Ferrocyankalium, fällen der Fl. mit überschüssigem Ä., Absaugen der abgeschiedenen Verb. $H_4FeCy_6 \cdot 2C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, Auswaschen mit Ä. und Auflösen in 99%ig. Holzgeist. Der durch dieses Reagens erzeugte Nd. ist in einem Überschuß des Fällungsmittels teilweise l.; man trocknet ihn rasch über H_2SO_4 . Den Nd. zers. man in Ggw. von W. durch Ferrisulfat, filtriert und behandelt das Filtrat mit $Ba(OH)_2$. — Die Mutterlauge der Ferrocyanwasserstoffällung wird vom A. befreit, der Rückstand in W. gel., die Lsg. entmineralisiert und konz.; sie liefert durch Krystallisation einfache oder kondensierte Aminosäuren, die, weil sie noch nicht freigemacht waren, zu Beginn der Fraktionierung nicht erhalten werden konnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1709 bis 1711. [20/6.*])
DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

F. Czapek, *Über Fällungsreaktionen in lebenden Pflanzenzellen und einige Anwendungen derselben*. In den Zellen, in denen sich intravitale Ndd. ohne Störung des Lebens des Protoplasmas hervorrufen lassen, muß man die Ggw. einer sehr konz. Lsg. einer leicht oxydablen Substanz annehmen, die in W., A., Aceton ll., in Chlf. wl. ist, eine blauviolette Fe-Rk. gibt u. mit $K_2Cr_2O_7$ rötlichen Nd., mit Cu-Salzen, $HgCl_2$ u. anderen Schwermetallen Fällungen erzeugt. Bei der B. der intravitale Ndd., für die Coffein besonders geeignet ist, kommt den gerbstoffartigen Stoffen die Hauptrolle zu. Der *Gerbstoff* von Echeveria, an der die Erscheinung vorwiegend studiert wurde, ist mit Chlorogensäure (s. GORTER, LIEBIG'S Ann. 358. 327; C. 1908. I. 867) wahrscheinlich nicht identisch. Verd. Formalinlsgg. scheiden ihn in Form eines in W. völlig unl. Nd. vom Aussehen der Coffeinfällung aus.

Analoge Fällungen, wie mit Coffein, das von konz. Lsgg. bis zur Verdünnung von 1 Mol. zu 6400 l fällt, werden durch wss. Lsgg. von Antipyrin, Pyridin, Chinolin, Phenylhydrazin, Chinin, Kodein und anderen Pflanzenalkaloiden erhalten. Anilin fällt nicht. Hydroxylionen sind an den Fällungen nicht beteiligt. Sehr wahrscheinlich entsteht mit Coffein eine leicht dissoziierende Verb. des fällbaren Stoffes, die, wie schon OVERTON annimmt, in Berührung mit W. hydrolytisch in freies, durch die lebende Plasmahaut leicht entweichendes Coffein, und in das fällbare, gerbstoffhaltige Zellsaftkolloid gespalten wird. Den mitgerissenen anderen Zellbestandteilen (Protein, Kohlenhydraten oder Lecithin) wird in der Erklärung der Fällungserscheinungen keine besondere Bedeutung einzuräumen sein.

Die freien aliphatischen Amine geben dichte Ausfällungen, die Chlorhydrate dagegen nicht. Während KOH u. NaOH nicht fällend wirken, erzeugen *Ammoniak*-lsgg. unter $\frac{1}{50}$ -n. eine dichte, feintropfige oder moosartige Fällung, die binnen 24 Stdn. schwarzbraun u. grobkörniger wird. Die Rk. ist weit empfindlicher, als die NESSLERSche Probe, da die Gerbstofffällung bei *Echeveria* und *Spirogyra* noch bis zu einer Verdünnung von 1 Mol. zu 15000 l W. sicher erhalten wird. Die Ammoniumsalze geben keine Fällung, wohl aber bei Zusatz von etwas NH_3 , etwa bis zur Stärke von $\frac{1}{500}$ -n. bis $\frac{1}{1000}$ -n. Durch die Veränderung der Fällungsgrenze für NH_3 läßt sich zeigen, daß in einer Lsg. von NH_3 in NH_4 -Salzen die Ammoniakionenkonzentration geringer sein muß als ohne Ggw. des NH_4 -Salzes. Auch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ geben Fällungen, ihre Neutralsalze sind unwirksam, selbst Acetate fallen nicht. Al-Salze wirken nur dann, wenn sie, wie das Acetat, stark hydrolytisch gespalten sind. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 147—59. 23/6. [23/5.] Prag. Pflanzenphys. Inst. d. Dtsch. Univ.) MACH.

F. Czapek, *Versuche über Exosmose aus Pflanzenzellen*. Die intravitale Fällungen mit Coffein in Myelinform (s. vorsteh. Ref.) treten nicht ein, wenn die Plasmahaut durch geeignete Behandlung für Gerbstoff durchlässig gemacht wird. Das wird erzielt durch 24-stdg. Chloroformierung, Behandlung mit A., A., Aceton, SS. etc. Die Säurewrkg. erreicht übereinstimmend bei einer Verdünnung von 1 Mol. auf 6400 l ihren kritischen Punkt. Nach KAHLBERG und TRUE erlischt das Wurzelwachstum bei derselben molekularen Konzentration. Das Ausbleiben der Fällungen beruht sicher auf Exosmose und Verdünnung des Zellinhaltes nach Störung der normalen Semipermeabilität der Plasmahaut.

Nach den eingehenden Studien des Vfs. besteht eine konstante Beziehung zwischen der *Oberflächenspannungsgröße* und der physiologischen Wrkg. der Lsgg. Gerbstoff-Exosmose wird von den in W. l. Alkoholen, Alkohol-Fettsäureestern, Ketonen nur dann erzeugt, wenn die Oberflächenspannung nicht mehr als 68—69% der des W. (bei 15—19°) beträgt. Hiermit im Einklang steht die Erfahrung, daß die Giftwrkg. der Alkohole mit dem Mol.-Gew. steigt. Bei anderen Objekten (Alkoholgärungspilze) ist anzunehmen, daß die Oberflächenspannungsgrenze bedeutend höher liegt.

Eine Best. der Oberflächenspannung der Plasmahaut mit der angegebenen Methode ist jedoch nicht möglich, da diese ein zu kompliziertes, heterogenes kolloidales System ist. Die Passierbarkeit der Zellinhaltsstoffe durch die Plasmahaut nach Erniedrigung der Oberflächenspannung in der umgebenden Fl. kann an Änderungen in den berührenden Oberflächen von Plasmahautkolloiden u. dgl. liegen.

Zur Best. der Oberflächentension von Fll. bedient sich Vf. eines *Capillarmanometers*, das später beschrieben werden soll. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 159—69. 23/6. [23/5.] Prag. Pflanzenphys. Inst. d. Dtsch. Univ.) MACH.

E. Schulze und G. Trier, *Über die in den Pflanzen vorkommenden Betaine*. *Betain, Stachydrin und Trigonellin* sind nach der Ansicht der Vff. wahrscheinlich Nebenprodd. des Stoffwechsels, die an den physiologischen Vorgängen sich nicht mehr beteiligen. Als Muttersubstanz für das Stachydrin wird Prolin, für Betain Cholin oder Glykokoll in Betracht gezogen. Zur *Darst. der Betaine* wird das früher (SCHULZE, Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 155; C. **1909**. II. 13) beschriebene Verf. empfohlen. Die *Trennung des Cholinchlorids vom Betain- und Trigonellinchlorid* erreicht man durch k. absol. A., in dem fast nur Cholinchlorid l. ist. Die *Trennung des Stachydrins vom Cholin* kann beim Vorwiegen des ersteren in gleicher Weise erfolgen. Sonst empfiehlt sich das Verf. von STANEK (Ztschr. f. physiol. Ch. **48**. 334; C. **1906**. II. 631), nach dem Cholin in alkal. Lsg. mit KJ_3 fällt, während Stachydrin erst in angesäuerter Lsg. eine Fällung gibt. Zur *Identifizierung der Betaine* empfiehlt sich für das Stachydrin und für Trigonellin das Chloraurat, für Betain das Pikrat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 46—58. 20/6. [15/5.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) GUGGENHEIM.

E. Schulze und G. Trier, *Über das Stachydrin und über einige neben ihm in den Stachysknollen und in den Orangenblättern enthaltenen Basen*. Die Arbeit ergänzt eine frühere (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4654; C. **1910**. I. 283) Mitteilung durch ausführlichere Angaben über die Charakterisierung u. Darst. von Stachydrin. Bezüglich der Darst. vgl. SCHULZE (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 155; C. **1909**. II. 13) u. obensteh. Ref. Aus 95 kg frischen Stachysknollen wurden 42—43 g Stachydrinchlorid erhalten. Für die Trockensubstanz der Knollen berechnet sich 0,18% Stachydrin. Daneben wurden Arginin, Cholin, Trigonellin (0,002% der Trockensubstanz) und Alloxurbasen isoliert. 100 Tle. trockene Orangeblätter lieferten 0,19 Tle. Stachydrin.

Stachydrin, $C_7H_{13}NO_2 \cdot H_2O$, dargestellt aus dem Chlorid mit Ag_2O . Farblose, durchsichtige, zerfließliche Krystalle. Sll. in W. u. A., in h. Chlf. wl., in k. Chlf. und in Ä. unl. Es reagiert neutral, schmeckt unangenehm süßlich. F. 235° unter Umlagerung in den isomeren Hygrinsäuremethylester. — $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$. Große, durchsichtige Prismen, ll. in W., l. in 12,7 Tln. absol. A. bei $17-18^\circ$. F. unter Zers. 235° . — $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Vierendeelige Blättchen vom rhombischen Habitus. In k. W. wl., in h. zl. F. ca. 225° . — $(C_7H_{13}NO_2, HCl)_2, PtCl_4 + 4 \text{ Mol. } H_2O$. Kleine Krystallaggregate. Sll. in W. und verd. A., wl. in 80%/ig. und unl. in absol. A. F. inkonstant bei $210-220^\circ$. — Stachydrinquecksilberchlorid entsteht nur mit dem Chlorhydrat, nicht mit der freien Base. In A. weniger l. als in W. Stachydrinnitrat. Sll. in W. Spitzige Krystallaggregate. Das saure Oxalat, $C_7H_{13}NO_2, C_2O_4H_2$, kristallisiert in Nadeln. Unl. in k. absol. A., swl. in w. A., unl. in Chlf. und Ä. F. $105-107^\circ$. Das Sulfat $(C_7H_{13}NO_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ ist sll. in W.

Die Ester (Äthyl-, Methyl-) des Stachydrins sind nur in saurer Lsg. beständig. Bei der Neutralisation mit K_2CO_3 erfolgt Verseifung. Der *jodwasserstoffsäure Äthylester des Stachydrins* (F. $88-89^\circ$, sll. in w. A., CH_3OH , swl. in k., wl. in w. Essigäther, unl. in Ä.) ist identisch mit dem Jodmethylat des Hygrinsäureäthylesters (WILLSTÄTTER, ETTLINGER, LIEBIGS Ann. **326**. 91; C. **1903**. I. 842). Stachydrinchlorid gibt folgende Rkk.: Mit Phosphorwolframsäure weiße, mit Phosphormolybdänsäure gelbliche, mit Kaliumwismutjodid rote Fällung (letztere l. im Überschuss des Fällungsmittels), mit KJ_3 dunkler Nd. Gerbsäure fällt nichts. Mit Pikrinsäure fällt in konz. Lsg. ein Pikrat. Rechtwinklig begrenzte Nadeln. F. $195-196^\circ$. Über die Löslichkeitsverhältnisse des Phosphorwolframsäuresalzes und des $HgCl_2$ -Doppelsalzes vgl. das Original. Zum Nachweis dient die Pyrrolrk., vgl. auch obensteh. Ref. Im menschlichen Körper geht ein Teil (0,7 g) des eingenommenen Stachydrins

(2 g) unverändert in den Harn über. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 59—96. 20/6. [15/5.]
Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechn.) GUGGENHEIM.

Cl. Grimme, Über einige seltene Ölfrüchte. 1. *Aerocomia totai*, Mart. Dieser zur Familie der Palmen gehörende Baum ist in ganz Amerika heimisch; der Samen mit copräählichem Geschmack ergab bei der Extraktion mit Ä. 58,9% eines hellgelben, geruchlosen nicht trocknenden Öles von angenehmem Geschmack. Die Konstanten des Öls, sowie der daraus in einer Ausbeute von 92,85% erhaltenen Fettsäuren sind in den unten stehenden Tabellen zusammengefaßt. Der Extraktionsrückstand enthält 25,54% Protein. — 2. *Ximenia americana*, Linn. (*Ximenia russelliana*, Wall.), von Eingeborenen *Espinha de meicha* u. *Ameixero* (Brasilien), *Heimassoli* (Guiana), *Croc* (St. Domingo), *Kondanakera*, u. a. m., genannt, aus der Familie der Olacaeen. Der Same besteht im Mittel aus 61,5% Kern und 38,5% Schale, der Kern liefert bei der Extraktion mit Ä. 63,82% (auf den ganzen Samen ber. 39,25%) eines gelben, nicht trocknenden, sehr viscosen Öls, das 92,85% feste, gelbe Fettsäuren liefert. Der Extraktionsrückstand enthält 46,54% Protein. — 3. *Moquilia tomentosa*, Benth., aus der Familie der Rosaceen. Der gelbe Kern ergab bei der Ätherextraktion 48,26% eines dunkelbraunen, stark viscosen, schwach trocknenden Öls, das 88,91% feste, braune Fettsäuren lieferte. Der Extraktionsrückstand enthält 19,34% Protein. — 4. *Pentaclethra macrophylla*, Benth aus der Familie der Leguminosen (Mimusoideae), der unter den verschiedensten Eingeborenenamen an der Westküste Afrikas vorkommt, enthält kastanienbraune Samen, bestehend aus 21,4% Schale und 78,6% Endosperm, die bei der Extraktion mit Ä. 36,5% (ber. auf den ganzen Samen 28,72%) eines hellgelben, bei längerem Stehen sich durch Stearinausscheidung trübenden, nicht trocknenden Öles liefern. Das Öl gibt 91,85% bräunlicher, harter Fettsäuren; der Extraktionsrückstand enthält 52,21% Protein. — 5. Ölfrucht aus Guatemala, in ihrer Heimat *Semilla grasa*, Ölsame, von den Indianern *Tarriri* genannt, botanisch noch nicht genau bestimmt, liefert bei der Extraktion mit Ä. 75,98% eines weißen, festen, krystallinischen Fettes, das 96,31% feste, hellbraune Fettsäuren gibt. Der Extraktionsrückstand enthält 35,23% Protein. — 6. *Canarium oleosum* (Lam.) Engl. (*Canarium microcarpum* Willd.). Auf 84,86% Kerne kommen 15,14% Schalen; mit Ä. liefern die Kerne 68,63% eines hellgelben, nicht trocknenden Öles, das sich bei längerem Stehen trübt und 94,76% feste, hellgelbe Fettsäuren liefert (Gesamtausbeute an Öl aus dem ganzen Samen 63,6%). Aus den Samenschalen wurden mit Ä. 34,53% eines butterartigen, gelblichen Öles extrahiert, das E. +16,5°, Brechungsindex 1,4584 bei 20°, S.-Z. 3,1, V.-S. 183,5, Jodzahl 78,2, Unverseifbares 4,88% und Fettsäuren 89,93% aufwies. Der Extraktionsrückstand der Kerne enthält 57,68% Protein. — 7. *Carapa procera*, D. C. (Syn. *Carapa Touloucouna*, Guill. et Perr.) von der Familie der Meliaceen. Die sehr wasserreichen Kerne (72,4% Kerne auf 27,6% Schalen; W.-Gehalt der Kerne 30,29%) liefern mit Ä. 31,54% Öl (der ganze Samen liefert 22,84% Öl). Das gelbe Öl (vgl. LEWKOWITSCH, *The Analyst* 34. 10; C. 1909. I. 558) trübt sich bei längerem Stehen etwas. Das Öl ergab 94,24% feste, gelbe Fettsäuren; der Extraktionsrückstand enthielt 21,16% Protein. — 8. Ölfrucht aus Mexiko, in ihrer Heimat *Napahuito* oder *Napaguito* genannt, enthält als ganze Frucht 49,1% Öl, im Fruchtfleisch 59,68, in der Samenschale 12,11 u. im Samen 61,44% Öl. Das Öl liefert 92,14% feste, gelblichbraune Fettsäuren, der Extraktionsrückstand des Samens enthält 59,77% Protein. — 9. *Sterkulia appendiculata*, K. Schum., von den Eingeborenen *Nfune* genannt. Der Kern gab bei der Extraktion mit Ä. 28,76% Öl, Samenschale nebst Kern lieferten 15,82% Öl. Der Extraktionsrückstand enthielt 24,53% Protein. — 10. *Mesua ferrea* Linn., aus der Familie der Guttiferen (*Calophylloideen*), (die

verschiedenen Arten *Mesua speciosa*, Choisy, *M. pedunculata*, Wight, *M. Coromandiliana*, Wight, *M. Roxbaurghii*, Wight, *M. salicina*, *M. Walkeriana*, *M. pulchella*, *M. sclerophylla*, Thwaites, *M. nagana*, Gard sind mit *M. ferrea*, Linn., identisch. Das Holz des Baumes wird als ceylanisches oder ostindisches Nagasholz (Eisenholz) gehandelt. An der Basis der frischen Frucht schwitzt ein balsamartiges Harz aus, das als Ersatz für Canadabalsam empfohlen wird und auch durch Einschneiden von Rinde u. Wurzel erhalten wird. Wurzel und Rinde sollen schweißtreibend wirken. Die Kastanien ähnlichen Samen bestehen aus 33,4% lederiger

Öl von	D. ¹⁵ ₁₅	E.	Brechungsindex bei 20°	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Unverseifbares
1 . . .	—	+8°	1,458 (25°)	15,1	188,3	26,9	1,43%
2 . . .	0,9248	+2°	1,4737	1,2	183,1	84,0	2,91 „
3 . . .	—	+14,5°	1,4921 (30°)	18,3	196,5	81,5	8,23 „
4 . . .	0,9259	bei 20° butterartig bei 5—7° fest	1,4728 (30°)	9,2	203,0	85,7	3,17 „
5 . . .	—		F. 50—52°	1,4624 (50°)	3,6	156,2	63,9
6 (a) . . .	—	+12,5°	1,4664 (20°)	3,9	197,0	63,0	0,97 „
6 (b) . . .	—	+16,5°	1,4584	3,1	183,5	78,2	4,88 „
7 . . .	0,9238	8—9°	1,4686	5,3	201,2	56,8	0,97 „
8 (c) . . .	—	+2,5°	1,4731 (30°)	3,8	198,8	90,7	4,75 „
8 (d) . . .	—	+14°	1,4706 (40°)	31,6	189,5	52,2	6,85 „
8 (e) . . .	—	+9°	1,4736 (30°)	2,4	194,3	78,9	3,62 „
9 . . .	—	-2°	1,4729	28,4	185,0	82,4	6,39 „
10 . . .	0,9235 (20°)	+5,5°	1,4786	21,6	192,5	82,2	2,51 „
11 . . .	0,9195	+7°	1,4682	4,1	185,7	77,0	1,87 „
12 (f) . . .	—	-4 bis -5°	1,4766	0,6	180,9	115,8	1,42 „
12 (g) . . .	—	-5°	1,4768	1,0	181,4	116,6	1,58 „
13 . . .	—	-7°	1,4747	2,3	203,1	120,3	4,37 „

Fettsäuren von	F.	E.	Sättigungszahl	Jodzahl	Mittleres Mol.-Gew.
1	—	28—30°	191,4	29,3	293,4
2	51—52°	—	172,3	78,2	326,8
3	64—67°	—	183,9	102,4	305,4
4	58—59°	—	192,7	92,6	291,5
5	56—57°	—	192,0	87,0	292,5
6 (a)	44—46°	—	195,2	63,7	287,7
6 (b)	—	—	—	—	—
7	43—45°	—	181,4	60,9	310,0
8 (c)	40—41°	—	181,3	88,0	309,8
8 (d)	—	—	—	—	—
8 (e)	—	—	—	—	—
9	34—35°	—	175,2	86,7	320,6
10	33—34°	—	165,3	88,5	339,7
11	48—49°	—	198,6	73,5	282,8
12	31—32°	—	179,8	122,0	312,3
13	32—34°	—	182,2	104,0	308,3

a) Aus den Kernen, b) aus den Samenschalen, c) Öl des Samens, d) Öl der Samenschale, e) Öl des Fruchtfleisches, f) Öl aus rohen, g) Öl aus gekochten Kernen.

Samenschale u. 66,6% gelblichweißem Kern; letzterer liefert mit Ä. 79,48% eines braunen, nicht trocknenden Öls, das zum Teil in A. l. ist und sich mit H₂SO₄ + HNO₃ orange färbt. Aus dem ganzen Samen wurden 52,94% Öl (vgl. HOOPER, Pharmaceutical Journ. [4] 27. 161; C. 1908. II. 1283) erhalten. Das Öl lieferte

93,15% feste, braune Fettsäuren; der Extraktionsrückstand enthält 24,14% Protein. — 11. *Terminalia catappa*, Linn. (synonym mit *T. Badamia*, Tulasne, *T. Moleucana*, Lamk., *T. myrabalana*, Roth., *T. subcordata*, Willd., *T. intermedia*, Spreng, *Juglans Cattappa*, Lour., *Catappa domestica*, Rumph., *Badamia Commersioni*, Gärtn.). Vf. schlägt für das Öl den Namen Togomandelöl vor. Die Samen ergaben, entgegen den Angaben von SCHAEDELER (Technologie der Fette und Öle, 2. Aufl., S. 585) und von HOOPER (l. c.) 63,43% Öl. Das hellgelbe Öl wird bei längerem Aufbewahren dick und scheidet reichlich Stearinsäure aus. Die Fettsäuren sind rein weiß und sehr hart; der Extraktionsrückstand enthält 59,38%. — 12. *Akanthosicyus horrida*, Welw., aus der Familie der Cucurbitaceen von den Dünen der Walfischbay. Die von den Bayhottentotten Narras genannten Früchte dienen den Eingeborenen als Nahrung, teils roh, teils als Suppe gekocht. Durch Durchsiehen der Suppe durch roh geflochtene Weidenkörbchen werden die Kerne erhalten, die wie Nüsse gegessen werden, aber auch als Zusatz zu feineren Backwaren dienen. Die gekochten Kerne bestehen aus 40–42% Steinschale und 58–60% ölliefernden, weißgelblichen Samen; letztere liefern bei der Extraktion mit Ä. 46,3% eines hellgelben, nicht trocknenden Öles. Bei der Verseifung erhält man 93,9% feste, weißliche Fettsäuren, der Extraktionsrückstand enthält 61,3% Protein und wäre daher als Nährpräparat zu verwerten. Das Öl eignet sich zu Speisezwecken, könnte aber auch mit einem guten Mandelöl konkurrieren. — 13. *Citrullus naudinianus* (Hook), eine Kürbisart aus den Steppen Deutsch-Südwestafrikas und aus der Kalahari, von den Europäern Tschamamelone, von den Hottentotten Ugab genannt. Die harten Samen ergaben mit Ä. 15,33% eines gelben, nicht trocknenden Öls, das 91,39% hellgelbe, feste Fettsäuren liefert. Der Extraktionsrückstand enthält 19,96% Protein. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 156–58. Juli. u. 178–83. August. Hamburg. Botan. Staatsinst.) ROTH-Cöthen.

Raoul Combes, *Das Beleuchtungsoptimum für die Entwicklung der Pflanzen*. Vf. hat das Beleuchtungsoptimum für die verschiedenen physiologischen Vorgänge in den verschiedenen Stadien der Entw. der Pflanzen studiert. Als Untersuchungsmaterial dienten Pflanzen, welche intensives Sonnenlicht lieben, solche, welche eine mittlere Beleuchtung vorziehen, u. solche, welche im Schatten wachsen. Es ergab sich, daß das Optimum der Beleuchtung nicht nur bei ein u. derselben Pflanze je nach dem physiologischen Vorgang, welchen man beobachtet, sondern auch je nach dem Entwicklungsstadium der Pflanze verschieden ist. Im allgemeinen ist das Lichtoptimum bei den Pflanzen während der ersten Zeit der Entw. ein geringes und wird dann in dem Maße, wie die Pflanze älter wird, stärker. Im großen und ganzen bewirken starke Lichtintensitäten bei den Pflanzen eine Anhäufung der in den grünen Teilen gebildeten Nährstoffe und begünstigen infolgedessen die B. von Reserveorganen (Rhizome, Knollen, Früchte etc.), während schwache Belichtung einen Verbrauch an Nährstoffen u. eine beschleunigte B. von Organen des aktiven Lebens (krautige Stengel, Blätter etc.) hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1701–2. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

D. Calugareanu, *Chlorschwankungen im Organismus des Wetterfisches (Cobitis fossilis) je nach dem Chlorgehalt des Mediums*. Ist der Wetterfisch gezwungen, im destillierten W. zu verweilen, so verliert er Chlor, hingegen gewinnt er eine Menge Chlor, wenn er sich im Salzwasser befindet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 133. 260–66. 14/7. Bukarest. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Georg Modrakowski, *Über die Identität des blutdrucksenkenden Körpers der Glandula thyreoidica mit dem Vasodilatin*. Die Unterss. des Vfs. ergeben, daß der

blutdrucksenkende Körper der Gl. thyroidea das *Vasodilatin* ist. Die Blutdrucksenkung nach Injektion des aus der Schilddrüse gewonnenen Präparates bleibt auch nach Atropin unverändert bestehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **133**. 291—304. 14/7. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.) RONA.

Stefano Mancini, *Über die Zusammensetzung und einige Eigenschaften der weißen Blutkörperchen*. Die Zus. trockener und entfetteter Substanz der weißen Blutkörperchen war: C 44,82%, H 7,66%, N 14,38%, P 1,0%, S + O + Asche 32,14%; in einem zweiten (noch oxalathaltigen) Präparat wurde vor der Extraktion mit A., Ä., Chlf. gefunden: C 41,37%, H 6,38%, N 8,51%, S 1,75%, P 0,945%, Asche 21,37%, nach der Extraktion C 36,17%, H 5,48%, N 9,67%, S 0,699%, P 0,97%, Asche 24,31%. Gehalt an Fett und Lipoiden 12,1% u. 18,82%. — Was die Fermente der weißen Blutkörperchen anlangt, so wurde gefunden ein trypsinähnliches Ferment in Form seines Zymogens, ein diastatisches Ferment; ferner ist eine geringe, aber unzweifelhafte Labwrkg. vorhanden. Gelatine verflüssigende Wrkg., Erepsinwrkg., fettspaltende Wrkg. war nicht vorhanden. Laccasewrkg. war deutlich; andere Oxydasen konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Für die Ggw. eines glykolytischen Ferments waren keine Anhaltspunkte vorhanden. Die isolierten Leukocyten des Blutes vermögen den Gerinnungsvorgang auszulösen. Gegenüber Tetanusgift erweisen sich Leukocyten stark antihämolytisch. (Biochem. Ztschr. **26**. 140—148. 14/6. [16/4.] Straßburg. Physiolog.-chem. Inst.) RONA.

Stefano Mancini, *Über den Restkohlenstoff des Blutes*. Die Verss. zeigen, daß der (nicht durch Phosphorwolframsäure fällbare) Restkohlenstoff des Blutes bei derselben Tierart annähernd konstant ist, für 100 ccm Blut beim Hund 0,0780 g, beim Pferd 0,0756 g, beim Rind 0,0832 g, beim Kaninchen 0,0844 g. Bei Aufbewahrung in der Kälte ändert sich der Gehalt an Rest-C in den ersten 24 Stdn. nicht merklich. Den wesentlichen Anteil an dem Rest-C haben der Blutzucker (etwa die Hälfte) und der Harnstoff. Bei Blutverlust, Nierenausscheidung ist eine Vermehrung des Rest-C gefunden worden. (Biochem. Ztschr. **26**. 149—56. 14/6. [16/4.] Straßburg. Phys.-chem. Inst.) RONA.

H. Liefmann und M. Cohn, *Beiträge zur Hämolyse durch Lipide*. Lecithin- und Ölsäurehämolyse wird durch Immunamboceptor schwacher Konzentration nicht beeinträchtigt, Seifenhämolyse verzögert. Lecithinhämolyse wird durch geringe Mengen Cholesterin gehemmt, Ölsäure- und Seifenhämolyse erst durch verhältnismäßig große Mengen u. nicht ausgesprochen. Die durch sog. Komplementspaltung gewonnenen aktiven Komponenten des Meerschweinchenserums verhalten sich verschieden: a) in bezug auf die Lipoidbindung: Albumin („Endstück“) bindet Seife, Lecithin, Ölsäure; „Globulin“ („Mittelstück“) bindet Seife stark, Lecithin nicht wesentlich, Ölsäure garnicht; b) in bezug auf die augenblickliche totale Blutauflösung durch hämolytische Lipide u. nachfolgenden Serumzusatz: das Serum kann durch „Albumin“ ersetzt werden, nicht durch „Globulin“. An der Hämolyse durch Handelslecithin sind wahrscheinlich nicht allein Beimengungen beteiligt, sondern wohl hauptsächlich das Lecithin selbst. (Biochem. Ztschr. **26**. 85—115. 14/6. [15/4.] Berlin. Bakt. Abt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) RONA.

Peter Philosophow, *Die Bildungsstätte der Uraminosäuren*. Um den Ort der B. von Uraminosäuren festzustellen, führte Vf. der künstlich durchbluteten Leber Taurin zu und suchte dann im Blut und Gewebe nach Taurocarbaminsäure. Die nach E. SALKOWSKI dargestellte Taurocarbaminsäure (rhombische Plättchen u. schiefl abgestutzte Prismen, F. 182°) bildet Salze (Na-Ba-Salz, stark hygroskopische Verb.),

die mit salpetersaurem HgO Ndd. (das Na-Salz schon in Lsgg. 1:10000). Zum Nachweis von Taurocarbaminsäure im Blut wurde dieses mit A., dann mit Phosphorwolframsäure gefällt, mit Alkohol-Äther extrahiert, die Chloride entfernt und mit salpetersaurem HgO gefällt, mit H₂S zerlegt. Es konnte von 0,5 g Taurocarbaminsäure 0,46 g wiedergewonnen werden. Die Durchblutungsverss. zeigten, daß Taurinzufuhr allein keine B. von Taurocarbaminsäure eingeleitet hat, während diese bei gleichzeitiger Glykokollzufuhr erfolgt war. (Biochem. Ztschr. 26. 131—39. 14/6. [16/4.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)
RONA.

L. Rosenthaler, *Eiweiß als Schutzmittel für Enzyme*. Vf. prüfte das Verhalten einiger Enzyme gegen SS. und Alkalien mit und ohne Anwesenheit von Eiweiß. Eine sowohl gegen Säure und Alkali vorhandene Schutzwrkg. der Eiweißkörper konnte in allen untersuchten Fällen, bei δ - u. σ -Emulsin, bei Diastase u. Invertin festgestellt werden, worin eine biochemische Bedeutung der Eiweißkörper erlicht werden muß. (Biochem. Ztschr. 26. 9—13. 14/6. [12/4.] Straßburg i. E. Pharmaz. Inst. d. Univ.)
RONA.

Hans Buchtala, *Analyse der Punktionsflüssigkeit in einem Fall von traumatischem Chylothorax*. Die Analyse ergab für 100 cem Chylusfl. 91,34 g W. u. 8,66 g feste Stoffe. Bei letzteren waren 4,86 g Eiweiß, 2,5 g Fett, 0,26 g Cholesterin, 0,653 g Asche (0,16 g CaCl₂, 0,42 g KCl, 0,0143 g Ca, 0,0128 g Mg, 0,0274 g P₂O₅, 0,0185 g SO₄). (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 42—45. 20/6. [14/5.] Graz. Med.-chem. Inst.)
GUGGENHEIM.

A. Chauveau und Contejean, *Ausscheidung der stickstoffhaltigen Abbauprodukte durch die Niere des hungernden Tieres. Beziehung dieser Ausscheidung mit der des Wassers, dem Transportmittel der Harnexkrete. Gegenseitige Unabhängigkeit dieser beiden Phänomene*. (Vgl. S. 400.) Die Exkretion der N-haltigen Harnbestandteile u. die Ausscheidung der mit dem Haru ausgeschwemmten Wassermengen verläuft gleichzeitig, jedoch völlig unabhängig voneinander. Erstere zeigen Schwankungen von 1—1,7, letztere von 1—45. Infolge der Unabhängigkeit dieser beiden Prozesse bringt die Variation der Harnmengen keine Störung in die Bewertung des N-Umsatzes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1647—52. [20/6.*])
GUGGENHEIM.

G. D'Errico, *Wirkung der Galle und der gallensauren Salze auf den Tonus und die automatischen Bewegungen des Darmrohres*. Die Galle oder die gallensauren Salze, die der RINGERSCHEN Fl. zugesetzt werden, in welche der Dünndarm oder Dickdarm der Katze eintaucht, beeinflussen den Tonus und die rhythmischen Bewegungen des Präparates, indem sie ersteren erniedrigen, die letzteren schwächen und weniger häufig machen. (Ztschr. f. Biologie 54. 286—98. 30/6. Neapel. Inst. f. exp. Phys. d. K. Univ.)
RONA.

Ernst Rossi, *Über die Beziehungen der Muskelstarre zur Eiweißgerinnung und zur chemischen Muskelreizung*. 1. Mitteilung. Chloroform-, Äther- und Ammoniakstarre. Nach Einw. von konz. NH₃ verliert der Skelettmuskel des Frosches die Fähigkeit, auf Chlf. und Ä. mit einer Starreverkürzung zu reagieren. NH₃ allein wirkt je nach Konzentration und dem Zustande der Muskeln ganz verschieden (Näheres vgl. Original). (Ztschr. f. Biologie 54. 299—328. 30/6. Innsbruck. Physiol. Inst.)
RONA.

Fr. Czubalski, *Über den Einfluß von Curare auf die Verdauungsdrüsen (Speicheldrüse, Pankreas) und die Gerinnungsfähigkeit des Blutes*. Die nach Injektion von

Curare vom Vf. beobachteten Erscheinungen: Blutdrucksenkung, Pankreassaft- und Speichelabsonderung, wie die Aufhebung der Gerinnungsfähigkeit des Blutes sind vom *Vasodilator* abhängig, das sich zweifellos im *Curare* findet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 133. 225—36. 14/7. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol. d. Univ.) RONA.

Emil Abderhalden und **Rudolf Massini**, *Über das Verhalten von Monopalmityl-l-tyrosin, Distearyl-l-tyrosin und von Aminotyrosin im Organismus des Alkaptonurikers*. Aus den Verss. geht hervor, daß *Monopalmityl-l-tyrosin* und *Distearyl-l-tyrosin* im intermediären Stoffwechsel in die Bausteine gespalten werden, und das dort freiwerdende Tyrosin zur *Homogentisinsäure* abgebaut wird. — Nach Verabreichung von *Aminotyrosin* tritt eine deutliche Steigerung des Reduktionsvermögens der Harns ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 140—44. 30/5. [31/3.]; 67. 404. 1/8. Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

K. Glaessner und **E. P. Pick**, *Über das Verhalten des Phlorrhizins nach der Nierenexstirpation. Entgegnung zu dem gleichnamigen Aufsätze von E. Leschke* (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 132. 319; C. 1910. I. 1982). Die Verss. von LESCHKE sind in keiner Weise geeignet, die Deutung der Verss. der Vff. zu ändern, vielmehr sind die Verss., einwandfrei angestellt, eine Bestätigung ihrer Ergebnisse. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 133. 82—86. 18/6. Wien. Chem. Abt. des K. K. sero-therap. Inst.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Buchner, *Über die alkoholische Gärung des Zuckers*. (Vortrag, gehalten vor der Soc. chim. de France.) Vf. gibt eine Übersicht über die Erforschung der bei der *alkoh. Gärung* wirksamen Enzyme und der dabei verlaufenden chemischen Vorgänge. Über die Art der Enzymwrkg. kann man sich folgende Vorstellungen machen. Da Zucker durch Alkali zerfällt, so ist vielleicht auch für die *alkoh. Gärung* eine Wrkg. minimaler Spuren Alkali anzunehmen. Diese Alkaliwrkg. könnte z. B. durch Aminosäuren oder Derivate von solchen, bei denen die Carboxylgruppe gebunden ist, hervorgerufen werden, entweder direkt oder durch Zerlegung von Neutralsalzen. Nach den von BERTRAND bei den Oxydasen eingeführten Bezeichnungen müßte man dann das Alkali als „aktives“, die Zymase als „aktivierendes Komplement“ ansehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. I—XXII. 5/7. [13/5.*].) PINNER.

W. Henneberg, *Einfluß der Züchtung auf den mikroskopischen (morphologischen) und den physiologischen Zustand der Kulturhefezellen*. Zweck der Unters. ist, an einigen wichtigen Kulturheferassen den Einfluß bestimmter Züchtungsweisen zu zeigen, um auf diese Weise die Grundlage zu einer *Beurteilung der Hefe nach dem mkr. Bilde* zu gewinnen. Vf. arbeitete unter den verschiedenen in den Hefefabriken üblichen Bedingungen und züchtete Hefe ohne Lüftung, mit mäßig starker und sehr starker Lüftung, bei niedrigen und höheren Temp. und auf verschiedenen Nährböden (Getreidemaische, Kartoffelmaische, künstlich zusammengesetzte Nährlg., Würze ohne Zusatz oder mit Salz- oder Zuckerzusätzen). Die Ergebnisse der zahlreichen Verss., die im Original durch Zeichnungen jeder untersuchten Hefe veranschaulicht sind, lassen sich auszugsweise nicht wiedergeben. Vf. zeigt, daß das Aussehen der Hefezellen u. Mk. (Körnelung, Vakuolenbildung, Lichtbrechung etc.) Aufschluß über ihre chemischen Eigenschaften geben kann. Aus den Resultaten sei folgendes erwähnt: Starke Lüftung bewirkt Fettansammlung in den Zellen,

schlechte Ernährung bewirkt geringen Eiweißgehalt, bei mehreren Rassen steht der Eiweißgehalt im umgekehrten Verhältnis zum Glykogengehalt, so daß man bei Kenntnis des letzteren genau den Gehalt an Eiweiß berechnen kann.

Nach ihrem mkr. und physiologischen Zustande kann man die Hefen einteilen in Magerhefen, Fetthefen, Glykogenhefen, Glykogen-Fetthefen, Glykogen-Eiweißhefen, Fett-Eiweißhefen, Eiweißhefen und Eiweiß-Übermästungshefen. Während ihrer Entw. gehören die Hefezellen verschiedenen dieser Gruppen an. Beim Einbringen in eine Zuckernährsrg. nimmt die Hefe viel Eiweiß auf (Eiweißhefe), verliert dann durch starkes Sprossen Eiweiß und speichert beim Nachlassen des Sprossens Glykogen auf (Glykogenhefe). Beim Verschwinden des Zuckergehaltes des Nährbodens verschwindet das Glykogen zum Teil, und es wird Eiweiß als Reservestoff aufgespeichert (Glykogen-Eiweißhefe). Bei mäßig starker oder sehr starker Lüftung bildet sich Fett-Eiweißhefe, bezw. Fetthefe, beim Älterwerden allmählich Magerhefe. — Nach bestimmten mkr. Merkmalen kann man auch den wachsenden, ruhenden und gärenden Zustand der Hefen unterscheiden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 294—95. 23/6. 305—6. 30/6. 319—20. 7/7. 331—32. 14/7. 344—45. 21/7. Berlin. Techn.-wiss. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.) PINNER.

W. Henneberg, *Die Feststellung des „physiologischen Zustandes“ der Hefen durch die „Vermehrungsprobe“ (Magerhefen und Masthefen)*. Die „Vermehrungsprobe“ stellt man an, indem man im hängenden Tropfen u. Mk. zählt, wieviel mal die einzelnen Hefezellen in reiner Zuckersg. nach 24 Stdn. ausgesproßt sind. Da die Zelle kein Nahrungseiweiß zur Verfügung hat, kann man aus der Vermehrungszahl auf die Menge der vorhandenen Reservestoffe schließen. Einzelne Zellen vermochten 5—11 mal auszusplassen, enthalten also sehr große Mengen von Reserveeiweiß, das entweder in neues Zelleiweiß oder in Enzymeriweiß verwandelt werden kann. Gut ernährte Betriebshefen und Mastlüftungshefen vermehren sich durchschnittlich 2,5 mal. Die „Vermehrungsprobe“ kann zur Beurteilung der Hefe dienen. (Wchschr. f. Brauerei 27. 337—38. 9/7. 350—52. 16/7. Berlin. Techn.-wiss. Lab. d. Inst. f. Gärungsgewerbe.) PINNER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alfred Springer und Alfred Springer jr., *Die antiseptischen Eigenschaften des Kupfers*. Es wird ein Fall besprochen, bei dem es sich um kupferhaltige Milch handelt; dieser Gehalt war in einer sauber geleiteten Molkerei derart herbeigeführt worden, daß durch eine Kupfersalze enthaltende Kesselreinigungsmasse das Kesselwasser kupferhaltig und durch die Dampfentw. Cu mitgerissen wurde, und somit in den Wasch- und Sterilisiererraum, in die dort verwendeten Tücher, Flaschen und Eimer und schließlich in die Milch selbst gelangte. Es handelte sich stets nur um qualitativ nachweisbare Mengen Cu; Kupfersalze vermochten indes noch bei einer Verdünnung von 1 : 2000000 antiseptisch gegen Fäulnisbakterien zu wirken. Weitere Bemerkungen betreffen die Maßregeln zur Gewinnung einer vom sanitären Standpunkte aus einwandfreien Molkereimilch, wozu die in Cincinnati bestehenden Verhältnisse den Anstoß gaben. Auch durch weitere Verss. an Eiern konnte **Alfred Springer** die selektiv-antiseptische Wrkg. der Kupfersalze feststellen (vergl. Vff., Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 676; C. 1910. I. 1279). (Chem.-Ztg. 34. 585—86. 4/6. 595—96. 7/6. 734—35. 12/7. Cincinnati.) RÜHLE.

Otto Mezger, Karl Fuchs und Hugo Jesser, *Beiträge zur Kenntnis der Einzelkuhmilch*. Es werden 22 Fälle von abnormer Milchbeschaffenheit besprochen,

die aus Anlaß von Milchfälschungsfällen beobachtet werden konnten; ihretwegen muß auf das Original verwiesen werden. Allgemein daraus zu ziehende Schlüsse sind: Es empfiehlt sich, bei jeder der Wässerung verdächtigen Einzelmilchprobe sofort die Reaktion zu bestimmen; mit stark wss. Beschaffenheit einer abnormen Milch ging in den von den Vff. beobachteten Fällen stets alkal. Rk. zusammen; meist haben die Vff. auch auf den Leukocytengehalt geprüft. Für die praktische Milchkontrolle ergibt sich, daß abnormes Verhalten von Milch nie von einem Tage zum anderen plötzlich aufhört, sondern stets eine allmähliche Besserung oder Verschlechterung oder ein ziemlich langes Gleichbleiben (chronisches Krankheitsbild) zeigt, so daß bei rechtzeitiger Entnahme von Stallproben eine sichere und gerechte Beurteilung von verdächtig erscheinenden Marktmilchproben gewährleistet ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 19. 720—47. 15/6. [5/5.] Stuttgart. Städt. Lab. [Vorstand: Direktor DR. BUJARD].) RÜHLE.

W. Fahrion, *Über die Zusammensetzung des Leinöls*. Die früher (Ztschr. f. angew. Ch. 16. 1193; C. 1904. I. 306) für die mittlere Zus. des Leinöls vom Vf. angegebenen Werte sind von LEWKOWITSCH (Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse 2) mit Ausnahme der für das Unverseifbare und die gesättigten Fettsäuren gefundenen Werte als nicht zutreffend bezeichnet worden, da die Linolensäure den Hauptbestandteil des Leinöls bilde. Den Gehalt an Linolen- u. Isolinolensäure berechnet LEWKOWITSCH nur zu 15,4% unter der Voraussetzung, daß beide SS. bei der Bromierung quantitativ in Hexabromlinolensäure übergehen. Dies trifft aber nach BEDFORD (Dissertation, Halle 1906) und ROLLET (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 422; C. 1909. II. 1985) nicht zu; da nach beiden Autoren die Existenz der Isolinolensäure überhaupt sehr zweifelhaft ist, zieht Vf. die früher (l. c.) für Linolen- und Isolinolensäure angegebenen Werte zusammen zu: Linolensäure 43,5%. Zur weiteren Klärung der Frage wurde das vor einiger Zeit vom Vf. angegebene Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 722; C. 1910. I. 1944) verwendet, nach dem sich aus den Leinölfettsäuren die Linolensäure fast vollständig, die Linolsäure größtenteils entfernen läßt; es besteht darin, daß mit alkoh. KOH und sd. W. vorbehandeltes Baumwollgarn mit etwa der 3-fachen Menge der Leinölfettsäuren getränkt und unter zeitweisem Umwenden eine Reihe von Tagen (hier 14) der Luft ausgesetzt wird. Im vorliegenden Falle wurde danach die Baumwolle mit alkoh. KOH bis zum Verschwinden des A. erwärmt, mit sd. W. ausgezogen und die Auszüge nach dem Eindampfen im Scheidetrichter mit HCl angesäuert und mit PAe. ausgeschüttelt. Als Rückstand verblieben Oxysäuren; die in Lsg. gegangenen SS. wurden einer weiteren Trennung in geeigneter Weise unterzogen. Es wurde hier-nach gefunden, daß die früher (l. c.) für die Zus. des Leinöls angegebenen Werte der Wahrheit näher liegen, als LEWKOWITSCH annimmt. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1106—8. 17/6. u. 124S. 1/7.) RÜHLE.

Giuseppe de Astis, *Die Alkalität der Asche bei den Südweinen und die hauptsächlichlichen Ursachen ihrer Änderung*. Vf. untersuchte die Asche einer Reihe im Kleinen u. teilweise auch im Großen selbst hergestellter Weine auf ihre Alkalität. Diesen Weinen waren vor der Vergärung verschiedene Stoffe zugesetzt worden, u. zwar Weinsäure, Citronensäure, Weinstein, H_2SO_4 , HCl, Gips, Phosphate, Metabisulfit. Vf. kommt dabei zu folgenden Schlüssen: 1. Die gewöhnlichen erlaubten und unerlaubten Behandlungsarten des Mostes beeinflussen dauernd die Alkalität der Asche. 2. Mit Ausnahme der Sulfite, welche die Alkalität etwas erhöhen, vermindern die anderen Zusätze dieselbe. Bei Verss. mit apulischen Mosten fand die Abnahme der Alkalität durch Zusätze in folgender Reihenfolge statt: Kaliummetabisulfit, Citronensäure, Weinsäure, Weinstein + H_2SO_4 , Phosphate, H_2SO_4 , Gips,

Weinsäure + H_2SO_4 , HCl. 3. In den Mostweinen und in den süßen Filtraten ist die Alkalität höher, weil der Weinstein noch nicht ausgefallen ist. 4. Die gewöhnlichen Veränderungen des Weines scheinen keinen besonderen Einfluß auf die Alkalität zu haben. 5. Der Alkalitätskoeffizient (Gesamtalkalität: Asche) von mit Bisulfit behandelten Weinen verkleinert sich beim Altern. 6. Wässerung ändert den Alkalitätskoeffizienten nicht, wohl aber die Gesamtalkalität. 7. Die roten und weißen Südweine, welche aus reinem Traubensaft ohne besondere Behandlung bereitet sind, sollen einen Alkalitätskoeffizienten zwischen 7 und 13 mit einem Mittel von 10 und eine Gesamtalkalität für die weißen nicht unter 13 und für die roten nicht unter 21 haben. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 329—59. [April.] Salerno. K. Lehranstalt für Weinkultur.)

HEIDUSCHKA.

Franz Puntigam, *Über den Wert des Büffelweises als Nahrungsmittel*. Es war beabsichtigt, eine zusammenfassende Darst. derjenigen Eigenschaften, in denen sich das Büffelweis vom Rindweis unterscheidet, zu geben, um Anhaltspunkte zur Unterscheidung beider Weisgattungen in der Praxis zu gewinnen. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, daß Büffelweis hinsichtlich seines Wertes als Nahrungsmittel bedeutend hinter Rindweis zurücksteht. Zunächst wird auf eine frühere Arbeit (PUNTINGAM u. HALUSA, Tierärztl. Zentralblatt 1900. Nr. 2) bezogen, in dem neben anderem bereits die äußerlich wahrnehmbaren Eigenschaften des Büffelweises angeführt werden; neuerdings sind die Eigenschaften des Büffelweises studiert worden, das besonders zur Erkennung von Büffelweis beitragen dürfte. Die Unters. des *Muskelfettes* ergab folgende Werte: F. 51,2° (der Fettsäuren 45,3°), E. 43,5° (der Fettsäuren 40,1°), SZ. 19,52, VZ. 171, Jodzahl 48,17, das aus interstitiellem Fettgewebe gewonnene *Fett* folgende Werte: F. 48,1—51,5° (der Fettsäuren 46,4—54,1°), E. 40,1—43,2° (der Fettsäuren 43,8—51,1°), SZ. 1,00—5,62, VZ. 185—190, Jodzahl 30,98—42,66, Refraktometergrade (ZEISZ) bei 40°: 47. Infolge seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften ist das Büffelweis gegenüber Rindweis minderwertig, es entspricht etwa dem Hammelfett. Da auch das Büffelweis an sich gegenüber dem Rindweis minderwertig erscheint, so stellt die Unterschiebung von Büffelweis für Rindweis eine Übertretung des Nahrungsmittelgesetzes dar. (Tierärztl. Zentralblatt 33. Nr. 13 u. 14. Sep. vom Vf. 11 S.)

RÜHLE.

L. Van Giersbergen und **G. L. Voerman**, *Honig und Honigbeurteilung*. Beschreibung und Besprechung der Entstehung des Honigs, der Art und Weise, wie er geerntet wird, seiner Eigenschaften und der chemischen Methoden zur Unters. von Honig. (Chemisch Weekblad 7. 629—48. 9/7.; Pharmaceutisch Weekblad 47. 730—48. 2/7.)

HENLE.

M. Winckel, *Getrocknete Bananen*. Vf. hat getrocknete Urwaldbananen untersucht: Wasser 13,43, Trockensubstanz 86,57, Invertzucker 67,27, Asche 3,43, Rohfaser, Fett, Fruchtsäure etc. 10,30, N-Substanz 5,57, in W. unl. Stoffe 9,35%. Bis auf einen minimalen Rückstand (Rohfaser) sind die Bananen schnell und leicht verdaulich und zufolge ihres hohen Zuckergehaltes für die Kinderernährung sehr geeignet. Als Volksnahrungsmittel erscheint die getrocknete Banane vorzüglich geeignet durch ihren hohen Calorienwert 308 und Nährgehalt 783. (Apoth.-Ztg. 25. 440. 18/6. München.)

ALEFELD.

Viktor Kreps, *Versuche zur Konservierung von Himbeersaft unter Anwendung von Ameisensäure und über das Vorkommen von Ameisensäure in Fruchtsäften und im Weine*. Konservierungsverss. an Rohsäften mit 2—5% Ameisensäure haben ergeben, daß alle konservierten Säfte nach 4 Monaten, abgesehen von kleinen

Schwankungen, in der Zus. keine Merkmale zeigen, die auch nur auf den Beginn der Verderbnis gedeutet werden könnten. An freier Ameisensäure wurde gewöhnlich erheblich weniger, an Gesamtameisensäure meistens mehr gefunden, als dem Zusatze entsprach. Bei hierauf gerichteten Verss. gelang der Nachweis, daß im Saft der Himbeere Ameisensäure als Ester im freien Zustande und an nichtflüchtige Basen gebunden vorkommt. Die Gesamtmenge dieser S., die schon zur Zeit der Vollreife der Beeren auftritt und sich während u. nach Ablauf der alkoh. Gärung noch wesentlich vermehrt, beträgt vermutlich nie mehr als 1‰. Der Gehalt an freier S. ist im normalen Saft so gering, daß Hefe und Mikroorganismen in ihrer Entw. nicht gehemmt werden. Unter bestimmten Bedingungen kann der ursprüngliche Gehalt auf mehr als 2‰ gesteigert werden; die durch Gasentbindung und vollständiges Verderben des Saftes gekennzeichnete Erscheinung ist an die Entw. einer besonderen Art von Bakterien gebunden, wobei Abbau von Citronensäure unter B. von flüchtiger S. stattfindet. Die Gärung wird durch Zusatz von 2‰ Ameisensäure vollständig zum Stillstand gebracht. — Gegen Essigsäurebakterien gewähren selbst 4‰ Ameisensäure keinen dauernden Schutz, wenn die Bedingungen für ihre Entw. günstig sind. Auch in *Tokayerweinen* hat Vf. 0,126 bis 0,517 g Ameisensäure (Summe der freien und als Ester vorhandenen S.) in 1 l Wein gefunden.

Zur *Best. der Ameisensäure* empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Man dampft das alkal. gemachte Destillat ein, nimmt mit W. auf, gibt 0,5 g NaHCO_3 zu, und setzt zur sd. Fl. tropfenweise 2‰ig. KMnO_4 -Lsg. zu, bis ein Überschuß kenntlich wird. Man erhitzt weiter, doch fast nie länger als 30 Sek., filtriert den Nd., der zum Schluß mit Essigsäure haltendem W. gewaschen wird, u. glüht stark (1 Tl. Mn_2O_4 entspricht 0,903 Tln. Ameisensäure). — Das Destillat von dem mit titrierter Lauge genau neutralisierten Saft dient zur Best. der als Ester gebundenen Säure, das Destillat des hierbei erhaltenen Rückstandes, der mit titrierter Weinsäure auf die ursprüngliche Acidität zu bringen ist, zur Best. der freien S., u. das Destillat des nun verbleibenden u. mit wenig verd. H_2SO_4 versetzten Rückstandes zur Best. der an nichtflüchtige Basen gebundenen Säure. Um ein Übergehen merklicher Mengen von Glycerin zu verhindern, ist ein Einengen des Saftes bei der Dest. zu vermeiden. (*Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr.* 13. 551—90. Juni. Wien. Landw.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

A. von Degen, *Bilsenkrautsamen im Mohne.* In russischem Mohne konnte in vielen Fällen ein Gehalt an Bilsenkrautsamen nachgewiesen werden, der vermutlich durch die Art des Aberntens (Abmähen mit nachfolgendem Drusch) der mit Bilsenkraut verunkrauteten Mohnfelder in den Mohnsamen gelangt. In einem Falle wurde ein Gehalt daran von 1,7 Gew.-% festgestellt. Wird der Hyocyamingehalt der Bilsenkrautsamen zu 0,52‰ angenommen, so würden Vergiftungserscheinungen erst bei einem Mohne, der in 100 g 77,5 Bilsenkrautsamen (im Durchschnitt je 0,64 mg wiegend) enthält, zu befürchten sein; bei 0,15‰ wären es 137 Stück. Die Giftfreiheit der aus solchem Mohnsamen erzeugten Öle ist von vornherein keinesfalls anzunehmen; die Preßrückstände werden die Hauptmenge der Alkaloide enthalten. (*Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* 19. 705—20. 15/6. [2/5.] Budapest. Kgl. Ungar. Samenkontrollstat.)

RÜHLE.

J. E. Quintus Bosz, *Zusammensetzung indischer Nahrungsmittel.* Fortsetzung der früheren Veröffentlichungen GRESHOFFS (*Chem.-Ztg.* 30. 856; C. 1906. II. 1135) hierüber. (*Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* 19. 747—56. 15/6. [2/5.] Harlem. Lab. d. Kolonialmuseums.)

RÜHLE.

Agrikulturchemie.

Frank K. Cameron, *Eine Einführung in das Studium der Bodenlösung*. Vf. kritisiert die bisher gebräuchlichen Verff. zur Unters. der Böden, sowie zur Best. der Düngebedürftigkeit, und behandelt den Wert der Nährstofftheorie der Düngemittel, die dynamische Natur der Vorgänge im Boden, das durch Oberflächenwrg. festgehaltene W., die mineralischen Konstituenten der Bodenlsg., die Absorption, das Verhältnis zwischen Ersatz und Entzug der mineralischen Nährstoffe, die organischen Bestandteile der Bodenlsg., die Bedeutung der *Düngemittel* und die bei Salzböden hervortretenden Erscheinungen. Nach den Ausführungen, die sich der Hauptsache nach auf die vom amerikanischen Bureau of soils herausgegebenen Arbeiten des Vfs. und seiner Mitarbeiter stützen, wären die heute geltenden Anschauungen unzutreffend. (Journ. of Physical Chem. 14. 320—72. April. 393—451. Mai.) MACH.

J. A. Le Clerc und Sherman Leavitt, *Versuche an 3 Örtlichkeiten über den Einfluß der Umgebung auf die Zusammensetzung von Weizen*. Nach den vergleichenden Anbauverss. liefert Weizen derselben Varietät, der aus verschiedenen Bezugsquellen stammt und weit auseinandergehende chemische und physikalische Kennzeichen besitzt, Ernten, die nahezu gleiches Aussehen u. gleiche Zus. besitzen, wenn er nebeneinander an derselben Örtlichkeit gebaut wird. Weizen irgend einer Varietät u. von irgend einer Herkunft, der aber völlig gleich in seinen chemischen und physikalischen Eigentümlichkeiten ist, liefert Ernten sehr verschiedenen Aussehens und sehr abweichender chemischer Zus., wenn er an verschiedenen, in klimatischer Hinsicht abweichenden Örtlichkeiten wächst. Es scheint daher, daß Boden und Saat nur einen relativ geringen Einfluß auf die Zus. der Ernte ausübt. Die Verbesserung der Ernten sollte an dem Ort vorgenommen werden, an welchem sie gebaut werden, oder die Saat sollte aus einer Gegend mit ähnlichen klimatischen Verhältnissen bezogen werden. (U.S. Departm. of Agric. Bull. 128. 18 Seiten. 20/4. Bureau of Chemistry.) MACH.

Gerlach und G. Erlwein, *Versuche über Elektrokultur*. Die von den Vff. an landwirtschaftlichen Nutzpflanzen (Hafer, Gerste, Kartoffeln) durchgeführten Verss., deren Anordnung und Durchführung ausführlich beschrieben werden, haben nicht erkennen lassen, daß die Elektrizität die Erträge beeinflusst. (Elektrochem. Ztschr. 17. 31—36. Mai. 66—68. Juni.) MACH.

Théo Griffet, *Ausbeutung der atmosphärischen Elektrizität*. Vf. berichtet über Verss. von BASTY, dem es in Angers mit Hilfe einer Art Blitzableiter, der in einer Länge von 2 m bis zu Wurzeltiefe in den Boden gesteckt wird, und dessen Wirkungsbereich seiner Höhe über dem Erdboden gleich ist, das Wachstum und das Reifen von Feld- u. Gartengewächsen außergewöhnlich stark zu fördern gelang. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 241—45. 10/7. Marseille.) MACH.

J. Paechtner, *Abfallhefe als Viehfutter*. Die praktischen Erfahrungen mit der Verwendung der Hefe aus Brauereien als Futtermittel, über die Vf. berichtet, eröffnen ihrer Ausnutzung sehr günstige Aussichten. Eingehende Experimentalverss. sind erwünscht. (Wehsehr. f. Brauerei 27. 253—54. 28/5.) MACH.

O. v. Czadek, *Kohlensaurer Kalk als Konservierungsmittel für Melassefutter*. Die vielfach vorgenommene Beimischung von CaCO_3 zu Melassefuttern hat nach

den durchgeführten Unterss. keinen praktischen Wert, da die konservierende Kraft des CaCO_3 so gering ist, daß die durch den Zusatz bedingte und wegen der Verringerung des Wassergehaltes eintretende Verminderung des Nährwertverlustes selbst nach 8 Monaten noch keinen Vorteil gegenüber der Nichtbehandlung bietet. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 591—96. Juni. Wien. Landw.-bakteriol. und Pflanzenschutzstation.)

MACH.

Frz. Schmidt, *Bekömmlichkeit von Kraftfuttermitteln und Mischfutterfrage*. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Großhändler in Düngemittel- und Kraftfuttermitteln in Hamburg am 1/6. 1910.) Es wird darauf hingewiesen, daß Viehschäden, die bei Verfütterung von Kraftfuttermitteln entstehen, sehr wohl durch Fütterungsfehler, wie sprunghaften Futterwechsel oder falsche Verwendungsweise irgend eines Kraftfutters u. a. bedingt sein und nicht dem Kraftfutter als solchem ohne weiteres zugeschoben werden können. Es beruht dies darauf, daß die Kraftfuttermittel Bekömmlichkeitsunterschiede, sowohl unter sich, wie auch dem sonstigen Futter gegenüber zeigen. Solche Unterschiede können bei einigen in dem Reichtum an Nährstoffen (Baumwollsaatmehl), bei anderen in der physikalischen Beschaffenheit (Erdaußmehl), die die Verdauungsarbeit im Tiermagen- und -darm stört oder zweckwidrige Fäulnisvorgänge begünstigt, bestehen. Gemischte Kraftfuttermittel sind namentlich für den kleinen Bezieher von großem Werte; die Angabe ihrer Zus. in qualitativer Beziehung erscheint geboten. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 212—16. 15/6. [1/6.] Hamburg.)

RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Franz Reinhold, *Pegmatit- und Aplitadern aus den Liegendschiefnern des Gföhler Zentralgneises im niederösterreichischen Waldviertel*. Die Adern sind Bruchteile eines Millimeters bis über 1 m dick, entweder entsprechend dem Gneis oder auch überhaupt nicht geschiefert, häufig kompliziert gefältelt, lassen eine überraschende Mannigfaltigkeit des Mineralbestandes erkennen, der manchmal von dem des Nebengesteines abweicht, manchmal aber auch in Erstarrungsgesteinen nie vorkommende Eigentümlichkeiten zeigt (Altersfolge Plagioklas-Kalifeldspat-Epidot, Hornblende beschränkt auf in Amphiboliten auftretende Adern). Genetisch stellen sie Injektionen granitischen Magmas, aber auch Prodd. pneumatolytischer und thermaler Wirkungen dar, die mitunter Material aus dem Nebengestein (Plagioklas, Hornblende) aufgenommen haben. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 29. 43—147. Wien.)

ETZOLD.

E. H. Büchner, *Untersuchungen über den Radiumgehalt von Gesteinen I*. Der Radiumgehalt der Gesteine ist stets im Mittel zu 10^{-12} g pro g gefunden worden, eine Zahl die größer ist als die für den Wärmehaushalt der Erde als notwendig berechnete. Doch erstrecken sich die Unterss. noch nicht gleichmäßig über das gesamte Festland der Erde. Der Vf. untersucht zunächst Gesteine von der Westküste von Sumatra. 25 g werden mehrere Stunden mit 80—100 g KNaCO_3 aufgeschlossen, gepulvert, mit h. W. digeriert und filtriert. Der Rückstand wird mit HCl behandelt. Das Zurückbleibende wird in kochender NaOH gel. und die Lsg. zu dem alkal. Filtrat gegeben, so daß sich das gesamte Gestein in einer alkal. und einer sauren Lsg. befindet, die gesondert ausgekocht werden, nachdem sie mindestens einen Monat gestanden haben. Die durch Kochen ausgetriebenen Gase werden über gesättigter NaCl-Lsg. aufgefangen (Absorptionskoeffizient 0,04) und in ein evakuiertes Gefäß hinübergetrieben, von dort durch einen Trockenturm, P_2O_5

und Watte in das evakuierte Elektroskop von ca. 1700 cem Inhalt. Letzteres wird mit einer Ra-Lsg. von bekanntem Gehalt geeicht (10 Skalenteile pro Stde. entsprachen $1,08 \times 10^{-11}$ g Ra). Die gefundenen Ziffern (g Ra pro g Gestein) schwanken zwischen $0,3 \times 10^{-12}$ (Diorit und Diabas) und $13,0 \times 10^{-12}$ (Basalt vom Vulkan Aasar). Stets wird die Hauptmenge des Ra in der sauren Lsg. gefunden. Der Ra-Gehalt der untersuchten Gesteine (Quarzporphyr, Granit und Granitit, Basalt, Andesit, Augitandesit, Diorit und Diabas) von Westsumatra ist also von der auch sonst gefundenen Größenordnung 10^{-12} g pro g. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 210—16. 16/7. [25/6.*] Amsterdam. Anorg. chem. Lab. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Arnold L. Fletcher. *Über die Radioaktivität der Gesteine des transandinen Tunnels.* Der Vf. hat einige vulkanische Gesteinsproben des durch die Anden gebohrten Tunnels auf ihre Radioaktivität hin untersucht. Die Ableseungen des Elektroskops erfolgten niemals bei hellem Tageslicht, da dieses eine Beschleunigung der Entladung herbeiführte. Mit einigen Schwankungen wurde der mittlere Radiumgehalt zu $0,79 \cdot 10^{-12}$ g und der Thoriumgehalt zu $0,56 \cdot 10^{-3}$ g im Gramm gefunden. Das Verhältnis beider Zahlen steht in Übereinstimmung mit dem analogen Werte, den JOLY in verschiedenen Lavasorten gefunden hat (Philos. Magazine [6] 18. 577; C. 1909. II. 1691). Es ist auffällig, wie gering der Betrag dieser Gesteine an radioaktiven Stoffen ist. Es scheint so, als ob die Hauptmenge des Radiums im Laufe der Zeiten herausgespült worden ist. Die Wärmeentw. dieser Gesteine ist daher sehr gering, nämlich nur etwa $2,9 \cdot 10^{-10}$ cal. pro Gramm in der Stunde. (Philos. Magazine [6] 20. 36—45. Juli. [Mai.] Geological Lab. Trinity College. Dublin.)
SACKUR.

J. Joly, *Der Gehalt von Thorium in sedimentären Gesteinen. I. Kalkhaltige und dolomitische Gesteine.* Die Unters. erstreckt sich auf die verschiedensten Teile der Erde und verschiedene geologische Epochen. Die benutzte Methode ist früher beschrieben worden (Philos. Magazine [6] 18. 140; C. 1909. II. 929). Der gefundene Thoriumgehalt war im allgemeinen recht klein, in den meisten Fällen kleiner als $0,1 \cdot 10^{-3}$ g pro Gramm. Daraus folgt, daß das Thorium aus den Wässern, in welchen sich das kalkhaltige Gestein bildet, nicht in merklichem Betrage ausgeschieden wird. Dies kann möglicherweise auf einer Art organischer Selektion beruhen, denn nach einer früheren Best. des Thoriumgehaltes im Meerwasser scheint auch aus diesem die Kalkabscheidung ohne gleichzeitige Ausscheidung des Thoriums vor sich zu gehen. (Philos. Magazine [6] 20. 125—28. Juli. [13/5.] Geological Lab. Trinity College. Dublin.)
SACKUR.

John Satterly, *Über den Betrag der Radiumemanation in der unteren Atmosphäre und seine Veränderung mit dem Wetter.* Der Vf. hat eine ausführliche Unters. über das in der Überschrift genannte Thema angestellt. Zur Best. der Emanation benutzte er die schon früher von ihm beschriebene Methode, sie durch Cocosnußkohle zu absorbieren (Philos. Magazine [6] 16. 584; C. 1908. II. 1631). Die Resultate werden in ausführlichen Tabellen wiedergegeben. Im allgemeinen ist ein Steigen des Barometerstandes mit dem Wachsen des Emanationsgehaltes und umgekehrt verknüpft. Regen vermindert den Emanationsgehalt, ebenso starker Wind. Der mittlere Emanationsgehalt entspricht pro cbm einer Menge von $105 \cdot 10^{-12}$ g Radium; doch kommen Schwankungen im Verhältnis von 1:10 vor, nämlich von $35—350 \cdot 10^{-12}$ g. Dieser Emanationsgehalt erzeugt im Mittel 2,1 Ionen pro cem.

Eine Diskussion der Beobachtungen anderer Forscher ergibt, daß die meteoro-

logischen Bedingungen starke Verschiedenheiten in den Ergebnissen herbeiführen können. Die Methode, die Aktivität der negativ geladenen Drähte zu bestimmen, scheint zu unrichtigen Resultaten zu führen. (Philos. Magazine [6] **20**. 1—36. Juli. [April.] CAVENDISH Lab. Cambridge.) SACKUR.

Analytische Chemie.

Sergius Michailow, *Die Anwendung des Methylenblaus in der Neurologie*. Präzise Angaben über die Methodik der Färbung der *Nervensubstanz* mit Methylenblau und Fixierung mit Ammoniummolybdat und Formalin. — Durch RINGER-LOCKESche Lsg. werden die absterbenden Nervelemente auf einer bestimmten Stufe des Zerfalls festgehalten, die eine besonders gute Färbung mit Methylenblau ermöglicht. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **27**. 1—21. 30/6. [28/3.] Petersburg. Neurolog. Lab. der Nervenlinik d. militär-med. Akad.) HÖHN.

Anton Schlemmer jun., *Über die Herstellung der ammoniakalischen Silbersatzlösung bei der Imprägnationsmethode von Bielschowsky*. Zur Darst. dieser Imprägnationslsg. für Bindegewebsfibrillen fällt man Silbernitratlsg. mit NaOH, dekantiert den Nd. mit dest. W. bis zur neutralen Rk., löst in wenig NH_3 und filtriert durch Glaswolle. Die gebrauchte Glaswolle explodiert beim Trocknen leicht. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **27**. 22—23. 30/6. [17/4.] Wien. Histolog. Univ.-Inst.) HÖHN.

L. L. Lloyd und G. W. Parr, *Vergleich zwischen verschiedenen Arten von Calorimetern für feste Brennstoffe*. Zum Vergleich gelangten die Calorimeter von BRYAN DONKIN, ROLAND WILD, DARLING u. von LEWIS THOMPSON. Die beiden letzten Apparate eignen sich nur für bituminöse Kohlen; das Calorimeter von ROLAND WILD gibt mit bituminösen Kohlen höhere Werte als das nach BRYAN DONKIN; letzteres gibt gute Werte mit fein gepulverter Kohle, nicht aber mit Koks. (Vgl. BRAME u. COWAN, Journ. Soc. Chem. Ind. **22**. 1230; C. **1904**. I. 313. GRAY und ROBERTSON, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 704; C. **1904**. II. 614. WILK, Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **12**. 649; C. **1909**. II. 1493. PARR u. WHEELER, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 673; C. **1910**. I. 1289.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 740—41. 30/6. [25/4.*]) RÜHLE.

E. Hintz und L. Grünhut, *Bemerkungen zu zwei Abhandlungen von F. Henrich, betreffend den Wiesbadener Kochbrunnen*. (Vgl. HENRICH, Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 340 u. 441; C. **1910**. I. 1638 u. 1381, sowie HINTZ u. GRÜNHUT, Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 25; C. **1910**. I. 1289.) Bemerkungen persönlichen und tatsächlichen Inhalts zur Best. der Radioaktivität und des Methangehalts von Thermalquellen, bezgl. der Gase solcher. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1308—11. 15/7. [28/5.] Wiesbaden. Chem. Lab. FRESSENTUS.) RÜHLE.

A. Lissner, *Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von festen fett- und wachsartigen Körpern*. Vf. hat die Methode von HAGER-ALLEN (vgl. HAGER, Pharm. Zentralhalle **20**. 132; C. **79**. 720; BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette u. Wachsarten 1908. 75) zur Best. der D. der bei gewöhnlicher Temp. festen und schmalzartigen Fette und Wachsarten dahin abgeändert, daß er in einen Mischzylinder eine so dichte Mischung von A. und W. gibt, daß die Probe schwimmt. Zu dieser Fl. wird unter Umschütteln A. zugesetzt, bis die Probe eben zu Boden sinkt, und hernach die D. der Fl. mit dem Aräometer bestimmt. Hierauf wird die Probe durch Zusatz von W. zum Aufsteigen gebracht und die Fl. nochmals gespindelt.

Das arithmetische Mittel aus den beiden Ablesungen ergibt das spezifische Gewicht des Körpers. (Chem.-Ztg. **34**. 657. 23/6. Brünn. Lab. f. chem. Technologie an der Dtsch. techn. Hochschule.)
ALEFELD.

Ettore Vassallo, *Die Theorie der Indicatoren nach den neuen Forschungen*. Vf. bespricht die verschiedenen Theorien und führt folgendes noch besonders aus: Die Entfärbung des Phenolphthaleins durch konz. Alkali ist nicht so sehr der B. des Trinatriumsalzes zuzuschreiben, welches nur eine Übergangsform ist, als vielmehr der Wiederherst. der Lactonform. Beim Kochen wird die Farbe teilweise wieder hergestellt. Das kann man durch die Annahme eines beweglichen Gleichgewichtes zwischen der Lactonform und der gefärbten Form erklären, das sich, je nach der Temp., in dem einen oder anderen Sinne verschiebt. (Boll. Chim. Farm. **49**. 345—52. Mai. [16/4.] Bologna.)
HEIDUSCHKA.

Cl. Berger, *Über eine Methode zur Bezeichnung der Acidität und Alkalinität bei chemischen Analysen*. Vf. schlägt vor, die Acidität einer Lsg., die im Liter 49 g H_2SO_4 oder 36,5 g HCl enthält, 1 zu nennen, so daß die Acidität (oder Alkalinität) einer Lsg., die im Liter n g-Äquivalente einer beliebigen S. (oder Base) enthält, gleich n ist. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 223—24. 12/6.)
HENLE.

M. Dittrich, *Fortschritte der Gesteinsanalyse*. Zusammenfassung der Fortschritte und wichtigsten Neuerungen der Gesteinsanalyse. (Geologische Rundschau **1**. 1—8. 1910. Heidelberg.)
ALEFELD.

L. de Jager, *Die Formoltrierung zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs*. Die NH_3 -Destillation bei der Kjeldahlmethode läßt sich nach den Verss. des Vf. durch die Formoltitration (vgl. SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. **25**. 1; C. **1910**. I. 870. 1994) ersetzen. Der nach KJELDAHL verbrannte Harn wird durch $FeCl_3$ + Na-Acetat von Phosphorsäure und durch Na_2S von Cu befreit. Das H_2S -freie Filtrat wird mit starker NaOH neutralisiert, mit HCl angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Phenolphthalein als Indicator genau neutral gemacht. Nach Formalinzusatz ergibt die zur erneuten Neutralisation nötige Menge $\frac{1}{10}$ -n. NaOH den Ammoniakgehalt der Lsg. Die Titration gegen Phenolphthalein ist möglich, weil durch die große Menge vorhandenen K_2SO_4 die elektrolytische Dissoziation des NH_4Cl fast völlig zurückgedrängt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 1—7. 20/6. [26/4.] Stiens [Niederland].)
GUGGENHEIM.

V. Henriques und J. K. Gjaldbæk, *Über quantitative Bestimmung der im Proteine oder in dessen Abbauprodukten vorhandenen Peptidbindungen*. Vf. verwendet die SÖRENSENsche Formoltitrierung (vgl. obenstehendes Ref.) zur Orientierung über den Grad des Abbaues eines Proteins durch Einw. von SS. oder Fermenten. Man formoltitriert Ammoniak + Aminosäure-N und bestimmt den Ammoniak-N durch Dest. im Vakuum mit $Ba(OH)_2$ u. CH_3OH . Die Spaltung ist am weitgehendsten, wenn bei verhältnismäßig geringer NH_3 -B. der höchste Wert der Menge des Aminosäure-N erreicht wird. Nach den vorliegenden Verss. ist vollständige Spaltung wahrscheinlich durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzung im Autoklaven auf 150° mit dreifach n. HCl zu erzielen; 3-stdg. Erhitzen auf 125° gibt dasselbe Resultat. In wenigen Fällen (Hydrolyse von Wittepepton) gibt 12-stdg. Kochen mit 20% ig. HCl ebenfalls vollständige Hydrolyse. Hingegen läßt zweimaliges Eindampfen mit konz. HCl auf dem Wasserbad u. 3-stdg. Kochen mit 20% ig. HCl, sowie 15-stdg. Kochen mit 25% ig. H_2SO_4 (Hydrolyse von Eiereiweiß) beträchtliche Mengen an peptidgebundenem N zurück. Trypsin-erepsinverdautes Fleisch enthält 6—12% peptid-

gebundenen N. In diesen Fällen liegt demnach kein *totaler Abbau des Proteins* vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 8—27. 20/6. [7/5.] Kopenhagen. Physiol. Lab. der tier-ärztl. u. landwirtschaftl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

C. Beger, Aus der analytischen Praxis. 1. Anwendung eines *Bleimantels* beim Aufschließen fettreicher Milch zur *Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Will man sich bei Milch das Vortrocknen sparen, so verfähre man folgendermaßen: Man schließe in einem langhalsigen Rundkolben mit 30 ccm Phosphorschwefelsäure und einem Tropfen Hg auf. Den Hals des Kolbens und einen Teil des Kolbenbauches umgebe man mit einem Belag von Bleiblech. Die Stickstoffkolben stelle man etwa unter einem Winkel von 45° geneigt auf ein Stativ auf und lasse sie mit ihren Mündungen in den nachfolgend beschriebenen Abzug hineinragen. — 2. *Bleirohrabzug für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. Beim Aufschließen hat sich ein System von Bleiröhren, die in einen Schornstein münden, als sehr praktisch erwiesen. Der Abzug besteht aus einem 15 cm weiten Bleirohr, das horizontal in einem Gestell ruht u. mit seinem nach vorn gekehrten Ende durch einen abnehmbaren Bleideckel geschlossen ist. Das hintere Ende hat einen knieförmig gebogenen Ansatz, der direkt in den Schornstein mündet. In den horizontalen Teilen des Rohres sind zu beiden Seiten runde, mit kurzen Ansatzröhren versehene Ausschnitte angebracht.

3. *Anwendung von Seesand bei Kot- und Milchanalysen*. Es wurden erst dann befriedigende Rohfaserbest. im Kot erhalten, nachdem die Birnen, in denen der Kot mit H₂SO₄ und NaOH gekocht wird, nicht mehr mit Glaswolle allein, sondern auch noch mit einem Belag von Seesand beschickt wurden. Nebenbei weist Vf. noch auf einen zweckmäßig modifizierten *Rohfaserkochapparat* hin, dessen Figur sich im Original befindet. Auch bei der Fettbest. des Kotes erweist es sich als sehr zweckmäßig, die Substanz vorher innig mit Seesand zu vermischen. Weiter dient geglühter Seesand zu der bekannten Trockensubstanzbest. der Milch, hierzu bemerkt Vf. folgendes: Man prüfe jeweils den Seesand durch eine blinde Best. mit W. Es kommt vor, daß derselbe viel CaCO₃ enthält, beim Glühen bildet sich dann Ätzkalk, der Feuchtigkeit der Milch zurückhält. — 4. *Anwendung von Wachstuch bei der quantitativen Analyse*. Statt des üblichen Glanzpapieres bedient sich Vf. eines Wachstuches von besonders dünner Art. — 5. *Kippscher Apparat mit Abflußheber*. Ein mit einem Stück Gummischlauch versehener Heber wird fest in die Trichterröhre der oberen Kugel eingesetzt. Der App. kann sich dann jederzeit, wenn Gegendruck entsteht, in ein geeignetes Gefäß automatisch durch den Heber entleeren. — 6. *Verwendung des Thermoregulators nach Ostwald bei der künstlichen Verdauung*. Für die Verdaulichkeitsbest. nach STÜTZER hat sich der Thermoregulator nach OSTWALD sehr gut bewährt. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 427—36. Juli. Hohenheim. Landw. Vers.-Station.) HEIDUSCHKA.

Giulio Masoni, Beitrag zum Studium des Nachweises der Verfälschungen bei den Knochensuperphosphaten. (Vgl. Vf., S. 176.) Auf Grund seiner Verss. empfiehlt Vf. folgendes Prüfungsverf.: Vorprobe. Beim Erhitzen in der Porzellanschale u. nachherigem Glühen im Platintiegel entwickeln Knochensuperphosphate keine weißen Dämpfe, ebenso zeigen sie während des Glühens keine Gelbfärbung, und der erkaltete Rückstand ist weiß oder höchstens blaßziegelrot. Dieser Rückstand löst sich in w., 10%ig. HCl fast vollständig. — *Qualitative und quantitative Prüfung*. Man bestimmt: Feuchtigkeit, Gesamt-P₂O₅, citratlösliches P₂O₅, Gesamt-SO₃, den in einem Gemisch von HNO₃ + HCl unl. Rückstand. Die erhaltenen Werte werden auf die bei 100° getrocknete Substanz berechnet. Dann stellt man die Quotienten (Gesamt-SO₃ : Gesamt-P₂O₅) · 100 = *ST* und (Gesamt-SO₃ : Lösli.

P_2O_5 · 100 = *SS* fest. Diese Quotienten sollen bei einem guten Knochensuperphosphat nicht mehr wie 130 betragen. Die Differenz *SS-ST* soll nicht wesentlich sein. Der unl. Rückstand ist schon hoch, wenn er 1,3% erreicht. Wenn *SS* und *ST* viel unter 110 liegen, so ist das kein Zeichen für die Güte, es läßt dies auf Zusatz von gefällten Phosphaten schließen. — Außerdem kann man noch folgende Unterss. ausführen: Die Prüfung auf wesentliche Mengen Chloride in der wss. Lsg. (gefällte Phosphate). Unters. des getrockneten, wasserunl. Rückstandes u. Mk., ob kohlige Teilchen vorhanden sind (Asche), und ob mit *SS*. ein Aufbrausen stattfindet. In besonderen Fällen ist die Menge der Pyrophosphorsäure zu bestimmen. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 297—328. [Januar.] Pisa. Lab. f. landw. Chem. d. K. Univ.)

HEIDUSCHKA.

M. Dittrich, *Über Eisenoxydulbestimmungen in Silicaten*. (Nach Verss. von **A. Leonhard**.) Vf. hat die **PEBAL-DÖLDERS**che Methode zur Best. des Eisenoxyduls in Silicaten mit Ferrosalzlsgg. von bekanntem Gehalt geprüft. Er fand, daß durch Erhitzen der Mischung von Ferrosulfat, HF und H_2SO_4 im CO_2 -Strom auf dem Wasserbad eine Abnahme des Permanganatverbrauches stattfindet, die mit der Erhitzungsdauer und der Menge HF steigt. Ist das Gemisch frei von Mn, so sind die Fehler gering, können aber recht beträchtlich werden, wenn, wie in Gesteinen, Mn anwesend ist. Durch Zugabe von 1—2 g Kalium- oder Natriumsulfat (nicht Ammoniumsulfat) zu dem Reaktionsgemisch erhält man dagegen wichtige Werte, auch nach dem Erwärmen selbst bei Anwesenheit größerer Mengen von Mn. (Bericht über die Versammlungen des Oberrheinischen geologischen Vereins 2. 92—93. 29/3. Heidelberg. Priv.-Lab.)

ALEFELD.

F. Willy Hinrichsen und **Th. Dieckmann**, *Zur Analyse von Chrom-Wolframstahl*. (Vgl. Vf., Stahl u. Eisen 29. 1276; C. 1909. II. 2039.) Es werden verschiedene vergebliche Verss. zur quantitativen Best. von P_2O_5 neben WO_3 , sowie das bereits früher (l. c.) angegebene, hierfür geeignete Verf. erörtert. Dieses Verf. erscheint auch ohne weiteres anwendbar, wenn außer P u. W auch Cr zugegen ist. Handelt es sich ausschließlich um die *Ermittlung des P-Gehaltes im Wolframstahl*, so ist die vorherige Abscheidung von P_2O_5 und WO_3 durch Mercuronitrat nicht erforderlich. Es werden dann 4—5 g Späne in verd. HNO_3 gel., die Lsg. wird eingedampft und der Rückstand geglüht (Zers. der Nitrate); dann wird mit HCl aufgenommen und wieder eingedampft und durch längeres Erhitzen auf 130° SiO_2 u. WO_3 zum größeren Teile unl. gemacht. Nach dem Ausziehen der M. mit h. HCl wird mit W. verd., filtriert, eingeeengt und die P_2O_5 nach **FINKENER** gefällt, der Nd. in NH_3 gel. und nach **JÖRGENSEN** gefällt. Der aus SiO_2 und WO_3 bestehende Rückstand ist auf P_2O_5 zu prüfen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 229—46. Abt. 5. [Allgem. Chemie.]

RÜHLE.

F. Kietreiber, *Zur Analyse von Zinn-Legierungen*. Zur Analyse von Lagerweißmetallen, Britannia- und Schriftmetallen empfiehlt Vf. folgenden Analysengang: Man schmilzt 1 g der Legierung nach der Behandlung mit 10—15 ccm starker HNO_3 mit 25 g kryst. Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$), bis die M. nach dem Sieden einzutrocknen beginnt. Durch Digerieren mit W. werden Sn und Sb als Sulfometalle gelöst, während die Sulfide von Pb und Cu etc. ungelöst bleiben. Die Trennung des Sn vom Sb wird seit Jahren nach einer von **PANATOJOR** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1296; C. 1909. I. 1728) bestätigten Methode vollzogen, die auf der ungleichen Löslichkeit der Sulfide des Sn u. Sb in HCl verschiedener Konzentration beruht. Im Filtrat vom Sb-Nd. wird das Sn als Sulfid gefällt und mit HNO_3 oxydiert. Geringe Mengen des Antimonsulfids werden mit Br-HCl u. HNO_3 zu Sb_2O_4

oxydiert, größere Mengen werden nach KESSLER mit Chamäleon titriert. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 146—47. 15/6. Wien. Generalprobieramt.) ALEFELD.

John Phelps, *Die Genauigkeit der Münzgoldprobe*. Vf. untersucht die Resultate verschiedener Goldproben auf ihre wahrscheinlichen Fehler und kommt hierbei zu dem Ergebnis, daß der mittlere Fehler von 20 sorgfältigen Proben nicht über 0,01 per 1000 hinausgehen dürfte. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1272—77. Juni. Royal Mint.) FRANZ.

E. Dorsman und P. Van der Wielen, *Die Bestimmung der Jodzahl nach verschiedenen Pharmakopöen*. Die Best. der Jodzahl von Fetten und Ölen nach den Vorschriften der verschiedenen Pharmakopöen ergibt ziemlich beträchtlich voneinander abweichende Resultate. Es empfiehlt sich daher die Einführung einer internationalen Methode; als solche dürfte die Methode von WIJS am meisten zu empfehlen sein. (Pharmaceutisch Weekblad 47. 828—39. 23/7. Amsterdam.) HENLE.

G. Fendler und C. Mannich, *Zum Nachweis des Methylalkohols*. Vff. machen darauf aufmerksam, daß das von BUKOWSKI (Pharm. Post 43. 129; C. 1910. I. 1645) als „seine Methode“ bezeichnete Verf. sich nur durch nebensächliche, zum Teil unzweckmäßige Abänderungen von dem der Vf. (Arbeiten aus dem Pharmazeut. Inst. d. Univ. Berlin III. 243; C. 1906. II. 821) unterscheidet.

In dem Referat C. 1906. II. 821 muß es auf Zeile 12 von unten statt 2⁰/₁₀ig 20⁰/₁₀ig heißen. (Apoth.-Ztg. 25. 369. 25/5.) HEIDUSCHKA.

W. Steinfels, *Zur Frage der Bestimmung des Glycerins*. Vf. empfiehlt die HEHNERsche Bichromatmethode, die er in der Weise abgeändert hat, daß er den Überschuß des $K_2Cr_2O_7$ jodometrisch zurückmißt. Der Oxydationswert der $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. wird durch einen blinden Vers. ermittelt, den man jedesmal zugleich mit einer Glycerinbestimmungsreihe ansetzt, wodurch man sich von die Best. beeinflussenden Faktoren, wie Temp. der HEHNERschen Lsg., Beschaffenheit des verwendeten W., freimacht. Von der betreffenden Fl. wird eine Menge, deren Reinglyceringehalt 2 g nicht übersteigen soll, in einem Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel möglichst genau abgewogen, nötigenfalls mit möglichst wenig W. verd., die meist alkal. Fl. mit verd. H_2SO_4 vorsichtig angesäuert, dann mit verd. KOH schwach alkal. gemacht. In einem 250 ccm-Maßkolben wird die gesamte Fl. mit 20 ccm einer 10⁰/₁₀ig. $ZnSO_4$ -Lsg. versetzt, mit dest. W. bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt, ein Teil der Fl. durch ein trockenes Filterchen in ein trockenes Bechergläschen abfiltriert. Von diesem Filtrat werden 25 ccm in einem Erlenmeyer mit 25 ccm HEHNERscher Bichromatlsg. und 50 ccm H_2SO_4 (250 g H_2SO_4 in 1 l) und mit einem übergestülpten Bechergläschen 2 Stdn. auf dem sd. Wasserbade oder Dampf bade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt in einem 500 ccm-Maßkolben mit k. W. aufgefüllt und durchgeschüttelt. Zur Titration wirft man in einen $\frac{3}{4}$ l-Kolben 2 g KJ, löst in möglichst wenig W., gibt 10 ccm HCl (1:2) hinzu, läßt 25 ccm der Fl. aus dem Maßkolben zufließen, verd. mit W. auf etwa $\frac{1}{2}$ l und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat und Stärkelsg. (1:100). Die Methode liefert, wie Beleganalysen zeigen, gute Resultate. (Seifensieder-Ztg. 37. 793—95. 20/7. [1/7.]) ROTH-Cöthen.

S. Fachini und G. Dorta, *Beitrag zum Studium der Fettsäuren*. Vorläufige Mitteilung. Vff. weisen auf die Umständlichkeit der bekannten Methoden zur Trennung der fl. von den festen Fettsäuren hin und empfehlen hierzu die Anwendung des PAe. Die fl. Fettsäuren lösen sich leicht in jedem Verhältnis in PAe. Palmitinsäure, Arachinsäure sind darin bei gewöhnlicher Temp. swl., ll. sind

Laurin- und Myristinsäure. In der Wärme lösen sich auch die festen Fettsäuren, sie scheiden sich dann aber beim Abkühlen wieder aus. Aus Lsgg. 1:100 g fielen beim Abkühlen innerhalb 1 Stde. folgende Mengen aus: Stearinsäure 0° 0,9533 g, —18 bis —20° 0,9899 g; Palmitinsäure 0° 0,7422 g, —18 bis —20° 0,9709 g; Myristinsäure 0° keinen Nd., —18 bis —20° 0,9081 g. Bei einer Abkühlung auf —40 bis —45° blieben bei allen 3 SS. nur Spuren gel. Die Laurinsäure schied sich bei 0° und bei —18 bis —20° nicht aus. Auf folgende Weise gelang es auch, aus einer Mischung von festen und fl. SS. die ersteren fast quantitativ abzuschneiden: Das Säuregemisch wurde in PAe. gel., und zwar so, daß nicht mehr wie 1 g feste S. in 100 g Lsg. enthalten waren. Die Lsg. wurde dann 1 Stde. lang abgekühlt und in einer besonderen Vorrichtung abfiltriert. Letztere besteht aus 2 Trichtern, die sich auf einer Saugflasche befinden. Der Raum zwischen den beiden Trichtern ist mit Kältemischung ausgefüllt. Vff. wandten das Verf. auch auf Fette und Öle in folgender Weise an: 6—7 g Fett wurden mit alkoh. KOH verseift, die Seife in W. gel., mit PAe. und verd. H₂SO₄ behandelt u. die PAe.-Lsg. dann ca. 1/2 Stde. bei —40 bis —50° stehen gelassen. Die nach dieser Methode aus dem Arachisöl hergestellten Fettsäuren eignen sich gut zur Trennung u. zum Nachweis der *Arachinsäure*. Es genügt hier, auf —18 bis —20° abzukühlen, es krystallisiert so die gesamte Arachinsäure und Lignocerinsäure aus. Nach diesem Abkühlungsverf. lassen sich feste Fettsäuren in Ölen und Fetten nachweisen, und wahrscheinlich ist es auch bei der Butteranalyse anwendbar. (Boll. Chim. Farm. 49. 237—47. April. Mailand. Lab. d. Schule f. Öl- u. Fettindustrie.) HEIDUSCHKA.

Georg Lockemann, *Über den Nachweis kleiner Cyanmengen in Gemischen.* Die in der Laboratoriumspraxis bewährte Methode ist da am Platze, wo es sich um die Unters. von Stoffen handelt, welche die Anstellung der üblichen Berlinerblaureaktion nicht gestatten. — Berlinerblauprobe. Man erhitzt die Substanz mit verd. H₂SO₄ in einem Reagensrohr, dessen Öffnung durch ein Stück Fließpapier verschlossen ist, welches vorher in der Mitte mit wenig Natron- oder Kalilauge getränkt wurde. Sind Cyanide vorhanden, so wird die entweichende Blausäure vom Alkali aufgenommen. Nun benetzt man mit einigen Tropfen sehr verd. FeSO₄-Lsg., läßt kurze Zeit an der Luft liegen und behandelt nochmals mit Wasserdampf. Wird der Reaktionsfleck jetzt mit HCl befeuchtet, so erhält man, falls Cyanid zugegen war, einen Fleck von Berlinerblau. — In ähnlicher Weise läßt sich die Rhodanprobe durchführen, nur trinkt man außer mit KOH mit gelbem Schwefelammonium; durch HCN bildet sich bei Dampftemp. Alkalirhodanid. Nach dem Ansäuern mit HCl erhält man durch FeCl₃ Rotfärbung. — Beide Proben sind gleich empfindlich. Bei Anwendung von KCN ist die Empfindlichkeitsgrenze 0,03—0,04 mg CN, bei Kaliumferrocyanid 0,2—0,3 mg CN. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2127 bis 2128. 23/7. [1/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Inst. f. Infektionskrankh.) JOST.

A. C. Andersen, *Über die Bangsche Methode der Zuckerbestimmung und die Haltbarkeit der hierzu verwendeten Titerflüssigkeiten.* Die für die BANGSche Methode der Zuckerbest. erforderlichen Titerfl. müssen im Dunkeln aufbewahrt werden; auch unter diesen Umständen ändert sich indessen die Cu-Lsg., indem ihr Gehalt an Cuprisalz sich vermindert. Da aber die Hydroxylaminlg. haltbar ist, so kann man zu jeder Zeit durch eine neue Einstellung die Änderung feststellen. Bei Verwendung der Methode für Harnzuckerbestst. kann man gut bis 3 Monate alte Lsgg. benutzen. — Die genaueste Methode für Zuckerbestst. ist die von KJELDAHL ausgearbeitete, doch kann die BANGSche Methode ihrer leichten Ausführbarkeit wegen vortreffliche Dienste leisten, besonders wenn von vergleichenden Unters. die Rede ist. — Zur Entfärbung des Harnes ist Mercurinitrat zu empfehlen. 50 ccm Harn

versetzt man mit 25 ccm Hg-Lsg., neutralisiert mit 10%ig. NaOH u. verd. mit W. bis 100 ccm. Die Verwendung von Mercuriacetat in fester Form nach dem Vorschlage von NEUBERG dürfte eine wesentliche Verbesserung sein. (Biochem. Ztschr. **26**. 157—64. 14/6. [11/4.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

O. Rammstedt, *Kritische Betrachtungen über die Feinheitsbestimmungsmethoden der Weizen- und Roggenmehle.* (Vgl. Vf., Chem.-Ztg. **34**. 337; C. 1910. I. 1810.) Die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Verf. werden eingehend kritisch besprochen. Während Farbe, Säuregehalt, katalytische Eigenschaften, Stärke, Protein, Fett, Asche und Pentosane hierfür herangezogen worden sind, ist der Rohfasergehalt ziemlich vernachlässigt worden, obgleich er nach dem Vf. in hygienischer und zolltechnischer Hinsicht ausschlaggebend ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 231 bis 243. 30/6. [14/6.] Dresden.) RÜHLE.

R. Seibriger, *Über eine absolute Extraktbestimmung in der Gerste.* Vf. empfiehlt, die Extraktbest. durch 1-stdg. Erhitzen im Autoklaven auf 110° auszuführen, und beschreibt einen App., der die bequeme gleichzeitige Best. in 10 Proben gestattet. Die Methode gibt ebenso gute Resultate wie die übliche, von GRAF herrührende und ist in der Ausführung einfacher. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 321—23. 2/7. Berlin. Rohstoff- u. Stickstoffabt. der Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei.) PINNER.

W. Fahrion, *Zur Fettbestimmung in der Milch.* Zu der von EICHLÖFF und GRIMMER (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 114; C. 1910. I. 1457) empfohlenen Abänderung des GOTTLIEB-RÖSEschen Verf. verweist Vf. auf seine frühere Veröffentlichung (Chem.-Ztg. **30**. 267; C. 1906. I. 1908), in der bereits eine im wesentlichen gleiche Abänderung vorgeschlagen wurde. (Chem.-Ztg. **34**. 648—49. 21/6.) RÜHLE.

N. Gerber und **A. Ottiker**, *Zur Katalasebestimmung der Milch.* Es wird die Katalaseapparatur nach GERBER-LOBECK (D.R.G.M.) an Hand von Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben und damit erzielte Untersuchungsergebnisse besprochen. Der App. gestattet, im Gegensatz zum KONINGSchen App., die gesamte O-Menge zu messen. Es wurde gefunden, daß frische, normale Milch einzelner oder vieler Kühe nach 2 Stdn. stets unter 3 ccm O geben u. auch später nicht über 4 ccm (bei 9 ccm Milch u. 3 ccm 1%ig. H₂O₂). Eine O-Entw. von 3,5 ccm im Winter und 4 ccm im Sommer ist verdächtig. Wegen der Einzelheiten vgl. Original! Die Katalaseprüfung übertrifft die klinische Unters. insofern, als sie auch da rasch deutliche Anhaltspunkte über Abnormalitäten gibt, wo letztere versagt. (Vgl. N. GERBERS Co. m. b. H., S. 335.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 316—27. Juli. Zürich.) RÜHLE.

G. Koestler, *Zur Analyse des Emmentaler Käses.* Es werden Fragen, die Probestimmung und die Analyse betreffend näher erörtert und auf Grund der Unters. einer größeren Zahl von Emmentaler Käsen Mittelzahlen für deren Zus. gegeben. Danach bietet bei der *Trockensubstanzbest. des Emmentaler Fettkäses* die Erreichung guter Gewichtskonstanz keine Schwierigkeiten, wenn 5—8 g fein zerriebene Käsemasse rasch mittels Differenzwägung aus dem Wägegäschchen in flache Porzellanschälchen gewogen, sofort im Vakuumexsiccator einen Tag vorgetrocknet u. dann im Wassertrockenschrank 2—2,5 Stdn. erhitzt werden, bis zwei aufeinander folgende Wägungen um nicht mehr als 2 mg differieren. Bei regelrecht hergestelltem Emmentaler Käse scheint das Fett durch die ganze M. gleichmäßig verteilt zu sein. Die Entnahme eines Bördlings in der Mitte zwischen Mitte und Rand genügt im allgemeinen, um einen normal gereiften, nicht zu alten Emmentaler Käse auf seinen

Durchschnittsfettgehalt zu untersuchen. Ein Fettgehalt von 45% der Käsetrockensubstanz scheint im allgemeinen bei der üblichen Herstellungsweise für Vollfettkäse erreicht zu werden. Eine Anzahl Analysen ergaben im Durchschnitt folgende Werte:

Zahl der Analysen		Wassergehalt	Trockensubstanz	Fettgehalt	Eiweißgehalt
		%	%	% der Trockensubstanz	
1.	37	33,63	66,37	48,53	41,42
2.	10	33,09	66,91	47,00	41,64

Die Analysen zu 1. sind vom Vf. zu 2. von JENSEN und PLATTNER (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1906. 423) ausgeführt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 289—99. Juli. Rütli-Zollikofen. Chem. Lab. d. Molkereischule.) RÜHLE.

C. G. L. Wolf und Mc Kim Marriot, *Bestimmung von Ammoniak und Harnstoff im Blut*. Das geschlagene und filtrierte Blut (100 ccm) wird mit 50 ccm gesättigter NaCl-Lsg. versetzt, unter dauerndem Rühren wird 250 ccm Methylalkohol zugefügt; man filtriert, in 100 ccm das NH_3 nach Zusatz von 10 ccm 2-n. Sodalsg. im Vakuum in zwei DRECHSELSche Flaschen mit 25 ccm $\frac{1}{50}$ -n. H_2SO_4 destilliert, was bei 40—50° 40 Minuten in Anspruch nimmt. Im Rückstand wird der Harnstoff nach FOLIN bestimmt oder nach PFLÜGER-SCHÖNDORFF durch Phosphorsäure gespalten. (Biochem. Ztschr. 26. 165—70. 14/6. [29/4.] New-York City. Chem. Lab. des CORNELL Univ. Medic. College.) RONA.

L. Michaelis und P. Rona, *Bemerkung zu der Abhandlung von Bang, Lyttkens und Sandgren: Über die Bestimmung des Blutzuckers*. (Vgl. S. 43.) Prioritätsansprüche auf die Enteiweißungsmethode mittels kolloidaler Körper (Eisen-, Kaolinmethode. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 104. 20/6. [14/5.]) GUGGENHEIM.

Henrik Bull und Leif Saether, *Kann man die Natur des zur Herstellung von Ölsardinen verwendeten Pflanzenöles erkennen?* Vf. geben einen indirekten Weg an, um die Best. der Jodzahl des angewandten Pflanzenöles zu ermöglichen, da die direkte Best. der Konstanten dieses Öles nicht zum Ziele führt, weil das Pflanzenöl sich mehr oder weniger mit dem Sprotenöle vermischt hat. (Chem.-Ztg. 34. 733 bis 734. 12/7. Bergen [Norwegen.]) RÜHLE.

Schnegg, *Läßt sich aus dem Tausendkörnergewicht der Mälzungsschwand berechnen?* Vf. zeigt, daß die guten Resultate von MOUFANG (S. 338) auf Rechenfehlern beruhen. Ob trotzdem die Methode brauchbar ist, müssen noch eingehende Verss. lehren. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 355—57. 16/7. 366. 23/7.) PINNER.

Ed. Moufang, *Erwidern auf die Ausführungen von Schnegg* (vgl. vorst. Ref.). Polemik. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 357. 16/7.) PINNER.

A. Eibner und O. Hue, *Über Terpentinöle und ihre Ersatzmittel. I. Bestimmung von Benzinen und Petroleum in Terpin- und Kienölen mittels Schwefelsäure*. Vf. haben die HERZFELDSche Methode (vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. 9. 454; C. 1904. I. 548) zur Terpinölunters. mittels H_2SO_4 auf Grund zahlreicher Verss. wie folgt abgeändert. Die Bestimmung wird in einer Schüttelbürette (Bezugsquelle BENDER & HOBEIN, München) ausgeführt, die im Original näher beschrieben und abgebildet ist. Man gibt zunächst 15 ccm konz. H_2SO_4 , $d = 1,84$, in die Schüttelbürette, läßt $\frac{1}{2}$ ccm von dem zu untersuchenden Terpinöl zufließen, verschließt

mit dem Stopfen, schüttelt durch, bis die Hauptrk. vorbei ist. In 15—50 Min. gibt man 10 cem Terpentinöl zu, schüttelt nochmals durch u. liest den Rückstand nach 6 Stdn. ab. Beträgt er nicht über 2 cem, so liegt wahrscheinlich reines Terpentinöl vor. Man läßt die Polymerisationsprodd. bis auf den Rückstand gut abfließen, je nach der Größe des Rückstandes behandelt man diesen mit verschiedenen Mengen rauchender H_2SO_4 vom Anhydridgehalt von etwa 20% laut folgender Tabelle:

Rückstand nach Behandlung mit 15 cem konz. H_2SO_4	Menge der anzuwendenden rauch. H_2SO_4 (etwa 20% SO_3)	Rückstand nach Behandlung mit 15 cem konz. H_2SO_4	Menge der anzuwendenden rauch. H_2SO_4 (etwa 20% SO_3)
5 °	2,04 cem	7,0 cem	2,2 cem
10 „	2,41 „	5,8 „	1,8 „
15 „	2,78 „	5,2 „	1,5 „
20 „	3,16 „	4,6 „	1,2 „
25 „	3,53 „	4,0 „	0,7 „
30 „	3,90 „	3,4 „	—
35 „	4,28 „	2,8 „	—

Bei Abweichungen muß man interpolieren. Die rauchende H_2SO_4 wird wie oben allmählich zugesetzt und der Rückstand nach $\frac{3}{4}$ Stde. abgelesen. Reine Terpentinöle geben 0—3% Rückstand (0—0,3 cem); beträgt er über 4%, so liegt eine Verfälschung vor.

Die refraktometrische Unters. ergab, daß bei reinen Terpentinölen der Brechungsindex des Rückstandes wesentlich größer, dagegen bei verfälschten stets geringer wird als der des ursprünglichen Öles. Dies ist wertvoll, wenn geringe Verfälschungen vorliegen. Die Best. des Brechungsindex allein gibt keinen sicheren Aufschluß über die Reinheit des Öles. Zusammenfassung. Die Methode ist ausgearbeitet für reine Terpentinöle und deren Verfälschungen mit Petroleum u. Bzn., nicht für Sangajol und diesem ähnliche Ersatzmittel. Die Fehler sind gering; nur vereinzelt treten Abweichungen von -1% , bezw. $+2\%$ auf. Hinsichtlich des ausführlichen Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. 34. 643—45. 21 6. 657—59. 23 6. München. Versuchsanstalt f. Maltechnik.) ALEFELD.

Linke, Zur Prüfung des Narkosechloroforms mittels Formaldehydschwefelsäure. Vf. war durch frühere Unterss. (Apoth.-Ztg. 25. 189. 285) zu dem Resultate gekommen, daß die Ausdehnung der Probe mit reiner H_2SO_4 auf 48 Stdn. nicht notwendig erscheint und in der Praxis schwer durchführbar ist. In bezug auf die Formaldehydschwefelsäureprobe kam Vf. zu dem Ergebnis, daß die Notwendigkeit dieser Probe erst dann als erwiesen angesehen werden kann, wenn nachgewiesen ist, daß es Chlff. im Handel gibt, die die Formaldehydprobe nicht halten, während sie die verlängerte H_2SO_4 -Probe bestehen. Diesen Nachweis hat nun ZIEGLER erbracht, und Vf. teilt den Bericht darüber mit, auch STADELMAYRS (S. 490) Mitteilungen bilden einen weiteren Beitrag zu dieser Frage. (Apoth.-Ztg. 25. 426. 11 6. Berlin. Städt. Krankenhaus im Friedrichshain.) HEIDUSCHKA.

W. Herzberg, Neues auf dem Gebiete der Papierprüfung im Jahre 1909. Zusammenfassender Bericht über im Jahre 1909 veröffentlichte Arbeiten über Erweiterung der Papierprüfungsverf. und über angewandte Papierprüfung. (Vgl. Vf., S. 249 und Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 27. 151; C. 1909. II. 874.) (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 247—75. Abt. 3. [papier- u. textiltechnische Prüfungen].) RÜHLE.

Technische Chemie.

Franz Hundeshagen, *Die Zusätze für die Wasserreinigung*. Erläuternde Bemerkungen zu der früheren Abhandlung (S. 178) hierüber. Das von DRAWE (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 52; C. 1910. I. 1988) angezogene Enthärtungsbeispiel ergibt für den Sodabedarf einen ganz unmöglichen niedrigen Wert. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1262. 8/7. [28/5.] Stuttgart.) RÜHLE.

Drawe, *Die Zusätze für die Wasserreinigung*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Es ist gar nicht anzunehmen, daß die Berechnung der Zusätze aus der Analyse dieselben Werte gibt wie ihre Best. nach dem abgekürzten Verf. des Vf.; die nach diesem Verf. ermittelten Werte hält Vf. nach wie vor für die richtigeren. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1262—63. 8/7. Görlitz.) RÜHLE.

E. J. Read, *Die krystallinischen Produkte beim Abbinden von Portlandzement*. Vf. hat den Vorgang mit dem Mikroskop verfolgt. Zu dem Zwecke wurde gemahlener Zement mit W. oder Kalkwasser in wechselnden Verhältnissen angerührt, die M. in eine zur Beobachtung u. Mk. geeignete Form gebracht und diese, zur Abhaltung von Luft, mit Paraffinwachs oder einem indifferenten Zement überzogen. Es konnten zwei Arten von Krystallen unterschieden werden, nämlich *Tetracalciumaluminat* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, nach LE CHATELIER) und *Calciumsulfoaluminat*. Zement kann sowohl nur die eine oder die andere dieser Verb. oder beide zugleich enthalten; hinzu treten später große, unregelmäßige Krystalle von Calciumhydrat. Das Tetracalciumaluminat krystallisiert je nach der Art seiner Gewinnung in sphärischen Aggregaten langer Nadeln oder kompakten Sphärolithen u. in hexagonalen Platten. Von dem Sulfoaluminat gibt es zwei Arten: die eine entsteht durch Gipszusatz, die andere, wenigstens zum Teil, bei Ggw. von Alkalisulfaten u. -aluminaten; beide krystallisieren in Form von Nadeln. CANDLOT gibt folgende Formel dafür an: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Nach einigen Monaten wird das mikroskopische Bild der Zubereitung infolge Bindung von W. trübe; die M. zeigt dann nach dem Aufhellen mit Paraffinöl die von MICHAELIS beschriebene Struktur, in der aber das hexagonale Aluminat sichtbar bleibt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 735—36. 30/6. [2/5.*].) RÜHLE.

H. Burchartz, *Versuche mit gefrorenem und wieder aufgetautem Mörtel und Beton*. Zu den Vers. dienten zwei langsam bindende, raumbeständige, fein gemahlene Zemente. Die Abbindezeit, vom Zeitpunkte des Auftauens an gemessen, erlitt selbst durch tagelanges Verharren des Zementbreies in gefrorenem Zustande keine Veränderung; durch längeres Lagern in einem Raume von 0° wurde der Abbindevorgang verzögert. Einige Stunden Frost beeinflussten die Erhärtung des Mörtels und Betons nicht wesentlich; es scheint, als wenn weicher Mörtel und Beton der Einw. des Frostes besser widerständen als nur erdfeuchter Mörtel u. Beton. Lange andauernder Frost verzögerte den Erhärtungsfortschritt umso mehr, je länger er dauerte. (Vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 1; C. 1910. I. 1066.) (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 276 bis 282. Abt. 2. [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

W. Rosenkranz, *Landwirtschaftlich-chemische Industrie*. (Rubenzucker- und Stärke-zuckerindustrie.) Bericht über Fortschritte im Jahre 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 353—59. 15/7.) BLOCH.

Arthur Klein, *Cellulose, Holz, Papier, Kunstseide*. Gedrängte Übersicht. (Chem.-Ztg. 34. 521—22. 19/5. 530. 21/5. Budapest.) HÖHN.

W. Herbig, *Fette und Öle*. Jahresbericht für 1909. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 28—33. Februar. 40—45. März. 67—72. April. 94—98. Mai. 121—26. Juni u. 148—50. Juli. Chemnitz.) ROTH-Cöthen.

L. Ubbelohde, *Über Seifenfabrikation*. Wie aus neueren Arbeiten (vgl. FRANÇOIS MERKLEN, Die Kernseifen, ihre Zusammensetzung und Fabrikation vom Standpunkt der physikalischen Chemie, übersetzt von Dr. FRANZ GOLDSCHMIDT, 1907, Verlag von WILHELM KNAPP) hervorgeht, ist das Verhalten der Fettsäuren eine Funktion ihrer Zus. Umfangreiche systematische Arbeiten sind erforderlich, um festzustellen a) das Verhalten der reinen einzelnen Fettsäuren bei der Seifendartst., d. h. ihr Verhalten gegenüber allen in Frage kommenden Laugen, Salzlsgg. und Gemischen derselben, b) wieweit die einzelnen Fettsäuren ihre Eigentümlichkeiten auch in Mischung miteinander bewahren. Derartige Unterss. sind im Chemisch-technischen Institute der Technischen Hochschule in Karlsruhe seit 1908 in Angriff genommen worden, über die berichtet werden soll, so zunächst über eine gemeinsam mit **Theodor Richert** ausgearbeitete Laboratoriumsmethode zur Best. des Verhaltens der Fettsäuren bei der Darst. von Seifen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 1—3. Januar. Karlsruhe i. B. Techn. Hochsch.) ROTH-Cöthen.

Hugo Dubovitz, *Chemische Betriebskontrolle der Stearinfabrikation*. Vf. bespricht die Einrichtung von Fettlaboratorien, die Vorbereitungsarbeiten zur Unters., die Wahl geeigneter Anlagen u. dgl. Zur Reinigung von *Büretten* in Fettlaboratorien empfiehlt Vf. etwa 10%ig. k. KOH, die einige Jodkristalle gel. enthält. Die Betriebskontrolle erstreckt sich auf I. Rohmaterialien. a) Hilfsmaterialien, Reaktive, α) Magnesia, Kalk, Zinkoxyd, β) Zinkstaub, b) eigentliche Rohmaterialien, Fettstoffe. Hierbei empfiehlt Vf. zur Fettdest. in Ä., PAe. etc. einen *elektrischen Destillierofen*, der aus einem Weißblechkasten besteht, in dem eine kaum mehr leuchtende, mehr Wärme abgebende, gebrauchte Glühbirne von 32 Kerzen befestigt ist. Zum Abmessen der Jodlsg. benutzt Vf. eine *automatische Pipette*. Auch die *Regenerierung der Rückstände von der Jodzählbest.* beschreibt Vf. II. Die eigentliche analytische Betriebskontrolle. Besprochen wird 1. Kontrolle der Fettspaltung, a) alkalische Verseifung (Autoklavenverseifung), b) saure Verseifung (Acidifikation, Sulfurierung), c) Pressen des Stearins im Laboratorium, d) Olein (Elain), e) Bereitung von Kerzenmassen, f) Unters. der Glycerinwässer. — 2. Unters. der Endprodd., a) Kerzen, b) Glycerin. (Seifensieder-Ztg. 37. 285—86. 16/3. 355—56. 31/3. 407—8. 13/4. 467—68. 27/4. 513. 11/5. 567—68. 25/5. 626—28. 8/6. 674—75. 22/6. Budapest.) ROTH-Cöthen.

G. R. Wahlmann, *Über ein Hilfsmittel beim Abmustern von Vergleichsfärbungen*. Wenn die Beurteilung des Stärkeunterschiedes verschiedener Ausfärbungen Schwierigkeiten macht, so empfiehlt es sich, die Ausfärbungen unter Verwendung von Augengläsern aus farbigem Glas zu betrachten. Bei Anwendung eines blaugrünen Glases lassen sich z. B. noch 2—3% Differenz in der Stärke von Chinolingelb gut erkennen. (Färber-Ztg. 21. 233. 15/7.) HENLE.

A. Chaplet, *Übersicht über den Stand der chemischen Textilindustrie im Jahre 1909*. Besprechung neuerer Arbeiten, die sich beschäftigen mit der Erzeugung künstlicher Faserstoffe, mit Bleich-, Färbe- und Appretierverff. und mit der Darst. von Farbstoffen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 209—19. 12/6.) HENLE.

Felix Fritz. *Feuersicheres Linoleum.* Ein unverbrennbarer Stoff mit den guten Eigenschaften des Linoleums läßt sich nicht schaffen, da er mindestens als Bindemittel den leicht verbrennbaren Linoleumzement enthalten muß. Dagegen läßt sich erreichen, die Möglichkeit der Weiterverbreitung von Feuer durch einen Linolenumbelag zu verhindern. Verss., das Korkmehl in der Linoleummischung durch Asbest, Kieselgur, gemahlene Schachtelhalme etc. zu ersetzen, waren erfolglos. Vorteilhafter erwies es sich, dem Linoleumstoff Materialien einzuverleiben, die beim Erhitzen feuerlöschende Gase entwickeln. Besonders bewährte sich hierfür Natriumbicarbonat; man mischt zweckmäßig 20 kg Korkmehl, 17 kg Linolenzement, 8 kg Natriumbicarbonat und 4 kg Ocker miteinander. Die als Grundgewebe dienende Jute kann auch noch mit einer schwachen Natriumbicarbonatlg. getränkt und dann wieder getrocknet werden. Ein so hergestelltes Linoleum hat die Eigenschaft, wenn angezündet, in kürzester Zeit die Flamme verlöschen zu lassen und das Feuer nicht weiter zu verbreiten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 187. August. Bremen.)
ROTH-Cöthen.

René P. Duchemin, *Gewinnung von Aldehydharzen durch Verkohlung von Holz in geschlossenen Gefäßen.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Resultate der von ihm in Gemeinschaft mit **P. Bardy** seit 2 Jahren unternommenen Verss. — Leitet man die bei der trocknen Dest. des Holzes aus der Retorte austretenden Dämpfe zunächst, nachdem sie vom mitgeführten Teer befreit sind, in sog. Sättiger, z. B. in mit Soda beschickte Waschflaschen, so nimmt die Fl. anfangs, solange sie alkal. ist, eine braune bis schwärzliche Färbung an, die weiterhin, wenn die Rk. eine saure geworden ist, goldgelb wird unter gleichzeitiger Abscheidung einer schwarzen, amorphen, plastischen, nicht klebenden M. Beim Erhitzen schm. diese M., verliert ihr W. und geht, wenn man die Temp. nicht über 200° steigen ließ, beim Erkalten in eine harte, schwarze M. von muscheligen Bruch über. Ein Prod. von dem gleichen Aussehen entsteht beim Erhitzen von großen Mengen rohen, entteerten Holzessigs am Rückfußkühler. Indirekt erhält man ein derartiges Harz durch Erhitzen der schweren Holzteeröle mit Formaldehyd u. HCl. Wird der rohe Holzgeist bei aufgesetzter Kolonne rektifiziert, so erhält man zwischen 190 u. 250° ein Öl, welches sich auf Zusatz von NaOH in ein hellgelbes, in Natronlauge unl., an der Luft sich oberflächlich schwärzendes Harz verwandelt.

Die bei der trocknen Dest. des Holzes direkt entstehenden Harze sind Kondensationsprodd. aus Phenol u. Aldehyd. Neben Formaldehyd bildet sich bei der Dest. auch etwas Acetaldehyd. — Die direkt entstandenen Harze sind I. in Alkalien, II. in Holzgeist, Bzl., Methylacetat und Aceton, und zwar um so leichter, je niedriger die Destillationstemp. war. Bei höherem Erhitzen scheiden diese Harze zuerst einige Tropfen Öl von Phenolcharakter ab, dann blähen sie sich auf und verwandeln sich in eine koksähnliche Masse. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 473—79. 5,6.)
DÜSTERBEHN.

Lawrence Ottinger, *Die Imprägnierung von wachsendem Holz.* Um den lebenden Baumstamm wird eine die Bastfasern trennende Kerbe geschnitten, die nach außen mittels Schnurpackung abgeschlossen und durch eine kleine Öffnung mit Farblsg. etc. gefüllt wird. Der Farbstoff verteilt sich dann in der Holzmasse entsprechend der Maserung; der Kern bleibt ungefärbt. Besonders gut wird Tannin aufgenommen. Verschiedene SS., besonders Essigsäure, steigern die Wrkg. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 539—40. 16/5. [25 2*].)
HÖHN.

L. Gurwitsch, *Chemie und Technologie des Erdöles.* Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1299—1306. 15/7. 1353—59. 22/7. [28/4]. St. Petersburg.)
BLOCH.

A. Rispler, *Die Großindustrie des Steinkohlenteers. Die Verarbeitung der Rohöle. Naphthalinfabrikation.* Fortsetzung von Chem.-Ztg. **34.** 349; C. **1910.** I. 1904. (Chem.-Ztg. **34.** 545—47. 26/5. 730—31. 12/7. 747—50. 14/7.) HÖHN.

Carl Stützer, *Über die Fabrikation des Trinitroglycerins und die bei Anwendung von Mischsäuren verschiedener Zusammensetzung erzielten Ausbeuten.* Vf. berichtet über gute Resultate, die bei der Nitrierung von Glycerin unter Anwendung rauchender Schwefelsäure (vgl. NATHAN, RINTOUL, Journ. Soc. Chem. Ind. **27.** 193; C. **1908.** II. 496) erhalten wurden. — Ein von VOLFERT konstruierter *Probenitrierapparat* ist abgebildet. Zu beziehen von E. GREINER, Stützerbach. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5.** 165—67. 1/5. Hamburg.) HÖHN.

Georg Pinkus, *Das Wachs der Florabüste.* Vf. hält gegenüber KISSLING (S. 47) seine Ausführungen aufrecht u. kritisiert seinerseits die Einwürfe KISSLINGS, bezw. BERGS. (Chem.-Ztg. **34.** 577—78. 2/6.) RÜHLE.

Ragnar Berg, *Nochmals das Wachs der Florabüste.* Die von PINKUS geübte Kritik (s. vorst. Ref.) wird zurückgewiesen. Wenn das Florawachs wirklich etwas Walrat enthält, so kann dieser nur durch Verwendung verfälschten Bienenwachses in die M. gekommen und kein Hauptbestandteil derselben sein. (Chem.-Ztg. **34.** 622. 14/6. [6/6.] Loschwitz.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8n. Nr. 224384 vom 2/5. 1909. [19/7. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223404 vom 4/2. 1909; C. **1910.** II. 345.)

Eduard Zeidler und **Paul Wengraf**, Guntramsdorf, N.-Ö., *Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz unter Verwendung von Druckfarben, welche außer den für die Erzeugung von Anilinschwarz dienenden Bestandteilen p-Phenylendiamin enthalten.* Es wurde gefunden, daß man an Stelle von p-Phenylendiamin auch dessen Derivate verwenden kann, und zwar solche, in denen die Substitution im Benzolkern oder in der Aminogruppe oder in beiden erfolgt ist. Es sind genannt: p-Toluyldiamin, Mono- und Dichlor-p-phenylendiamin, Nitro-p-phenylendiamin, p-Phenylendiaminsulfosäure, Acet-p-phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin. Weiterhin lassen sich das p-Phenylendiamin u. seine Derivate durch solche Körper ersetzen, welche statt der einen Aminogruppe eine Nitrosogruppe enthalten, wie z. B. durch Nitrosodimethyl- oder -diäthylanilin usw.

Kl. 12g. Nr. 224489 vom 3/6. 1909. [21/7. 1910].

Theodor Svedberg, Upsala, *Verfahren zur Herstellung von flüssigen oder festen kolloidalen Solen oder Gelen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß eine kristalloidale Lsg. des in den kolloidalen Zustand zu überführenden Körpers erwärmt und dann in erwärmtem Zustand in ein ebenfalls erwärmtes Dispersionsmittel eingeführt wird, worauf das Lösungsmittel in bekannter Weise, z. B. durch Kochen, entfernt u. das erhaltene Sol bis zur erforderlichen Konzentration verdunstet wird. Man kann hierauf nach bekannten Verff. ein Schutzkolloid zusetzen oder durch Einkochen bis zur Trockenheit das fl. Sol in ein festes Sol oder durch Elektrolytzusatz in Gelform überführen. Diejenigen Körper, die in kolloidale Form gebracht werden sollen, behalten hierbei ihren Molekularzustand unverändert bei. Das

Lösungsmittel kann aus einer beliebigen Fl. bestehen, in der der in kolloidale Form zu überführende Körper krystalloidal l., u. die außerdem mit dem Dispersionsmittel ganz oder teilweise mischbar ist. Als Dispersionsmittel kann eine Fl. benutzt werden, worin der in kolloidale Form zu überführende Körper krystalloidal unl. ist. Ist z. B. der in kolloidale Form zu überführende Körper *Wachs* und das Dispersionsmittel *W.*, so kann als Lösungsmittel zweckmäßig Äthylalkohol verwendet werden. Ist der erwähnte Körper *Kautschuk* u. das Dispersionsmittel Äthylalkohol, so wird als Lösungsmittel z. B. *Bzl.* verwendet.

Kl. 12i. Nr. 224480 vom 2/9. 1908. [21/7. 1910].

Société d'Électro-Chimie, Paris, und **Paul Léon Hulin**, Grenoble, *Apparat zur Darstellung von Alkalisuperoxyd durch Einwirkung von Luft auf Alkalimetall.* Der App. ist gekennzeichnet durch eine in einer Kammer aus Mauerwerk liegend angeordnete Retorte, die durch eine horizontale Scheidewand in zwei Kammern geteilt ist, die nur an einem Ende der Scheidewand miteinander in Verb. stehen, und von denen am anderen Ende die obere mit einer Eintrittsöffnung für die oxydierende Luft und die untere mit einem Austritt für die Abgase versehen ist, in Verb. mit einem oberhalb der Retorte angeordneten elektrischen Heizkörper zur Hervorbringung der nötigen Temp.

Kl. 12i. Nr. 224566 vom 18/3. 1909. [20/7. 1910].

Steaua Romana, Petroleum-Gesellschaft m. b. H., Regensburg, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefeldioxyd, flüssigen Kohlenwasserstoffen und Koks aus dem bei der Raffination der Mineralöle mit Schwefelsäure erhaltenen Säureteer.* Die Vergasung des Säureteers verläuft in befriedigender Weise, wenn man während der Vergasung in die Vergasungsretorte vorerhitzte Luft einführt, welche den Schwefel der Schwefelverb. zu Schwefeldioxyd oxydiert. Man erhält dabei: 1. Ein Gasgemisch, welches hauptsächlich aus Schwefeldioxyd, Stickstoff und überschüssiger Luft neben kleinen Mengen von Kohlensäure und von gasförmigen KW-stoffen besteht. — 2. Fl. KW-stoffe. — 3. Koks. Die Vergasung geschieht bei verhältnismäßig niedriger Temp. zwischen 250 u. 350°.

Kl. 12o. Nr. 224346 vom 18/12. 1908. [16/7. 1910].

Max Haase, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Monojodsalicylsäureamid und dessen Homologen.* Es werden die Amide von *Salicylsäure* oder ihren Homologen in alkal. Lsg. mit Jodjodkaliumlsg. behandelt, wobei die Menge des verwendeten freien Jods weniger beträgt, als zur Monojodierung der Verb. notwendig ist. *Jodsalicylsäureamid* bildet weiße Blättchen; F. 230—231°; unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A. oder Ä. Das Prod. soll therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 224386 vom 7/11. 1908. [20/7. 1910].

Saccharinfabrik, Aktiengesellschaft, vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. E., *Verfahren zur Aufarbeitung freie Chlorsulfonsäure enthaltender Reaktionsgemische.* Es wurde gefunden, daß es ohne Schädigung der Ausbeute möglich ist, das Reaktionsgemisch so zu zersetzen, daß gasförmige Salzsäure und hochprozentige Schwefelsäure von etwa 50° Bé. entstehen. Trägt man direkt in das Reaktionsgemisch eine geringe Menge *W.* ein, so kann man, ohne daß eine erhebliche Erhöhung der Temp. eintritt, die Rk. so leiten, daß aus der im Überschuß angewandten Chlorsulfonsäure sämtliche Salzsäure gasförmig entweicht, während sich bei weiterem Zusatz von *W.*, z. B. das *Toluolsulfochlorid* als ölige Schicht auf der Schwefelsäure von 50° Bé. abscheidet und von dieser leicht getrennt werden kann. An Stelle eines wertlosen Gemisches von wss. Salz- u. wss. Schwefelsäure

wird bei dieser Art der Zers. trockenes Salzsäuregas neben Schwefelsäure erhalten. An Stelle von W. kann man zur Zersetzung des Reaktionsgemisches diesem auch vorteilhaft wss. Salzsäure zusetzen. Dadurch wird gleichzeitig auch der in dieser wss. Salzsäure enthaltene Chlorwasserstoff gasförmig entbunden u. als gasförmige Salzsäure nutzbar gemacht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Benzol*-, *Toluol*-, *Nitrobenzolsulfochlorid* und von *Thioindigo* (aus *Acetylenbisthio-salicylsäure*).

Kl. 12^o. Nr. 224490 vom 16/5. 1909. [19/7. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von β -Anthrachinonylisocyanat aus β -Aminoanthrachinon*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das aus β -Aminoanthrachinon u. Phosgen in der Kälte entstehende β -Anthrachinonylharnstoffchlorid in fertigem Zustande bei Ggw. eines Verdünnungsmittels erhitzt. Beim direkten Erhitzen von α -Aminoanthrachinon mit Phosgen entstehen undefinierbare Prodd.; β -Aminoanthrachinon liefert so hauptsächlich den symm. β, β -Dianthrachinonylharnstoff. β -Anthrachinonylisocyanat bildet farblose Krystalle, F. 173°. Zum Umkrystallisieren eignet sich Xylol, dem zweckmäßig etwas Phosgen zugesetzt wird. Das β -Anthrachinonylisocyanat ist fast unl. in Ä., Schwefelkohlenstoff und Lg., l. in Benzolkohlenwasserstoffen, Nitrobenzol und Chlf., wl. in Tetrachlorkohlenstoff. Beim Übergießen mit konz. oder mäßig verd. Schwefelsäure wird unter Kohlendioxydentw. das β -Aminoanthrachinon regeneriert.

Kl. 12^o. Nr. 224567 vom 23/1. 1906. [20/7. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten aus Arylthioglykolsäuren und deren Derivaten*. Es wurde gefunden, daß man zu Leukoverbb. schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe der Thiophengruppe gelangt, wenn man die Arylthioglykolsäuren vom Typus $R \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 R_1$ (wolin R einen einfachen oder substituierten Benzol- oder Naphthalinrest und R_1 Wasserstoff, Metall oder ein Alkyl oder Aryl bedeutet) mit Ausnahme der o-carboxylierten Verbb. der inneren Kondensation unterwirft. Von den als Ausgangsmaterialien dienenden Arylthioglykolsäuren sind in der Literatur die *Phenyl*-, die *o-Tolyl*-, die *p-Tolyl*- und die *p-Bromphenylthioglykolsäure* beschrieben. Die Homologen und Analogen, beispielsweise die *Naphthylthioglykolsäuren*, können in der gleichen Weise wie die bisher bekannten Arylthioglykolsäuren durch Einw. von Chloressigsäure oder deren Salzen und Estern auf die entsprechenden Thiophenole oder Arylrhodanide oder auch auf die Arylxanthogenate erhalten werden. Zur Ringschließung werden sogenannte saure Kondensationsmittel, wie Phosphorsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure, wasserfreie Oxalsäure, Chlorzink, Kaliumbisulfat, Chlorsulfosäure, Aluminiumchlorid etc., verwendet. Im Falle der Verwendung von Chlorsulfosäure oder konz. oder rauchender Schwefelsäure als Kondensationsmittel hat deren Einw. nur so lange und bei so niedriger Temp. zu erfolgen, daß eine erhebliche Sulfierung oder eine nennenswerte Farbstoffbildung noch nicht stattfindet. Die entstehenden Leukoverbb. sind in reinem Zustand farblose, in Alkalien l. Verbb., welche zum Teil mit Wasserdampf flüchtig sind und bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in Küpenfarbstoffe übergehen, welche sich wegen ihrer schönen roten bis violetten und blauen Nuance, ihrer großen Echtheit und ausgiebigen Deckkraft vorzüglich zur Küpenfärberei eignen. Aus *p-Tolylthioglykolsäureäthylester* entsteht *5-Methyl-3-oxy-(1)-thionaphthen*, lange, farblose Nadeln, F. 103°; sll. in Bzl. und in h. Schwefelkohlenstoff. — Aus *p-Chlorphenylthioglykolsäure*, F. 107°, erhält man das *5-Chlor-3-oxy-(1)-thionaphthen*, welches mit Wasserdampf flüchtig ist u. aus Petroläther in farblosen Nadelchen vom F. 100° krystallisiert. — α -Naphthylthioglykolsäure liefert

eine gelblich gefärbte Leukoverb. swl. in k., ll. in h. W., ll. in A. u. Ä. u. nicht flüchtig mit Wasserdampf. In verd. Natronlauge löst sie sich leicht zu einer braunen Küpe, welche an der Luft rasch einen blauen schwefelhaltigen Farbstoff ausscheidet. In konz. Schwefelsäure löst sich die Leukoverb. olivgrün und wird nach nicht zu langem Stehen in der Kälte durch W. wieder unverändert gefällt.

Kl. 12 p. Nr. 224347 vom 31/3. 1908. [15/7. 1910].

Ludwig Knorr, Jena, *Verfahren zur Darstellung von ätherartigen, in der Alkoholhydroxylgruppe durch Alkyl oder Aryl substituierten Abkömmlingen der Kodeine*. Das Verf. besteht darin, daß man unter völligem Ausschluß von W. Halogenkodie mit Alkalialkoholaten oder Alkaliphenolaten in Ggw. von absoluten Alkoholen, gegebenenfalls unter Druck, erhitzt. — *Kodeinmethylether*, aus α -Chlorkodid, kann in Form seines gut krystallisierenden Hydrochlorats, $C_{19}H_{23}NO_3 \cdot HCl$, abgeschieden werden. Dieses krystallisiert aus absol. A. in farblosen, $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol enthaltenden Nadeln, l. in W. und h. A., unl. in Ä. und Bzl. Zersetzungspunkt 285° . $[\alpha]_D = -66^\circ$ (in W.). Andere gut krystallisierende Salze des Kodeinmethylethers sind das Sulfat, F. 241° , und das Nitrat, Zersetzungspunkt 219° . Der aus den Salzen abgeschiedene Methylether ist gut krystallisierend, vom F. 137° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -80^\circ$ (in A.). — *Kodeinphenylether*, $C_{24}H_{25}NO_3$, aus α -Chlorkodid und Natriumphenolat, krystallisiert aus A. in Nadeln, F. 187° . — *Kodeinguajacyläther* krystallisiert aus A. oder Essigester in rechteckigen Tafeln, F. 216° ; Hydrochlorat F. 244° , Sulfat F. 188° , Nitrat Zersetzungspunkt bei etwa 200° , Oxalat F. 197° , Tartrat F. 205° . o-Kresyläther F. 190° ; p-Kresyläther, Krystalle, F. 166° , wl. in W. und k. A., ll. in Ä. und h. A., Drehungsvermögen dieses Äthers in Chlf. $[\alpha]_D = -13,7^\circ$. Das Chlorhydrat des p-Kresyläthers schm. bei 231° , das Nitrat zers. sich bei 181° .

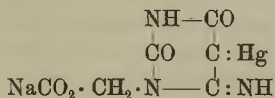
Kl. 12 p. Nr. 224348 vom 9/7. 1909. [16/7. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222879 vom 25/5. 1909; C. 1910. II. 255.)

Fritz Ackermann, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Thiodiphenylamin und Derivaten desselben*. Die Abänderung des Verf. besteht darin, daß man hier *Diphenylamin* oder Derivate desselben anstatt mit Schwefel und Aluminiumchlorid mit Schwefel in Ggw. anderer katalytisch wirksamer Stoffe erhitzt. Solche Katalysatoren sind z. B. Aluminiumbromid, Aluminiumjodid, Eisenchlorid, Antimontrichlorid, Kupferjodür, Schwefeljodid, Jod. — *Thio-p-tolyl- β -naphthylamin* ist ein grünlichgelbes Pulver (aus Chlorbenzol), F. 182° ; ll. in h. Eg., Bzl., Chlorbenzol; sl. in h. Nitrobenzol; Lsg. in konz. Schwefelsäure violettblau, auf Zusatz von wenig Salpetersäure rotviolett.

Kl. 12 p. Nr. 224491 vom 28/4. 1909. [19/7. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von quecksilberhaltigen Pyrimidinderivaten*. Es wurde gefunden, daß sich die 2,6-Dioxy-4-iminodihydropyrimidin-3-essigsäure in Gestalt ihrer Alkalisalze sehr leicht mit Quecksilberverb. umsetzt, wobei z. B. bei Verwendung des Natriumsalzes das Quecksilberderivat der nebenstehenden Formel entsteht. Man erhält so Prodd., die vollkommen reizlos sind u. sich in der Therapie als wertvolle Quecksilberpräparate erwiesen haben, die viel weniger giftig sind als Sublimat.



Die 2,6-Dioxy-4-iminodihydropyrimidin-3-essigsäure kann durch Kondensation von *Cyanessigsäure* mit *Hydantoinsäureester* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3418 bis 3419; Amer. Chem. Journ. 28. 390) nach den üblichen Methoden und Über-

führung des so erhaltenen *Cyanacetylhydantoinäthylsäureesters* (F. 150°, nadelförmige Krystalle, in W. u. A. wl., ll. in Alkalien) durch Alkalilauge in das entsprechende Alkalisalz der *2,6-Dioxy-4-iminodihydropyrimidin-3-essigsäure* erhalten werden. Die freie S. ist fast unl. in W., A., und Ä. Sie bildet ein in Nadeln krystallisierendes Natriunsalz. — Aus wss. Lsg. fällt auf Zusatz von A. die Quecksilberverb. in reiner Form krystallinisch aus. Sie ist ungemein ll. in W. Alkalien, Carbonate etc. fällen kein Quecksilberoxyd aus ihren Lsgg. Sie ist unl. in A., Ä., Bzl. und Chlf.

Kl. 12 q. Nr. 224387 vom 5/12. 1908. [20/7. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung nitrierter Diazoverbindungen*. Die Nitrierung von Diazoverbb. läßt sich dadurch erreichen, daß die zu nitrierenden *Diazoverbb.* von vornherein in hochprozentiger Schwefelsäure dargestellt werden. Die in der Schwefelsäure gelöst oder suspendiert enthaltenen *Diazoverbb.* können dann in gebräuchlicher Weise durch Einw. von Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder Nitraten bei niedriger Temp. in Nitroverb. übergeführt werden. Das Verf. versagt in den Fällen, in welchen die Anwesenheit freier Mineralsäuren bei der Diazotierung vermieden werden muß, wie bei *o*-Aminonaphtholen und deren Sulfosäuren. Die Nitrodiazoverbb. werden durch Eingießen in Eis bei richtiger Konzentration in den meisten Fällen abgedehnt. Sie sind in ihrer Kupplungsfähigkeit in allen Fällen viel kräftiger als die entsprechenden nicht nitrierten *Diazoverbb.*, so daß ein Weiterarbeiten auf Azofarbstoffe sehr häufig unmittelbar in der mineralischen, wss. Lsg. vorgenommen werden kann. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Nitrodiazoverbb. aus *1-Aminonaphthalin-5-sulfosäure*, *1-Aminonaphthalin-7-sulfosäure*, aus *α -Naphthylamin* und aus *p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure*.

Kl. 12 q. Nr. 224388 vom 18/3. 1909. [20/7. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 189843 vom 5/4. 1906; C. 1907. II. 2005.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe*. Das Verf. besteht darin, daß man auf Körper, welche eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthalten, an Stelle der Nitrosomono- oder -dialkylharnstoffe hier andere Nitrosoverb. von alkylierten Säureamiden, mit Ausnahme von Nitrosomethylurethan, in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, Ammoniak oder organischen Basen einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Kodein* aus *Morphin* und *p-Toluolsulfonitrosomethylamid* (F. 60°), ferner von *β -Naphtholäthyläther* aus *β -Naphthol* und *Nitroso- β -naphthalinsulfomethylamid* schmilzt bei 85°.

Kl. 12 q. Nr. 224435 vom 14/4. 1909. [19/7. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Verbindungen des salicylsauren Quecksilberoxyds*. Das Verf. besteht darin, daß man entweder das *salicylsäure Quecksilberoxyd* mit Aminofettsäuren und Alkali oder den Alkalisalzen von *Aminofettsäuren* behandelt, bezw. auf die durch Behandeln des salicylsauren Quecksilberoxyds mit Alkalien erhältlichen Produkte Aminofettsäuren einwirken läßt. Die Produkte sind weiße, krystallinische Körper, die sich leicht in W. auflösen. Sie sind beständig gegen Alkalien u. Carbonate. Durch SS. werden sie unter Abscheidung des *Quecksilbersalicylats* zersetzt.

Kl. 12 q. Nr. 224538 vom 7/8. 1909. [20/7. 1910].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung der 4-Chlor-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure. Läßt man in irgendeinem Mittel auf 1-Oxynaphthoyl-o-benzoesäure Chlor als Gas oder in Form unterchloriger S. einwirken, so verläuft dessen Einw. auch in starker Verdünnung so energisch, daß neben dem Monochlorsubstitutionsprod. stets auch ketochloridartige Chloradditionsprodd. des Chloroxyderivates entstehen, u. die Rk. sich nicht auf die B. des ersteren beschränken läßt. Ein für diesen Zweck überaus brauchbares Chlorierungsmittel wurde in dem Sulfurylchlorid gefunden. Obwohl dieses bei höherer Temp. im Überschuß angewandt die nämlichen Ketochloride liefert, so kann man durch Kühlung und Vermeidung eines beträchtlichen Überschusses von Sulfurylchlorid die Rk. doch leicht so mäßigen, daß ausschließlich 4-Chlor-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure, $C_6H_4 \begin{matrix} (CO)^y \cdot C_{10}H_6(OH)^x(Cl)^z \\ CO_2H \end{matrix}$, entsteht. Die S. krystallisiert aus Bzl. in hellgelben, kurzen Prismen, F. 211°; sl. in Aceton, Ä., Chlf.; zwl. in h. W. Die S. soll als Ausgangsstoff für die Darst. von Naphthacenchinonderivaten Verwendung finden.

Kl. 21 a. Nr. 224390 vom 28/7. 1909. [19/7. 1910].

Robert Goldschmidt und Maurice Philippson, Brüssel, Verfahren zur Lichtbogenbildung zwecks Erzeugung elektrischer Wellen. Der Lichtbogen wird zwischen zwei als Elektroden wirkenden Flüssigkeitsfäden erzeugt, welche sich dauernd selbst erneuern, und deren Abstand mit großer Genauigkeit nach Belieben geregelt werden kann.

Kl. 21 a. Nr. 224481 vom 14/11. 1908. [21/7. 1910].

Erich F. Huth, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Erzeugung von kontinuierlichen elektrischen Schwingungen mit Hilfe eines Lichtbogens. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der Lichtbogen durch die von ihm erwärmte Luft verlängert und durch konisch gestaltete Elektroden zum Abreißen gebracht wird, und ein aus Kapazität und Selbstinduktion bestehender, parallel zum Lichtbogen liegender Schwingungskreis diese Unterbrechungen steuert.

Kl. 21 g. Nr. 224114 vom 25/7. 1909. [12/7. 1910].

Robert Fürstenau, Charlottenburg, Vorrichtung zur Messung der Härte von Röntgenstrahlen durch die Einwirkung der Röntgenstrahlen auf eine Zelle aus Selen oder ähnlichem, den elektrischen Widerstand unter Einfluß von Belichtung änderndem Material. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Zusammenwirken der durch Bestrahlung verursachten Widerstandsänderung der Zelle mit einer Vorrichtung, deren Strahlendurchlässigkeit von Stelle zu Stelle stetig oder unstetig sich ändert, das Maß für die Strahlenhärte abgibt.

Kl. 22 a. Nr. 224497 vom 29/4. 1909. [20/7. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen. Das Verf. besteht darin, daß man nichtsulfierte Nitroaminoverbb. der Benzolreihe mit Aryl- oder Alkyl-2,8-aminonaphthol-6-sulfosäuren oder den in 1-Stellung substituierten Derivaten, wie 1,2-Naphthimidazol-8-oxy-6-sulfosäuren, 1,2-Naphthothiazol-8-oxy-6-sulfosäuren etc., in alkal. oder neutraler Lsg. vereinigt. Die erhaltenen, sauer färbenden Monoazfarbstoffe für Wolle zeichnen sich durch Lichtechtheit, Egalisierungsvermögen und Walkechtheit aus.

Kl. 22a. Nr. 224498 vom 2/6. 1909. [20/7. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren Azofarbstoffen. Es wurde gefunden, daß durch Vereinigung der Diazoverbb. von *o*-Aminophenol und dessen Substitutionsprodd. mit den in der Aminogruppe durch aromatische Reste substituierten *2*-Amino-8-naphthol-6-monosulfosäuren in saurer Lsg. Farbstoffe entstehen, die Wolle in braunen, dunkelvioioletten und blauen bis schwarzen Tönen von guter Waschechtheit anfärben. Diese Farbstoffe haben die Eigenschaft, beim Nachchromieren auf der Faser grüne und olivenfarbene Töne von großer Walkechtheit und Lichtecktheit zu liefern. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Farbstoffe aus *Chlornitro-o-aminophenol*, OH : NH₂ : Cl : NO₂ = 1 : 2 : 4 : 5, u. *Nitro-o-aminophenol*, OH : NH₂ : NO₂ = 1 : 2 : 5, einerseits und *2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure* andererseits.

Kl. 22a. Nr. 224499 vom 18/3. 1909. [20/7. 1910].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, Verfahren zur Herstellung blauer bis blauvioletter Wollfarbstoffe. Kombiniert man die Diazoverbb. von *Toluolsulf-p-phenylendiamin* oder seinen Substitutionsprodd. mit *Acidylaminonaphtholdisulfosäure*, z. B. *1-Acetylamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure*, so entstehen Farbstoffe, aus denen durch Eintragen in Schwefelsäure die Toluolsulfogruppe in Freiheit gesetzt werden kann, während die Acidylgruppe der zweiten Komponente nicht abgespalten wird. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch gutes Egalisierungsvermögen, sowie durch Alkali- und Lichtecktheit aus. Die Toluolsulfoverbb. alkylierter *p*-Phenylendiamine lassen sich in folgender Weise gewinnen. *p*-Nitrilanilin wird in die *p*-Toluolsulfoverb. übergeführt u. das so erhaltene Prod. durch Einw. von Chloralkyl, beispielsweise *Chlormethyl*, in die entsprechende alkylierte Verb. verwandelt. Man erhält so das *Methyl-p-toluolsulfo-p-nitrilanilin*, F. 175—176°, das durch Reduktion, z. B. mit Schwefelnatrium, in das *p-Toluolsulfomethyl-p-phenylendiamin*, F. 135°, übergeht; letzteres bildet ein graues Pulver, in A. zl., in Bzl. zwl.

Kl. 22b. Nr. 224500 vom 26/3. 1909. [20/7. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von braunen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Es wurde gefunden, daß man beim Erhitzen von β - sowie von α -Aminoanthrachinon mit *Chlorschwefel*, zweckmäßig unter Zusatz eines Lösungsmittels, wie Nitrobenzol, zu braunen Küpenfarbstoffen gelangt. Es lassen sich die Färbungen je nach der Menge des angewandten Chlorschwefels variieren.

Kl. 22b. Nr. 224589 vom 15/12. 1908. [21/7. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. Das Verf. besteht darin, daß man auf negativ substituierte Anthrachinonderivate aliphatische Mercaptane einwirken läßt; man gelangt so zu den *Anthrachinonmercaptanalkyläthern*, die sich als Farbstoffe durch ihre tiefere, bzw. bläulere Nuance vor den entsprechenden Aryläthern auszeichnen. — *1-Aminoanthrachinon-4-mercaptanäthyläther* (bronzeglänzende Prismen). — *1-Benzoylaminoanthrachinon-4-mercaptanäther* (bronzige Nadeln). — *1-Acetylaminoanthrachinon-4-mercaptanäther* (rote Krystalle). — *1-Aminoanthrachinon-2,4-dimercaptanäther* (granatrote Blättchen). — *1,5-Diaminoanthrachinon-4,8-dimercaptanäther* (stahlblaue Blättchen). — *Anthrachinon-1-mercaptanäther-5-sulfosaures Natrium* (orangefarbene Blättchen). — *1,5-Anthrachinondimercaptanäthyläther* (gelbe Blättchen). — *Anthrachinon-1,4-dimercaptanäther-8-sulfosaures Natrium* (rote Nadeln).

Kl. 22e. Nr. 224205 vom 25/12. 1908. [12/7. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198644 vom 14/2. 1907; frühere Zus.-Patt.: 198645 u. 203029; C. 1908. II. 1756.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. In dem Verf. des Hauptpatents wird 6,6¹-Diaminothioindigo durch die Kondensationsprodd. aus 6-, bezw. 5-Amino-3-oxy-1-thionaphthen, resp. 4- oder 5-Acetaminophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure mit Isatin oder dessen Substitutionsprodd. oder Homologen oder in α -Stellung substituierten Aniliden des Isatins ersetzt. Die bei der Halogenierung erhaltenen Prodd. färben Baumwolle und Wolle in der alkal. Küpe in Tönen an, welche eine noch wesentlich gesteigerte Echtheit und auch eine erhebliche Nuanceverschiebung im Vergleich zu den Färbungen der nicht halogenierten Farbstoffe aufweisen.

Kl. 22f. Nr. 224442 vom 28/7. 1909. [19/7. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung blaugrüner Farbblacke*. Durch Behandeln der in 8-Stellung nicht substituierten Sulfosäuren des 1,2-Naphthylendiamins mit Ferrisalzen erhält man grüne Farbstoffe, welche, nach den in der Lackfarbenfabrikation üblichen Methoden umgesetzt, Lackfarben ergeben. Die Lacke eignen sich als Tapeten- und Buntpapierfarben, als Druck-, Anstrich- und Kalkfarben. Sie zeichnen sich aus durch klare, bläulichgrüne Nuance, gute W-, S-, Alkali-, Spiritus- und Ölechtheit und namentlich durch sehr gute Lichtechtheit. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verwendung von 1,2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure als Ausgangsmaterial.

Kl. 22g. Nr. 224501 vom 25/4. 1908. [20/7. 1910].

S. Diesser, Chem. Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie, Zürich-Wollishofen, *Verfahren zur Herstellung von als Farbenbindemittel, zur Herstellung von Lacken, zu Imprägnierungs- und Isolationszwecken dienenden Produkten*. Das Verf. besteht darin, daß man Fett- oder Harzsäuren oder Stoffe, welche solche in chemisch gebundener oder in freier Form enthalten, auf Proteine, mit Ausnahme von Keratinen, in der Hitze einwirken läßt. Zur Verwendung können Fettsäuren aus Holzöl, Leinöl, auch solche aus halbtrocknenden Ölen, wie Ricinusöl, oder solche tierischen Ursprungs, wie Stearinsäure, Ölsäure u. dgl., oder schließlich Harzsäuren kommen.

Kl. 22i. Nr. 224443 vom 1/9. 1909. [20/7. 1910].

Conrad Beyer, Köln-Bayenthal, *Klebe- und Anstrichmittel*. Hefe und Hefeabfälle sind als Klebe- und Anstrichmittel verwendbar. Wegen der geringen Haltbarkeit der Hefe ist es geboten, sie zu konservieren und ihre Gärkraft zu vernichten; dies kann auf die verschiedenste Weise geschehen, z. B. durch Erhitzen auf hohe Temp. oder durch Zusätze konservierender und antiseptisch wirkender Stoffe. Der frischen oder konservierten Hefe läßt sich durch Vermischen mit geeigneten Fl., wie W., Dextrin oder Stärkelsg., die jeweilig gewünschte Konsistenz geben. Es wurde ferner festgestellt, daß man die Klebe- und Bindekraft der Hefe durch Zusatz von Alkalien bedeutend erhöhen kann; gleichzeitig wird dadurch eine Konservierung erzielt.

Kl. 23e. Nr. 224394 vom 30/5. 1909. [19/7. 1910].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Bleichen von Glycerin*. Es wurde gefunden, daß die Hydrosulfite u. Formaldehydsulfoxylate ausgezeichnete Entfärbungsmittel für Glycerin sind, und zwar eignen sich die wl.

oder wasserunl. Salze dieser Körperklasse besonders für diesen Zweck, weil bei deren Anwendung der Aschengehalt des Glycerins nur unwesentlich erhöht wird. Man kann entweder das Glycerin als solches oder in konz. Form oder in Lsgg. entfärben, jedoch eignen sich die bei der Seifenfabrikation durch Verseifung der Fette und Öle mit Alkalien unmittelbar erhaltenen glycerinhaltigen Unterlaugen, welche außer Glycerin noch Salze der Fettsäuren enthalten, nicht zur Entfärbung. Man kann die Aufhellung des Glycerins auch in der Weise vornehmen, daß man die Hydrosulfite oder Sulfoxylate schon den Fetten und Ölen während der Fettspaltung zusetzt; in diesem Fall findet außer der Aufhellung des Glycerins auch eine solche der betreffenden Fettsäure statt.

Kl. 26a. Nr. 224503 vom 13/5. 1909. [23/7. 1910].

Emile Gobbe, Jumet, Belg., *Verfahren und Vorrichtung zur gleichzeitigen Herstellung von Leucht- oder Heizgas und Koks unter Zurückführung eines Teiles des Gases unter den Rost*. Der unter den Rost zurückzuführende Teil des erzeugten Gases wird in ununterbrochener Weise in kaltem u. trockenem Zustand in solcher Menge eingeführt, daß der Koks gelöscht und die in ihm enthaltene Wärme durch die Gase nach oben in die Destillationszone geführt wird.

Kl. 27b. Nr. 224206 vom 15/7. 1908. [15/7. 1910].

Ernst Birawer, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Absaugen und Verdichten von Luft*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß durch Abreißen einer Wassersäule Luft in den entstandenen luftleeren Raum eingesaugt und durch Wiedervereinigung der getrennten Teile der Wassersäule verdichtet wird.

Kl. 30h. Nr. 224396 vom 30/4. 1909. [12/7. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223561 vom 27/6. 1908; C. 1910. II. 525.)

Werner Schultz, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines Präparates für diagnostische und Heilzwecke bei Tuberkulose*. Man erhält ein brauchbares Präparat auch dann, wenn man die Oberflächenkulturen mit ihrer Nährlsg. vermischt und nach geschehener Einengung und Trennung der Fl. von den Bakterienmassen die so erhaltene Lsg. in der im Hauptpatent beschriebenen Weise mit Eisenoxchlorid behandelt.

Kl. 40a. Nr. 224334 vom 27/1. 1906. [15/7. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 187457 vom 23/7. 1905; C. 1907. II. 1823.)

Th. Goldschmidt, offene Handelsgesellschaft, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von Metallen in hoherhitztem flüssigen Zustande unter Bildung leichtflüssiger Schlacke aus Metallsauerstoff, Metallschwefel- oder Metallhalogenverbindungen oder Gemengen dieser Stoffe mit Reduktionsstoff nach Art des Aluminiumthermits*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsstoff *Magnesium* und *Silicium* als getrennte Körper oder als Legierungen verwendet werden, wobei das Silicium infolge des höheren thermischen Effektes des Magnesiums selbst als aktiver Stoff wirkt. Die Rk. geht sehr regelmäßig u. schnell vonstatten, so daß sie nicht nur zu Metallabscheidungen zu verwenden ist, sondern auch für Schweißzwecke, wie dies für Aluminiumthermit bekannt ist.

Kl. 40a. Nr. 224456 vom 4/7. 1908. [21/7. 1910].

James Taylor Carrick und **Basil T. Pattison**, Johannesburg, Transvaal, *Verfahren zum Behandeln von Kupferstein mit Säuren unter Ausnutzung des entwickelten Schwefelwasserstoffs*. Ein Teil des entwickelten Schwefelwasserstoffs wird in die Reaktionsmischung eingepreßt, um ein Durchrühren zu bewirken.

Kl. 49 f. Nr. 224284 vom 6/10. 1907. [11/7. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222960 vom 13/11. 1906; C. 1910. II. 263.)

Aktien-Gesellschaft für autogene Aluminiumschweißung, Zürich, *Verfahren zum Schweißen, bezw. Verschmelzen von Aluminium oder aluminiumreichen Legierungen*. Es werden dem Gemisch von Alkalichloriden noch Fluorverb. beigemischt, zum Zwecke, ein vollkommen homogenes Verschmelzen zu erzielen.

Kl. 55 b. Nr. 224411 vom 18/7. 1909. [16/7. 1910].

Nils Abraham Langlet, Gothenburg, Schweden, *Verfahren zur Ausscheidung des größeren Teiles der gelösten organischen Stoffe aus den Schwarzlaugen der Natroncellulosefabriken*. Die organischen Stoffe werden durch Elektrolyse der Lsg. in filtrierbarer Form an der Anode gefällt.

Kl. 74 b. Nr. 224372 vom 11/6. 1909. [19/7. 1910].

Arnold Philip und Louis John Steele, Portsmouth, *Vorrichtung zum Anzeigen des Vorhandenseins entzündbarer Gase mittels eines katalytischen Körpers*. Das dem Katalysator zuströmende Gas wird beim Überschreiten einer bestimmten Temp. durch ein Ventil abgesperrt, das sich beim Fallen der Temp. wieder selbsttätig öffnet.

Kl. 79 c. Nr. 224324 vom 18/9. 1908. [14/7. 1910].

Theodor Oelenheinz, Mannheim, und **Otto Pfeiffenberger**, Heidelberg, *Verfahren zur Verbesserung der Verbrennbarkeit von Tabak oder Tabakersatz durch Tränkung mit wasserlöslichen, die Verbrennung unterstützenden Salzen oder Chemikalien*. Die Rohprodukte werden in grünem Zustande angewendet.

Kl. 80 b. Nr. 224098 vom 24/6. 1909. [7/7. 1910].

Emil Weber, Schwepnitz, Sa., *Verfahren, aus unplastischen Stoffen ohne einen Zusatz tonartiger Bindemittel gießbare Massen herzustellen*. Es wird den in fein verteilter Zustand mit wenig W. angerührten Stoffen eine geringe Menge Alkali zugesetzt, wodurch ein durchflüssiger gießbarer Brei entsteht, der in wassersaugenden Formen durch Gießen gestaltet wird.

Kl. 85 b. Nr. 224192 vom 16/1. 1909. [8/7. 1910].

Adolph Frank, Charlottenburg, *Verfahren zum Klären und Reinigen von Wasser mit Hilfe von Fluorsiliciumverbindungen*. Es wird dem zu reinigenden W. zuerst Alkaliwasserglas bis zur alkalischen Rk. zugesetzt. Dann wird Kieselfluoraluminium bis zur Herst. der neutralen oder ganz schwachsauren Rk. hinzugefügt. Nachdem durch den Zusatz von Wasserglas die teilweise Fällung einzelner, in dem W. gel. enthaltender Stoffe, wie Kalk, Magnesia und Eisenverb., bewirkt ist, entsteht bei der dann erfolgenden Zugabe von Kieselfluoraluminium ein sehr reichlicher Nd. von Kryolith und Kieselsäurehydrat. Unter gewissen Temperatur- und Mischungsverhältnissen entstehen auch die dem Chiolith u. Chodneffit entsprechenden Fluornatrium-, bezw. Fluorkalium-Fluoraluminiumverb. Alle diese Ndd. haben durch ihre kolloidale Beschaffenheit eine kräftig klärende und reinigende Wrkg. u. unterstützen hierdurch auch die Entfernung organischer, färbender Bestandteile aus dem W.

Bibliographie.

- Andés, L. E.**, Der Kesselstein, seine Entstehung und Verhütung. Wien 1910. 8. 276 SS. mit 30 Figuren. Mark 4.
- Bersch, W.**, Hefen, Schimmelpilze u. Bakterien. Darstellung der Lebensbedingungen, Eigenschaften und Verwendung der technisch wichtigen Mikroorganismen in der Praxis. Wien 1910. 8. 470 SS. mit 53 Figuren. Mark 6.
- Bertrand, G.**, et **Thomas, P.**, Guide pour les manipulations des Chimie Biologique. Paris 1910. 12. 372 pg. av. 53 figures. cart. Mark 6.
- Cettolino, S.**, Dal mosto al Vino. La fermentazione alcoolica. Milano 1910. 12. 502 pg. c. figure. Mark 3,60.
- Dennert, E.**, Das chemische Praktikum. Kurzer Leitfaden für Schule und Selbstunterricht. 4. Auflage. Hamburg 1910. 8. kart. Mark 10.
- Fortschritte der Naturwissenschaftlichen Forschung**, herausgegeben von **E. Abderhalden**. Band I. Wien 1910. gr. 8. mit 47 Figuren. Mark 10.
Jährlich werden etwa 2 Bände erscheinen.
- Grossmann, H.**, und **Neuburger, A.**, Die synthetischen Edelsteine. Ihre Geschichte, Herstellung u. Eigenschaften. Nach **J. Boyer**, Synthèse des Pierres Précieuses. Berlin 1910. gr. 8. 57 SS. mit 12 Figuren. Mark 2,50.
- Gnareschi, R.**, Fermentazione e Fermenti. Milano 1910. 12. 361 pg. Mark 2,50.
- Hünlich**, Anleitung zur Unterscheidung von Textilmaterialien. Roda 1910. 8. 45 SS. Mark 1.
- Jahrbuch der Technischen Sondergebiete**. Übersicht über die Unterrichtseinrichtungen für die einzelnen technischen Fächer, über Sonderlaboratorien, Versuchs- u. Untersuchungsanstalten, sowie über die Fachzeitschriften u. -kalender des Deutschen Sprachgebietes. Bearbeitet von **R. Escales**. Jahrgang I. München 1910. gr. 8. geb. Mark 6.
- Jaksch, R. v.**, Die Vergiftungen. 2., umgearbeitete u. vermehrte Auflage. Wien 1910. gr. 8. XXI. u. 732 SS. mit 42 Figuren. Mark 16.
- Kietaihl, C.**, Das Generatorgas, seine Erzeugung und Verwendung. Wien 1910. 8. 359 SS. mit 151 Figuren. Mark 5.
- Klar M.**, Technologie der Holzverkohlung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den Erstlingsdestillaten. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1910. gr. 8. XXIII und 429 SS. mit 49 Figuren. Mark 10.
- Kohl, F. G.**, Über das Wesen der Alkoholgärung. Dresden 1909. 8. 14 SS. Mark 1.
- Krönlein, H.**, Die Lederfabrikation. Hannover 1910. kl. 8. 210 SS. Leinenband. Mark 4,20.
- Kurz, K.**, Der Radiumvorrat der Natur. München 1910. 8. 31 SS. Mark 1.
- Lehmann, F.**, Über maßanalytische Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten. Marburg 1908. 8. 56 SS. Mark 1,50.
- Lenhartz, H.**, Mikroskopie und Chemie am Krankenbett. 6., umgearbeitete Auflage. Berlin 1910. 8. 429 SS. mit 1 Bildnis, 4 farbigen Tafeln u. 92 Figuren. Leinenband. Mark 9.
- Lewis, E. J.**, Qualitative Analysis. Tables for use of the Bench. Cambridge 1910. 4 cards in-4., varnished, with rings. Mark 2,80.
- Lindner, P.**, Atlas der mikroskopischen Grundlagen der Gärungskunde, mit besonderer Berücksichtigung der biologischen Betriebskontrolle. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1910. gr. 8. 168 Tafeln (578 Abbildungen) mit Text. Leinenband. Mark 19.

- Mach, E.**, Populärwissenschaftliche Vorlesungen. 4., vermehrte Auflage. Leipzig 1910. 8. XII und 508 SS. Mark 6,80.
- Medicus, L.**, Einleitung in die Chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft I: Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 15., vermehrte Auflage. Tübingen 1910. 8. 193 SS. mit 4 Figuren. Mark 2.
- Mendelejew, D.**, Versuch einer chemischen Auffassung des Weltäthers. 2. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1910. 8. 54 SS. Mark 1,50.
- Die **Methoden** der Organischen Chemie. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Herausgegeben von **Th. Weyl**. (2 Bände.) Lieferung 11 (Bd. II. Lieferung 8.) Leipzig 1910. gr. 8. S. 813—925.
Inhalt: **Gerngross, O.**, Diazo- u. Azogruppe etc. — **Blumberg, P.**, Aminosäuren. Polypeptide.
- Meusel, E.**, Die Materie der chemischen Elemente und das Wesen der chemischen Reaktion. Liegnitz 1910. 8. 64 SS. Mark 2,50.
- Ostromisslenski, N. N.**, Zur Theorie des Benzolkerns und der Äthylenstruktur. (Russisch.) Moskau 1910. 8. 223 SS.
- Ostwald, W.**, Die Forderung des Tages. Leipzig 1910. gr. 8. 609 SS. Mark 9,30.
Enthält u. a.: Zur modernen Energetik; Energetik und Kulturgeschichte; zur Theorie der Wissenschaft; Elemente und Verbindungen; zur Biologie des Frosches; Sv. A. ARRHENIUS; der fliegende Mensch; internationale Hilfssprache; Universitätsfragen; chemische Lehrbücher.
— Große Männer. (Biologische Bedingungen des Genies, entwickelt an sechs biographischen Darstellungen berühmter Naturforscher etc.) 2. Auflage. Leipzig 1910. gr. 8. 434 SS. Mark 14.
- Ostwald W.**, Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie, elementar dargestellt. 5., umgearbeitete Auflage. Leipzig 1910. 8. XII u. 233 SS. mit 3 Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Piest, C.**, Die Cellulose. Ihre Verarbeitung und ihre chemischen Eigenschaften. Stuttgart 1910. gr. 8. VIII u. 157 SS. mit 10 Figuren. Mark 6.
- Rechenberg, C. v.**, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation. Miltitz 1910. gr. 8. XII und 493 SS. mit Abbildungen. Mark 12,50.
- Richter, M. M.**, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. (30 Lieferungen.) Hamburg 1910. gr. 8. — Lieferung 1: SS. 1—160. Jede Lieferung Mark 6.
- Richter, V. v.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 12., neubearbeitete Auflage, von H. KLINGER. Bonn 1910. gr. 8. mit 2 Spektraltafeln u. 47 Figuren. Mark 10.
- Scheffler W.**, Einrichtung von Fabriklaboratorien. Hannover 1910. kl. 8. 146 SS. mit 48 Fig. geb. Mark 3,40.
- Scholtz, M.**, Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Teil I: Anorganischer Teil. Heidelberg 1910. gr. 8. geb. Mark 11,50.
- Speter, M.**, LAVOISIER und seine Vorläufer; historisch-kritische Studie. Stuttgart 1910. (Aus der HERZschen Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. 110 SS. Mark 3,60.
- Vortmann, G.**, Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse einschließlich der Elektroanalyse. 3. Auflage. Wien 1910. 8. 63 SS. mit 12 Figuren. Mark 1,50.