

# Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 24.

14. Dezember.

## Apparate.

**G. Preuß**, *Neues Tiegelglühgestell*. Der App. besteht aus einem viereckigen Brennergestell (auf einer starken Eisenplatte) mit 8 Brennern, die nur eine Gaszuführung benötigen. Über den Brennern befindet sich ein Rahmen, in den Tondreiecke so eingelegt werden können, daß man 8 Glühfelder erhält. Der im Original abgebildete Apparat ermöglicht auf geringem Raume gleichzeitig mehrere Glühungen. Bezugsquelle: STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Chem.-Ztg. **34**. 1175. 5/11.; Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2169. 18/11. [3/10.] Gelsenkirchen-Schalke.) ALEFELD.

**Christ. Kob & Co.**, *Gasthermoregulator*. Der Gasregler besteht aus einem Thermometerrohr *a*, das sich nach oben zu einem Oberteil *b* erweitert, dem Rohransatz *c*, in dem sich der abgedichtete Kolben *d* befindet. Ein Gaszuleitungsrohr *e* und der Rohrstützen *f*, an dem der Gasschlauch befestigt wird, sind an *b* fest angeschmolzen. Der mit dem Röhrchen *g* versehene, eingeschlifene Stopfen *h* besitzt eine Durchbrechung bei *i*, dieser gegenüber eine Ausnehmung und die enge Röhre *l*. Bei steigender Temp. hebt sich die Quecksilberoberfläche *m*, so daß beim Überschreiten der mittels des Kolbens *d* eingestellten Temp. das Quecksilber die untere Öffnung von *g* mehr und mehr abschließt, so daß die Gasflamme entsprechend verkleinert wird, bis die verlangte Temp. wieder erhalten ist. (Chem.-Ztg. **34**. 1152. 29/10.) BLOCH.

**Julius von Weszelszky**, *Über einen neuen Apparat für radioaktive Messungen*. Der vom Vf. beschriebene Apparat besteht aus einer Vereinigung des App. von ELSTER und GEITEL mit dem von ENGLER und SIEVEKING, mit der Abänderung, daß als Meßinstrument nicht das EXNERSche, sondern das einblättrige Aluminiumelektroskop benutzt wird. Der Blättchenfall bei diesem Instrument wird mittels eines mit Okularmikrometer versehenen Mikroskops beobachtet. Auf einem massiven Metallsockel sitzt aufgeschliffen ein Metallzylinder, der beiderseits mit Hähnen versehen ist. Oben auf dem Zylinder befindet sich das mit Bernstein isolierte Elektroskop, dessen Zerstreungskörper durch den durchlochten Bernstein in den Zylinder hineinragt. Der Bernstein ist oben und unten mit Trockengefäßen (mit  $\text{CaCl}_2$ ) versehen. Der App. wird durch 2 Metallflaschen von ca. 5 l Inhalt ergänzt, die entweder wie beim ENGLER- und SIEVEKINGschen Fontaktoskop oder als Schüttelgefäße mit einem 2 mal durchbohrten Stopfen benutzt werden. Der App. kann auch zur Auskoch- oder zur Zirkulationsmethode nach MAYER und MACHER dienen. Verfertigt wird der App. in der mechanischen Werkstatt von FERDINAND SÜSZ in Budapest.

Auf dem Grund des Kesztelz-Hévoizer Sees finden sich torfartige Schlammprodd., die  $1\frac{1}{2}$  mal aktiver sind als der Fangoschlamm. In der salzsauren Lsg. von 6—7 kg erhält man mit  $\text{H}_2\text{S}$  einen Nd. von etwa 0,2 g, der von Wismut herührt. Der in das Oxyd umgewandelte Körper besitzt die halbe Uranoxydaktivität. Emanation konnte nicht festgestellt werden. Die Strahlen wurden von einem

0,06 mm dicken Al-Blech vollständig absorbiert, was auf Polonium hindeutet. Das aus dem Schlamm isolierte Bleichlorid erwies sich als inaktiv. (Ion 2. 388—96. Oktober. [August.] Budapest.)  
BUGGE.

Ernst Deußen, *Apparat zum Ausdämpfen und Sterilisieren von Ampullen*. An Hand einer Abbildung wird genau angegeben, wie der App. herzustellen u. zu handhaben ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 20. 498—99. 15/10. [23/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.)  
RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

The Svedberg und Nils Pihlblad, *Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle. Vierte Mitteilung*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 67. 249; C. 1909. II. 884 und früher.) Es scheint, daß die optischen Eigenschaften kolloider Lsgg. nicht nur von Material und Dispersitätsgrad der dispersen Phase wesentlich abhängig sind, sondern auch von Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen. Vf. hat nun bei seinen Verss. mit Gold, Selen u. Indigo den Faktor, der auf die Größe der Teilchen in den kolloiden Lsgg. Einfluß übt, variiert, ohne die übrigen Darstellungsbedingungen der Lsgg. zu stören, und damit bestimmte Beziehungen zwischen Teilchengröße u. Absorption erhalten. Bei Gold wurde die Teilchengröße dadurch variiert, daß man die Reduktion bei verschiedenen Konzentrationen des  $\text{HAuCl}_4$  vornahm, daß man vor der Reduktion verschiedene Mengen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder KOH zusetzte, daß man verschieden lang mit ultraviolettem Licht beleuchtete, daß man die Reduktion in verschieden starken Gelatinelsgg. vornahm, oder daß man vor Ausführung der Reduktion Gelatine zusetzte und mit der Hg-Lampe in einem Abstand von 50 mm 10 Sekunden lang belichtete etc.

Auch die *Selenlsgg.* wurden unter Bedingungen hergestellt, welche eine Verschiedenheit der Teilchengrößen hervorbrachten, und hier wie beim Gold wurde in allen Fällen gefunden, daß, wenn eine gewisse Menge eines Stoffes in ein gegebenes Volumen einer Fl. in Form von kleinen Teilchen suspendiert wird, das Absorptionsmaximum mit steigender Dispersität zuerst steigt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt. Bei den Verss. mit Indigo tritt das infolge des unvollständigen Beobachtungsmaterials nicht deutlich zutage. Bezieht man die Absorptionskurven nicht auf gleiche Massen, sondern auf gleiche Anzahl Teilchen pro Volumeneinheit, so gelangt man zu einer Beziehung zwischen der von jedem Einzelteilchen ausgeübten Absorption und dem Dispersitätsgrad, die der von SVEDBERG zwischen Farbe und Dispersitätsgrad durch colorimetrische Verss. gefundenen (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 624; C. 1909. I. 1135) ganz ähnlich ist; die von jedem Teilchen ausgeübte Absorption nimmt mit abnehmender Teilchengröße ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 513—36. 11/10. [Mai.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.)  
LEIMBACH.

F. E. C. Scheffer, *Über Geschwindigkeiten und Gleichgewichte und ihre gegenseitigen Beziehungen*. Eine zusammenfassende Betrachtung der den Gegenstand berührenden Theorien. (Chemisch Weekblad 7. 917—33. 22/10. [14/10.\*] Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.)  
LEIMBACH.

Edward W. Washburn, *Das Fundamentalgesetz für eine allgemeine Theorie der Lösungen*. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 537—61. 11/10.; Journ. de Chim. physique 8. 538—68. 25/10. — C. 1910. II. 617.)  
LEIMBACH.

Harry Medforth Dawson, *Volumänderungen bei der Bildung verdünnter Lösungen*. Teil II. *Beziehung zwischen Volumänderung und Konstitution*. Die von TAMMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 21. 529) für die Volumänderung bei der B. einer Lsg. aufgestellte Gleichung reduziert sich unter der bei ihrer Ableitung stillschweigend gemachten Voraussetzung eines „normalen“ Verhaltens der Stoffe auf:  $\Delta v = \Delta \varphi_1 + \Delta \varphi_2$ , wobei die  $\Delta \varphi$  die der Änderung des Binnendruckes bei der B. der Lsg. entsprechenden Volumänderungen des Lösungsmittels und der gel. Substanz sind. Als normales Verhalten gilt hierbei, daß beim Mischen zweier Fl. keine Änderung des Assoziationszustandes oder B. einer Verb. eintritt. Ist dann  $x$  die Menge der gel. Substanz (Menge der Lsg. = 1), sind  $P_1$  und  $P_2$  die Binnendrucke der reinen Fl.,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  die entsprechenden Kompressibilitäten, u. berücksichtigt man, daß nach BIRON (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 188; C. 1910. I. 1915) der Binnendruck der Lösung bei normalen Stoffen durch  $x P_1 + (1 - x) P_2$  gegeben ist, so erhält man, wenn man  $x$  gegen 1 vernachlässigt, die Gleichung in der Form:  $\Delta v/x = (P_1 - P_2)(\beta_1 - \beta_2)$ , in der also  $\Delta v/x$  die auf die Einheit der gel. Substanz bezogene Volumänderung bedeutet. Diese Gleichung kann nicht experimentell geprüft werden. Doch wird sie durch die in Teil I. (S. 268) erhaltenen Resultate insofern bestätigt, als die Volumänderungen beim *Auflösen von Jod in Nitrobenzol und Äther* per Grammol. fl. Jods +8,7 cem, bezw. -8 cem betragen, während Nitrobenzol unter den untersuchten Fl. am wenigsten, Ä. am meisten kompressibel ist, und beide Fl. fast gleichen Binnendruck haben. In ähnlicher Weise können  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CS}_2$  miteinander verglichen werden, welche bei anscheinend nahezu gleichen Kompressibilitäten Ausdehnungen von 7,3 cem, bezw. 2,6 cem per Grammol. fl. Jods zeigen, während der Binnendruck des  $\text{CS}_2$  ca. 50% größer ist als der des  $\text{CCl}_4$ . Alle 4 Jodlsgg. sind wahrscheinlich im obigen Sinne normal. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1896 bis 1903. Okt. Leeds. Univ. Phys. Chem. Lab.)

FRANZ.

William C. Mc C. Lewis, *Über die Oberflächenspannung wässriger Lösungen und die Laplaceschen Konstanten*. Die Messungen der Oberflächenspannung wurden mittels der Tropfpipette ausgeführt, wobei sich die frei in die Luft fallenden Tropfen der Lsg. langsam genug bildeten, um in der Oberflächenschicht Gleichgewicht eintreten zu lassen. Die Versuchstemp. waren 14, 43, 61 u. 78°. Bestimmt wurde die Oberflächenspannung Flüssigkeit | Dampf für *Rosanilinchlorhydrat, Kongorot, Methylorange, Methylviolett, Natriumglykokollat, Harnstoff, Malonsäure u. Kupfersulfat*. Außerdem wurden zur Beurteilung der Verhältnisse noch Messungsergebnisse von FREUNDLICH und NEUMANN herangezogen. Die Farbstoffe erniedrigen die Spannung der Wasser | Luft-Grenzfläche, und es scheint zwischen 0 und 78° wenigstens keine „Umkehrtemp.“ zu existieren. Bei Zimmertemp. erniedrigen Farbstoffe auch die Grenzflächenspannung Flüssigkeit | Flüssigkeit, wofür die Grenzfläche Wasser | Kohlenwasserstofföl einen besonderen Fall bildet. Die Wrkg. von Natriumglykokollat ist qualitativ ähnlich, obgleich quantitativ sehr viel größer. Organische SS. und ihre wasserlöslichen Salze, soweit sie bei gewöhnlicher Temp. untersucht worden sind, erniedrigen ebenfalls die Spannungen Fl. | Fl. u. Fl. | Luft. Alle untersuchten anorganischen Salze erhöhen wenigstens zwischen 0 und 78° die Spannung Fl. | Luft u. erniedrigen die Spannung Fl. | Fl. bei gewöhnlichen Temp.

Dies merkwürdige Verhalten der Salze findet eine Erklärung, wenn man statt der Oberflächenspannung den *Laplaceschen spezifischen Capillarfaktor*  $H_c$  betrachtet. LAPLACE hat den nach innen gerichteten Druck in einer Flüssigkeitskugel vom Radius  $r$  durch die Formel  $K + \frac{H}{r}$  ausgedrückt, wobei  $K$  der Binnen- oder Molekulardruck ist und  $H : r$  der nach innen gerichtete Teil der Oberflächenspannung,

die durch  $H = 2\sigma$  gemessen wird.  $K$  ist enorm viel größer als  $H$ .  $K_0$  und  $H_0$  sind die entsprechenden spezifischen Werte. Es bestätigt sich in den Versuchen folgende Verallgemeinerung: Das  $H_0$  für  $W$ . wird durch Zusatz aller gel. Stoffe, sowohl an der Grenzfläche Fl. | Fl. als an derjenigen Fl. | Dampf vermindert. Und wahrscheinlich gilt diese Verallgemeinerung auch für andere Lösungsmittel.

Im Falle des spezifischen Binnendruckes  $K_0$  kann man sagen, daß mit Ausnahme derjenigen Fl., die mit  $W$ . vollkommen mischbar sind, der Zusatz eines beliebigen gel. Stoffes zum  $W$ . das  $K_0$  vermindert, gleichzeitig aber nach TAMMANN in allen Fällen das  $K = K_0 \cdot \rho^2$  erhöht, wo  $\rho$  die D. der Fl. ist. Wenn wir nur die Grenzfläche Fl. | Dampf in Betracht ziehen, so können wir den allgemeinen Satz aufstellen, daß der *Binnendruck  $K$  und die Oberflächenspannung  $\sigma$  sich in der gleichen Richtung bewegen*. Dies gilt nicht, wenn die gelöste Substanz flüchtig ist, und wenn die Grenzfläche Fl. | Luft wie bei den Seifen, Gallensalzen, einigen Farbstoffen, Rhodamin, Bismarckbraun, Eosin, Methylenblau, Diamantfuchsin, Neufuchsin, Krystallviolett, Nachtblau, Kongorot in Wirklichkeit eine Grenzfläche Fl. | kolloider Stoff ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 619—40. 11/10. [14/6.] Gower Street. London. Physik.-chem. Lab. Univ. College.)

LEIMBACH.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Methoden der Diffusionsuntersuchung*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 248; C. 1910. I. 664.) Kritisch zusammenfassende Darst. unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von PRINGSHEIM (Jahrb. wiss. Bot. 28. 1), BECHHOLD und ZIEGLER (Ann. der Physik [4] 20. 900; C. 1906. II. 1469), LÜPPO-CRAMER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 249; C. 1910. I. 681), LIESEGANG (Ann. der Physik [4] 19. 406; C. 1906. I. 1074, und S. 617). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 219—22. Oktober. [29/8.] Frankfurt a. M. Neurolog. Inst. von EDINGER.)

GROSCHUFF.

**F. G. Donnan** und **H. E. Potts**, *Über die Emulgierung von Kohlenwasserstoffölen durch wässrige Lösungen fettsaurer Salze. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Theorie der Seifenemulsionen*. Vff. bestimmten nach der Tropfenzählmethode die relative Oberflächenspannung zwischen einem Kohlenwasserstofföl („Lubricating Öl“) und den wss. Lsgg. der Na-Salze einiger (11) n. gesättigter Fettsäuren bei verschiedenen Konzentrationen, sowie nach der Schüttelmethode die Emulgierungsfähigkeit des Öles mit den Salzlgg. Die Salze erniedrigen die Oberflächenspannung zwischen Öl und  $W$ .; die Erniedrigungen nehmen bei äquivalentem Salzgehalt mit dem Mol.-Gew. der S. zunehmend zu, und zwar fängt diese Wrkg. erst bei dem Na-Salz der Caprylsäure an, beträchtlich zu werden. Eine meßbare Emulgierungsfähigkeit zeigt sich erst bei den Na-Salzen der Laurin- und Myristinsäure; die Emulgierungsfähigkeit wächst mit der Konzentration zuerst schnell, um dann bei noch höheren Konzentrationen ebenfalls schnell wieder abzunehmen. Das Konzentrationsmaximum der Emulgierungsfähigkeit läßt sich, teilweise wenigstens, durch die „aussalzende“ (oder koagulierende) Wrkg. der positiven Na-Ionen erklären. Bei den Na-Salzen der Capryl-, Pelargon- und Caprinsäuren ist die Erniedrigung der Oberflächenspannung und die daraus resultierende Emulgierungstendenz wahrscheinlich nicht stark genug, um die koagulierende Wrkg. der Na-Ionen zu überwinden. Hieraus ergibt sich auch, daß die *Waschwirkung* (der Seifencharakter) der Natriumsalze der Fettsäuren erst bei den höheren Gliedern auftreten kann. Anhangsweise führen Vff. aus, daß bei einer *Theorie der Emulsionen* auch elektrische Einflüsse in Betracht zu ziehen sind, daß an der Trennungsfäche der Schichten eine Konzentrierung des Salzes erfolgen muß, und daß die Theorie der „festen Partikelchen“ von PICKERING (S. 941) zur Erklärung nicht geeignet ist.

(Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 203—14. Oktober. [20/8.] Liverpool.  
MUSPRATT Lab. of Phys. and Electrochem. Univ.) GROSCHUFF.

**Edouard Salles**, *Über die Diffusion der Gasionen*. Die früheren Bestst. der Diffusionskoeffizienten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 627; C. 1908. II. 1711) von *Gasionen* wurden auf *Luft*, *Kohlensäure*, *Stickstoff* und *Sauerstoff* ausgedehnt. Als Ionisierungsmittel wurde Polonium verwendet. Resultate:

	K (+Ionen)	K (—Ionen)	Mittlerer Wert von K	Verhältnis d. Werte von K
Luft . . . . .	0,032	0,042	0,037	1,31
Kohlensäure . . . . .	0,025	0,026	0,025	1,04
Stickstoff . . . . .	0,029	0,0414	0,035	1,41
Sauerstoff . . . . .	0,030	0,041	0,035	1,36

Weitere Messungen wurden bei verschiedenem Druck ausgeführt. Für *Stickstoff* ergab sich:

Druck	K (+Ionen)	$p \times K$	K (—Ionen)	$p \times K$
760 mm . . . . .	0,029	21,8	0,041	31,1
1000 „ . . . . .	0,023	23	0,028	31,3
1120 „ . . . . .	0,020	22,4	—	—
1302 „ . . . . .	—	—	0,026	33,9

(C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 712—14. [24/10.\*])

BUGGE.

**Heinrich Rausch von Traubenberg**, *Über den Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Licht- und Wärmestrahlung des Entladungsfunkens*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 11. 105; C. 1910. I. 999.) Der Entladungsfunke eines elektrischen Schwingungskreises zeigt bei Verwendung genügend großer Selbstinduktion visuell bedeutende Unterschiede in der Helligkeit der Funken, wenn als Elektrodenmaterial verschiedene Metalle verwendet werden. Vf. hatte einige orientierende Verss. und Messungen ausgeführt, die geeignet erscheinen, diese Unterschiede objektiv festzustellen, unter Berücksichtigung der elektrischen Entladungsbedingungen und der Energieverteilung im Schwingungskreise. Die wichtigsten Ergebnisse dieser seiner experimentellen Befunde formuliert er folgendermaßen: 1. Bei Erzeugung des Entladungsfunkens (3 mm) eines Erregerkreises ( $C_1 = 2250$  cm,  $\lambda = 2285$  m) zwischen Elektroden aus verschiedenem Material u. Messungen der Dämpfung dieses Kreises nach der BJERKNES-Methode ergaben sich für einzelne Metalle der Elektroden in der Funkenstrecke log. Dekremente, die zwischen 0,09 und 0,16 lagen, was einem wirksamen Widerstande der Strombahn von ca. 14, resp. 25 Ohm entsprach. Die Metalle ließen sich nach steigenden Dämpfungen, resp. Widerständen in folgender Reihe anordnen: Na, Bi, U, Mg, Pb, Tl, Sn, Sb, Cd, Ag, Al, Zn, Fe, Cu. — 2. Dämpfungsmessungen bei einer kleineren Welle des Erregerkreises ( $C_1 = 2250$  cm,  $\lambda = 100$  m) ergaben wesentlich geringere Unterschiede in den Dekrementen und auch bedeutend geringere Widerstände der Strombahn. Dieser Rückgang des Widerstandes wird durch größere Metaldampfmassen und durch die Beteiligung des Gases am Stromtransport bewirkt. — 3. Messungen der sichtbaren Strahlung, die von einzelnen Funken bei annähernd konst. äußerer Energiezufuhr ausging, ergaben bedeutende Unterschiede. Die untersuchten Metalle wiesen dabei folgende Reihenfolge auf: U, Na, Mg, Sn, Tl, Pb, Cd, Fe, Cu, Zn, Ag, Al, Te. Den übrigen Metallen stark überlegen zeigten sich U, Na u. Mg. Dabei entsprach einer größeren

Dämpfung eine geringere Lichtemission. — 4. Dieselben Messungen, ausgeführt bei einer kleineren Welle des Erregerkreises ( $\lambda = \text{ca. } 75 \text{ m}$ ), ergaben eine Zunahme der emittierten sichtbaren Lichtstrahlung. Diese Zunahme war besonders stark bei denjenigen Metallen, welche bei der großen Welle verhältnismäßig schwach strahlten. Ein Vergleich der betreffenden Messungen legt die Vermutung nahe, daß zwischen Leitfähigkeit und abgegebener Lichtstrahlung ein Zusammenhang der Art besteht, daß einer größeren Leitfähigkeit auch ein stärkeres Leuchten des Funkens entspricht. Diese Vermutung wird weiterhin dadurch gestärkt, daß im Wasserstoff bei Uran u. Thallium sowohl Leitfähigkeit, als auch die Leuchtkraft der Funken erheblich abnehmen gegenüber in Luft, während bei Thallium in Stickstoff diese Größen wesentlich ungeändert blieben. — 5. Auch in der von Funken ausgehenden Wärmestrahlung ergaben sich bei einzelnen Metallen bedeutende Unterschiede (36—4,2). Es wurde dabei folgende Reihenfolge konstatiert: U, Bi, Tl, Te, Fe und Cu, wobei Uran das Bi ganz bedeutend überragte. Bei Wiederholung dieser Messungen bei kleinerer Welle des Erregerkreises zeigte sich bei den drei untersuchten Metallen Bi, Tl und Cu wieder ein Ansteigen der vom Funken ausgehenden Strahlung. — 6. Hinsichtlich der äußeren Form des Funkens ergab sich bei der langen Welle, daß die Funken, die keine deutliche Aureole besaßen, und bei denen Büschel leuchtenden Metalldampfes raketenartig aus den Elektroden hervorschossen, im allgemeinen höhere Leitfähigkeit und Lichtemission besaßen, als diejenigen Funken, die eine abgeschlossene Aureole aufwiesen. — 7. Ein gewisser Zusammenhang zwischen dem Auftreten und dem Aussehen der Emissionslinien des Funkens und der Leitfähigkeit der Funken hat sich insofern ergeben, als gleichzeitig mit dem Auftreten der Luftlinien und Verstärkung der Metalllinien in der kondensierten Entladung eine Erhöhung der Leitfähigkeit eintrat. Man konnte erwarten, daß die Dämpfe derjenigen Metalle eine große Leitfähigkeit zeigen werden, die kräftige, durch die ganze Funkenbahn durchgehende Linien aufweisen. Diese Vermutung hat sich aber nicht vollkommen bestätigt. — Wegen der theoretischen Deutung dieser Experimentalbefunde des Vf. muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1910. S91—914. 15/9. Petersburg. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

V. ZAWIDZKI.

**R. Whiddington**, *Vorläufige Notiz über die Eigenschaften von leicht absorbierbarer Röntgenstrahlung*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 183; C. 1910. L. 793.) Der Vf. kam bei der Unters. der Eigenschaften sehr weicher X-Strahlen zu folgenden Ergebnissen: Es existiert eine Kathodenstrahlengeschwindigkeit, unterhalb welcher man keine Röntgenstrahlung mehr entdecken kann. Benutzt man Kathodenstrahlen, die mittels eines Potentials von 2500 Volt und mehr erhalten worden sind, so gilt für die als Radiatoren dienenden Antikathoden folgende Reihe: Aluminium, Platin, Silber, Blei, Zinn, Nickel, Cadmium, Eisen, Antimon, Kupfer, Zink (worin z. B. Al eine ca. fünfmal wirksamere Antikathode ist als Cu). Bei höheren Potentialen hat Antimon die Tendenz, in der obigen Reihe eine höhere Stelle einzunehmen. Aluminium und Platin senden charakteristische Sekundärstrahlen aus. Der Absorptionskoeffizient  $\left(\frac{\lambda}{\rho}\right)$  ist für Aluminium ca. 600. Wahrscheinlich kann die Sekundärstrahlung durch Primärstrahlen von etwas geringerer Durchdringungsfähigkeit als die der Sekundärstrahlen ausgelöst werden. Die Ausendung der Sekundärstrahlen aus Al und Pt ist begleitet von einer Emission von Korpuskeln. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 574—75. 20/10. [2/8.] St. Johns Coll.)

BUGGE.

**Paolo Rossi**, *Über die Sekundärstrahlung der X-Strahlen*. Der Vf. untersuchte das Verhalten eines Aluminiumplättchens von 0,11 m Dicke und eines Messing-

plättchens von 0,015 mm Dicke gegenüber der Sekundärstrahlung von X-Strahlen (wobei von der durch X-Strahlen erzeugten kathodischen Emission abgesehen wurde). Das Messingplättchen war für die primären Strahlen merklich opaker als das von Al; als Quellen der Sekundärstrahlen wurden Kupfer, Eisen und Paraffin gewählt. Es zeigte sich, daß das Messingblatt transparenter für Sekundärstrahlen aus Fe u. Cu als das Al-Blatt ist; für Sekundärstrahlen des Paraffins ist es opaker als das Al. Restimierend kann man sagen: Die Tatsache, daß isotransparente Schichten für eine gegebene Qualität X-Strahlen im allgemeinen eine verschiedene Absorption auf die von ihnen erregte Sekundärstrahlung ausüben, hat einen bedeutenden Einfluß auf die Natur und die Intensität der Sekundärstrahlung, welche von dem strahlenden Körper ausgeht. Wenn man die Härte des primären Bündels merklich erhöht, variiert das Verhältnis zwischen der Intensität der sekundären Emission der verschiedenen Substanzen, bis in einigen Fällen sich sogar die Ordnung, in der sie sich nach der Emissionsintensität folgen, ändert. Die Substanzen mit durchdringenderer Sekundärstrahlung sind diejenigen, die unter der Abschwächung des Primärbündels, wenn es filtriert wird, am wenigsten leiden; die weicheren Strahlen sind also weniger fähig, die Sekundärstrahlung solcher Substanzen zu erregen, was auch im Felde der sekundären X-Strahlen zutrifft. Dies Gesetz erinnert an das von STOKES für die Fluoreszenz gefundene. (Ion 2. 334 bis 341. Oktober. Neapel. Univ. Physikal. Inst.)  
BUGGE.

**W. Voigt**, *Weiteres zu der Bernoullischen Methode der Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen.* Die Verteidigung BERNOULLIS (vgl. S. 856) gegen die Einwände des Vfs. beruht auf einer irrtümlichen Auffassung des Problems und seiner Schwierigkeit. (Ann. der Physik [4] 33. 833—38. 25/10. [13/8.] Göttingen.)  
SACKUR.

**F. Paschen**, *Zur Kenntnis ultraroter Linienspektren. III. (Genauere Messung von Wellenlängen jenseits 27 000 Å.-E.)* (Vgl. Ann. der Physik [4] 29. 625; C. 1909. II. 579.) Die Verss. wurden teils mit einem ROWLANDSchen Konkavgitter, teils mit einem Fluoritprisma angestellt, als Lichtwelle dienten elektrische Bögen, in die die betreffenden Metalle eingebracht wurden, nämlich *Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium* und *Thallium*. Als Indicator diente die Thermosäule, die erhaltenen Wellenlängen werden tabellarisch mitgeteilt und mit den nach den RITZschen Serienformeln berechneten verglichen. Sämtliche Alkalimetalle besitzen eine starke Linie in der Nähe von 7,4  $\mu$ .

In einem Anhang wird eine zweckmäßige Anordnung der aus Eisen-Konstantan bestehenden Thermosäule beschrieben. (Ann. der Physik [4] 33. 717—38. 25/10. [22/7.]  
SACKUR.

**H. M. Randall**, *Zur Kenntnis ultraroter Linienspektren.* (Spektra von *Silber, Kupfer, Caesium, Rubidium, Strontium, Barium.*) Die Bogenspektren der in der Überschrift genannten Metalle wurden mit einem PASCHENSchen Gitterspektroholometer (vgl. vorst. Ref.) zwischen 8000 u. 30000 Å.-E. untersucht; die Resultate werden in Tabellen mitgeteilt. (Ann. der Physik [4] 33. 739—46. 25/10. [22/7.]  
Tübingen. Physik. Inst. d. Univ.)  
SACKUR.

**O. Reichenheim**, *Über die Spektren der Anodenstrahlen.* Über die Träger der negativen Elektronen, deren Schwingungen den Zeemaneffekt hervorrufen, herrschen in der Literatur widersprechende Ansichten. Die theoretisch einfachsten Verhältnisse liegen bei den sogenannten Anodenstrahlen vor, die aus Teilchen mit schneller, geordneter Bewegung bestehen. Aus diesem Grunde hat der Vf. die Spektren von Anodenstrahlen genauer untersucht. Als Strahlenquelle dienten Alkali-

und Erdalkalisalze, die möglichst entwässert u. in Quarzröhrchen befestigt wurden. Von anderen Metallsalzen ergaben nur Cadmium- u. Eisensalze (Ferrisalze) Anodenstrahlen, doch auch mit diesen Salzen konnten nur qualitative Messungen gemacht werden. Die Alkalistrahlen ergaben Linien der Haupt- u. der ersten Nebenserie, dagegen keine Linien der 2. Nebenserie. Die Anodenspektre der Erdalkalien sind viel einfacher als die entsprechenden Bogenspektren. Sie bestehen aus einer Reihe von Paaren gleicher Schwingungsdifferenz u. einer einzelnen Linie, die bei Calcium u. Strontium mit den sogenannten Flammenlinien identisch sind.

Alkali- und Erdalkalistrahlen zeigen den Dopplereffekt. Berechnet man aus diesem für die besten Aufnahmen an Ca und Sr das Verhältnis  $e/m$ , so ergibt sich, daß die Träger der Linien 2-wertige Ionen sind. Dieses Ergebnis ist eine Stütze für die STARKSche Hypothese, daß die Träger der Haupt- und Nebenserien positive Atomionen sind. (Ann. der Physik [4] 33. 747—62. 25/10. [16/7.] Charlottenburg.)

SACKUR.

**B. Lindener**, *Über Triboluminescenz der Mineralien*. (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 961; C. 1910. I. 7.) Vf. hatte etwa 110 verschiedene Mineralien auf die Erscheinungen der Triboluminescenz, beim raschen Zerdrücken derselben mittels einer Zange, untersucht und kam auf Grund dieser Unterss. zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die Triboluminescenz der Mineralien stellt eine ganz allgemeine Erscheinung dar. — 2. Bei natürlichen Krystallen wird nur deren dauernde Triboluminescenz beobachtet. — 3. Sie tritt bei Mineralien auf, die den verschiedensten chemischen Klassen zugehören. — 4. In Reihen isomorpher Verbb. wird Triboluminescenz bei allen Gliedern derselben Reihe beobachtet. — 5. Die tribolumineszierenden Mineralien sind spröde und zeigen eine mehr oder weniger vollkommene Spaltbarkeit. — 6. Zwischen der Härte der Mineralien und deren Triboluminescenz scheint kein direkter Zusammenhang zu bestehen. — 7. Alle tribolumineszierenden Mineralien leiten nicht den elektrischen Strom. Hieraus würde folgen, daß die Triboluminescenzerscheinungen elektrischer Natur sind. — 8. Das äußere Medium (Luft, Vakuum, W., Öl) übt keinen Einfluß auf die Triboluminescenz der Mineralien aus. — 9. Mit der Krystallform scheinen die Triboluminescenzerscheinungen insofern eng verknüpft zu sein, als sie meistens bei solchen Krystallen auftreten, die keine Symmetriezentren aufweisen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1910. 999—1022. 1/10. Moskau. Mineralogisches Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

**W. Wernadski**, *Zur Frage nach der Triboluminescenz*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Vf. weist darauf hin, daß zwischen den Erscheinungen der Triboluminescenz und denjenigen der Pyro- und Piezoelektrizität ein unzweifelhafter Parallelismus zu bestehen scheint. Alle diese Erscheinungen sind echte Oberflächenerscheinungen und treten hauptsächlich bei Krystallindividuen auf, die keine Symmetriezentren besitzen. Nun ist aber für Krystalle ohne Symmetriezentren der polare Charakter ihrer Vektoren besonders charakteristisch. Hieraus schließt Vf. weiter, daß Triboluminescenzerscheinungen nur solche Krystalle zeigen können, deren Oberflächen polare Vektoren aufweisen. Dies gilt allgemein für Krystalle ohne Symmetriezentren, kann aber auch bei Krystallen mit Symmetriezentren (besonders bei denjenigen des triklinen Systems) stattfinden. Dieser Zusammenhang der Triboluminescenzerscheinungen mit der Polarität der Oberflächenvektoren der Krystalle legt die Vermutung nahe, daß diese Erscheinungen den Erscheinungen elektrischer Entladungen zwischen entgegengesetzt geladenen Krystallteilen analog sind. Der elektrische Funke könnte entweder durch Wachstum der Krystalle (Krystalloluminescenz), durch einen auf sie ausgeübten Druck (Triboluminescenz) oder durch deren Erwärmung (Pyro- luminescenz) ausgelöst werden. — Was die vorübergehende (temporäre) Triboluminescenz

luminescenz der Krystalle anbetrifft, so scheint sie mit den auf der Krystalloberfläche stattfindenden Änderungen eng verknüpft zu sein. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1910. 1037—41. 1/10. Moskau. Mineralog. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

**Georg Pfeiderer**, *Über die Wärmeleitung von Metallpulver*. Der Gegenstand der vorliegenden Unters. ist die Frage, ob bei der mechanischen Unterteilung eines Metalles die Wärmeleitfähigkeit in wesentlich anderem Verhältnis abnimmt, wie das elektrische Leitvermögen, wie es nach früheren qualitativen Beobachtungen der Fall zu sein schien. Die Verss. wurden nach der Methode von JAEGER u. DIESELHORST (Abh. d. Physik. Techn. Reichsanstalt 3. 269) mit Silberpulver ausgeführt, welches in Form von Stäben gepreßt wurde. Aber selbst bei einer Unterteilung, welche den elektrischen Widerstand des Materiales um das 633-fache vermehrt, sinkt das Wärmeleitvermögen in demselben Maße wie das elektrische. Eine Kohärerwrkg. wurde an dem Silberpulver nicht beobachtet. (Ann. der Physik [4] 33. 707—16. 25/10. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

**T. Estreicher und Al. Schnerr**, *Über die Verdampfungswärme einiger verflüssigter Gase*. ESTREICHER hatte seiner Zeit (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1904. 183; C. 1904. I. 1589) ein Verf. zur Best. der Verdampfungswärmen angegeben, bei welchem das Volumen des zur Verdampfung gelangten Gases und die Stärke u. Spannung des Heizstromes gemessen wurde. Diese Methode haben Vff. insofern abgeändert, daß statt des umständlich zu messenden Gasvolumens die verdampfte Gasmenge in einem geeigneten Absorptionsmittel aufgefangen und hierauf gewogen wurde, wodurch eine bedeutend größere Genauigkeit erzielt wird. Nach diesem Verf. wurden Verdampfungswärmen folgender Gase neu bestimmt:

Gas	Temp.	Verdampfungswärme in		Molekulare Verdampfungswärme in		TROUTONsche Konstante
		Cal.	Joul.	Cal.	Joul.	
SO <sub>2</sub> . . .	-11,16°	95,3	398,9	6106,7	28 286	23,3
HJ . . .	-37,2°	33,94	142,0	4331,8	18 124	18,5
HBr . . .	-69,86°	48,68	203,7	3939,1	16 481	19,4
HCl . . .	-84,30°	98,75	413,2	3600,3	15 064	19,1
Cl <sub>2</sub> . . .	-35,8°	61,9	259,0	4371,9	18 292	18,4
NH <sub>3</sub> . . .	-33,4°	321,3	1343,8	5461,9	22 853	22,7
H <sub>2</sub> S . . .	-61,37°	131,98	5522,0	4494,8	18 806	21,3

Aus diesen Zahlendaten folgt, daß in der Halogenwasserstoffreihe die Gesamtverdampfungswärmen mit dem Mol.-Gew., also auch mit den Kpp. der einzelnen SS. abnehmen, dagegen die molekularen Verdampfungswärmen stetig zunehmen. Die TROUTONschen Konstanten schwanken für die untersuchten Gase zwischen 18,4 und 23,3, ohne bedeutend unter den normalen Wert zu sinken, was gerade bei verflüssigten Gasen zu erwarten wäre. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 345—48. 24/8. Freiburg i. d. Schweiz. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

**T. Estreicher und M. Staniewski**, *Calorimetrische Untersuchungen von Chlor in tiefen Temperaturen*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Vff. hatten nach der calorimetrischen Mischungsmethode die spezifische Wärme des fl. Chlors zu bestimmen versucht. Die betreffenden calorimetrischen Messungen wurden zwischen den Temp. -192°, -108°, -80° und +15,41° ausgeführt und haben folgende Zahlenwerte ergeben: Spez. Wärme des Cl auf der Strecke -80° u. 15,41° = 0,2230 u. auf der Strecke -192° und -108° = 0,1446. Hieraus folgt für die Atomwärme des festen Chlors

der Wert 5,13 und für dessen *Schmelzwärme* der Wert von 22,96 Cal. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 349—51. 24/8. Freiburg i. d. Schweiz. Univ.-Lab.)  
v. ZAWIDZKI.

P. Tscheischwili, *Über katalytische Eigenschaften des Asbests*. Vf. fand, daß beim Filtrieren wss. Kaliumpermanganatlsg. durch (vorher sorgfältig geglühten u. mit SS. behandelten) Asbest eine schwache Reduktion derselben zu beobachten ist. Diese katalytischen Reduktionswrgg. des Asbests verschwinden meistens bei der achten Filtration. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 856—62. 24/8. Genf.)  
v. ZAWIDZKI.

## Anorganische Chemie.

K. Charitschkow, *Neue Beobachtungen über die Bildung von Wasserstoffperoxyd*. 1. *Über die Flüchtigkeit von  $H_2O_2$* . Als äußerst empfindlichster Nachweis für Ggw. von  $H_2O_2$  wurde ein mit naphthensauren Kobaltlsg. getränkter Papierstreifen benutzt. Geringe Erhöhungen der Temp. verursachten größere Verflüchtigung von  $H_2O_2$ . In wss. Lsg. konnte  $H_2O_2$  noch in der Verdünnung 1:1000000 nachgewiesen werden. 2. *Synthese von  $H_2O_2$  aus Wasser und Sauerstoff*. W. mit überstehendem Sauerstoff gab beim Stehen im Sonnenlicht stets  $H_2O_2$ ; Luft und Sauerstoff dagegen nicht. 3. *Zur Bildung von  $H_2O_2$  bei Ggw. von Radiumbromid als Katalysator*. Im Dunkeln konnte Vf. eine B. von  $H_2O_2$  nachweisen, wohl im Sonnenlicht, so daß nach Ansicht des Vfs. die Radiumemanation wohl katalytisch wirkt. Dieser Einfluß kann zur Best. der Radioaktivität benutzt werden. 4. *Bildung von  $H_2O_2$  durch Einwirkung feuchter, poröser Gegenstände*. Vf. konnte fast momentane Farbänderung des Reagenspapieres beobachten, sobald dasselbe in Berührung kam mit feuchten, porösen Gegenständen, wie Holz, Asbest, Bimsstein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 900—4. 10/8. Tiflis. Lab. d. Höheren Frauenkurse.)  
FRÖHLICH.

K. Charitschkow und Ambardanow, *Über die Bildung von Wasserstoffperoxyd beim Verbrennen von Knallgas*. Vff. konnten mit Hilfe von naphthensaurem Kobalt die Ggw. von  $H_2O_2$  in den Verbrennungsgasen von Knallgas nachweisen; in den Verbrennungsprodd. von Alkohol und Benzin dagegen nicht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 904. 10/8. Tiflis. Lab. d. Höheren Frauenkurse.)  
FRÖHLICH.

Theodor Liesching, *Über den Einfluß des Schwefels auf das System Eisen-Kohlenstoff*. (Vgl. LEVY, Metallurgie 5. 327; C. 1908. II. 732.) Der Vf. bespricht ausführlich die Arbeiten, welche das binäre System Eisen-Schwefel behandelt haben, und wendet sich dann den wichtigsten Arbeiten über das ternäre System Fe-S-C zu. Er stellte aus schwedischem Holzkohlenroheisen eine Anzahl von Schmelzen mit verschiedenem S- und C-Gehalt her durch Zusatz einer Hilfslegierung aus 6 kg Flußeisen, 4 kg Roheisen und 500 g Schwefeleisen, welche 1,2% S und 1,53% C enthielt. Die unter Verwendung eines Kryptolofens gewonnenen Schmelzen enthielten 0,1, 0,2, 0,3 etc. bis 1% S u. 0,0, 0,3, 0,8, 1,6, 2,8 u. 4,3% C, das Thermolement befand sich in einer Schutzhöhre aus Quarz. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Im großen und ganzen gehen sowohl die Knickpunkte der beginnenden Erstarrung, als auch die Haltepunkte der eutektischen Krystallisation mit steigendem Schwefelgehalte zu niedrigeren Tempp. Die Lage des Perlitpunktes bleibt unverändert bei 700°.

Um bei der metallographischen Untersuchung die Schwefelausscheidungen auf den Schliffflächen deutlich zu färben, werden die Schliffe zuerst ganz kurze Zeit in Pikrinsäure (4 g in 100 cem Amylalkohol) und dann in verd.  $HNO_3$

(4 cem konz.  $\text{HNO}_3$  in 100 cem Amylalkohol) geätzt u. dann kurze Zeit in h., konz.  $\text{NaOH}$  getaucht. Die S-haltigen Stellen werden dunkelbraun gefärbt, ohne daß die durch die Pikrinsäure und die  $\text{HNO}_3$  geätzten Stellen eine weitere Veränderung erlitten. — S-freie Legierungen mit 0,1% C bestehen hauptsächlich aus Ferrit, während der C sich in kleinen Perlitinseln ansammelt. Fügt man diesem Material S zu, so treten neben den Perlitinseln graue, unregelmäßig begrenzte Flächen auf, welche dem Eutektikum entsprechen. Dieses tritt in zweierlei Form auf, in Form langgestreckter Dreiecke aus hellem Ferrit und dunkler Inseln von Perlit u. Sulfideutektikum, oder auch in Form kleiner Pünktchen. Bei der Legierung mit 0,24% C und 0,4% S besteht die Grundmasse auch aus in Linien und Kurven geteiltem Ferrit, während der Perlit in geradlinig begrenzten Flächen auftritt. Mit der Steigerung des C nimmt die Menge des Ferrits ab, die des Perlits zu; das metallographische Vork. des S erfährt keine wesentliche Veränderung, bis auf der Grenze zwischen Stahl und Roheisen (bei etwa 1,7% C) Ledeburit auftritt. S findet sich häufig in Gestalt von runden Tropfen im Ledeburit eingeschlossen. Bei 0,59% S und 2,28% C ist der Ledeburit merklich geradlinig. Zwischen den geradlinigen Zementitkristallen sitzt das Schwefelutektikum; im Perlit sind kleine S-Ausscheidungen zu erkennen. — Ein 2% wesentlich übersteigender S-Gehalt ist mit einem hohen C-Gehalt nicht verträglich. Es bilden sich zwei konjugierte Lsgg., die spezifisch leichtere ist S-reich und C-arm und hat eine braune Bruchfläche, die schwerere dagegen ist C-reich u. S-arm u. hat eine weiße Bruchfläche. (Metallurgie 7. 565—71. 22/9. Eisenhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule Aachen.) BLOCH.

**K. Brand und J. E. Ramsbottom**, *Über die elektrochemische Umwandlung von Manganaten in Permanganate*. Nach einem Überblick über die gebräuchlichen technischen Verff. zur Gewinnung von Permanganaten aus Manganaten untersuchen die Vff. eingehend den Verlauf der anodischen Oxydation von Alkalmanganaten. Da die umfangreichen experimentellen Daten sich hauptsächlich mit den elektrischen Verhältnissen beschäftigen, kann auf dieselben hier nicht näher eingegangen werden. Die Versuchsergebnisse sind kurz zusammengefaßt die folgenden: Gutes Durchmischen der Anodenflüssigkeit erhöht die Stromausbeuten bei der anodischen Oxydation von Kaliummanganat an Nickelanoden beträchtlich. Sowohl an Nickel-, als auch an Eisenanoden steigt die Gesamtstromausbeute mit abnehmender Stromdichte. Doch sind unter sonst gleichen Bedingungen die Stromausbeuten an Nickel bedeutend besser als an Eisen. Der Grund hierfür ist, daß die Oxydation des Kaliummanganats an Nickelanoden leichter erfolgt als an Eisenanoden. Möglicherweise liegt dies daran, daß zwischendurch entstehendes Nickelsuperoxyd als Sauerstoffüberträger wirkt. Mit zunehmender Konzentration der Kalilauge nimmt die Löslichkeit des Kaliumpermanganats in derselben bedeutend ab. Diese Abnahme wurde ermittelt. Die anodische Oxydation des Kaliummanganats verläuft wahrscheinlich unter dem Einfluß von anodisch entladene Sauerstoff. Der Einfluß der verschiedenen Sauerstoffverbb. des Mangans auf die Zers. alkal. Permanganatlsgg. wurde ermittelt. Bei Ggw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde ein anomaler Verlauf der anodischen Manganatoxydation beobachtet. Die anodische Natriummanganatoxydation verläuft genau so wie die anodische Kaliummanganatoxydation. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 336—96. 1/10. [März.] Gießen. Physik.-chem. Lab.) POSNER.

**W. G. Mixter**, *Die Bildungswärme der Kobalt- und Nickeloxyle; und 6. Mitteilung über die Verbindungswärme von sauren Oxyden mit Natriumoxyd*. Die Reaktionswärmen für Kobalt und seine Verbb. sind durch folgende Gleichungen wiedergegeben:  $\text{Co} + \text{O} = \text{CoO}$  (krystallinisch) + 57,5 cal.,  $\text{Co} + \text{O} = \text{CoO}$  (amorph) + 50,5 cal.,  $3 \text{Co} + 4 \text{O} = \text{Co}_3\text{O}_4$  + 193,4 cal.,  $3 \text{CoO}$  (amorph) +  $\text{O} =$

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 41,9 \text{ cal.}, \text{Co} + 2\text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CoO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + 61,4 \text{ cal.}, \text{Co} + 2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CoO}_3 + 100,2 \text{ cal.}, \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{CoO}_3 + 68,4 \text{ cal.},$   
 $\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{CoO}_3 + 107,2 \text{ cal.}, \text{CoO (amorph)} + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CoO}_3 + 30,3 \text{ cal.}, \text{CoO} + \text{O} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CoO}_3 + 49,7 \text{ cal.}, \text{Na}_2\text{O} + \text{CoO}_2 = \text{Na}_2\text{OCoO}_2 + \text{mindestens } 7,8 \text{ cal.}$  Die Verbrennungswärme für *Nickel*, berechnet auf 16 g Sauerstoff, beträgt 57,600 cal. bei konstantem Volumen und 57,900 cal. bei konstantem Druck, stimmt also sehr nahe mit der Verbrennungswärme von Co überein. Für *Zink* wurden folgende Werte gefunden:  $\text{Zn} + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 67,6 \text{ cal.}, \text{Zn} + \text{O} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 87,0 \text{ cal.};$  für *Mangan*:  $\text{Mn} + 3\text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O} + 110,8 \text{ cal.}, \text{Mn} + 3\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + 169,0 \text{ cal.}, \text{MnO}_2 + \text{O} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + 49,4 \text{ cal.}, \text{Mn} + 2\text{O} = \text{MnO}_2 + 119,6 \text{ cal.}$  (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 193–201. Sept. Sheffield Chem. Lab. of Yale Univ.) LEIMBACH.

**Léon Kolowrat**, *Über die Entwicklung der Emanation durch Radiumsalze*. (Vgl. Le Radium 6. 521; C. 1910. I. 903.) Man kann die Entw. der *Emanation* durch ein Radium enthaltendes Salz folgendermaßen darstellen. Als Abszissen werden die Zeiten abgetragen, gerechnet von dem Augenblick, in dem das Salz durch Schmelzen alle seine Emanation verloren hat, und als Ordinaten die Emanationsmengen, die im Salz absorbiert bleiben. Wird die pro Stunde produzierte Menge gleich Eins gesetzt, so stellt die Funktion  $(1 - e^{-\lambda t}) / \lambda$  die in einem Moment  $t$  absorbierte Menge dar, wenn keine Emanationsentw. stattfindet, wie dies angenähert bei gewöhnlicher Temp. der Fall ist. Wenn bei einer Temp.  $\Theta$  Entw. stattfindet, so ist die absorbierte Menge durch den Ausdruck  $C(1 - e^{-\lambda t}) / \lambda$  gegeben, worin  $C$  ein zwischen 0 und 1 liegender, von  $\Theta$  abhängiger, von  $t$  aber unabhängiger Koeffizient ist. Bei derselben Temp., aber für verschiedene Zeiten angestellte Verss. geben im allgemeinen ziemlich übereinstimmende Werte von  $C$ , selbst wenn das Salz zwischen 2 Verss. geschmolzen war. Anders ist es mit den Zahlen, die man für verschiedene Proben desselben Salzes erhält, die nach einem

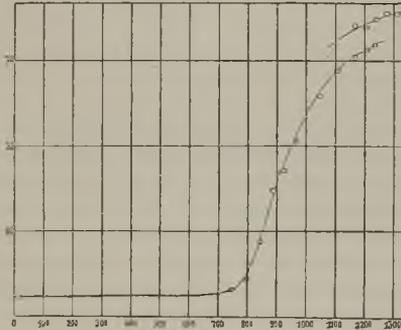


Fig. 33.

obigen Abweichungen spielen. Auch die Hypothese einer festen Lsg., die diskutiert wird, ist nicht zulässig.

Es erschien interessant, zu untersuchen, ob sich die Verhältnisse ändern, wenn an Stelle von Bariumsalzen mit wenig Ra-Gehalt reines *Radiumchlorid* verwendet wird. Genaue Resultate konnten nicht erhalten werden, denn die zur Verfügung stehende geringe Menge  $\text{RaCl}_2$  veränderte sich beim Erhitzen (vielleicht unter B.

offenbar gleichen Verf. dargestellt worden sind, aber nicht von Anfang an sich unter gleichen Bedingungen befunden haben. Möglicherweise konnten diese Abweichungen auf die Ggw. chemischer Verunreinigungen zurückzuführen sein. Daher wurden Verss. über die Entw. der Emanation bei der festen Temp.  $666^\circ$  mit mehreren radiumhaltigen  $\text{BaCl}_2$ -Proben vorgenommen; sie beweisen, daß man für ein verunreinigtes Salz, wenigstens im Anfang, kleinere Werte für  $C$ , also eine bedeutendere Entw., erhält. Doch gestatten sie nicht, einen sicheren Schluß zu ziehen über die Rolle, die Verunreinigungen bei der Erklärung der

von Oxyd oder Oxychlorid); sie wurde unl. und anscheinend auch unerschmelzbar. Selbst bei ca. 1300° entwickelt das Salz nicht seinen gesamten Emanationsgehalt. Der übrige Verlauf der Entw. geht aus nebenstehender Fig. 33 hervor, in der die Temp. als Abszissen, die entwickelten Mengen Emanation (in willkürlichen Einheiten) als Ordinaten eingetragen sind. (Le Radium 7. 266—69. Sept. [2/8.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.)  
BUGGE.

**Giovanni Pellini**, *Der Isomorphismus der Sulfate, Seleniate und Tellurate.* (Gaz. chim. ital. 40. II. 37—41. — C. 1910. I. 237.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Giovanni Pellini**, *Die Verbindungen des Selens und Tellurs mit dem Quecksilber.* In der Natur und der chemischen Literatur findet man die Verb.  $HgSe$  und  $HgTe$  (Tiemannit und Coloradoit), aber mancherlei weist darauf hin, daß es sich mehr um Amalgam als um Verb. handelt. Der Vf. untersucht die Verhältnisse mit modernen Methoden.

*Quecksilberselenid* (zusammen mit R. Sacerdoti). Die bisherigen Angaben über Zus. und D. schwanken. Die Verb. bildet sich auch in der Wärme langsam und unter gewöhnlichem Druck nur bei Ggw. eines Überschusses an Se. Die Verb. kann man durch langsam fraktionierte Dest. isolieren. Aus Mischungen im theoretischen Verhältnis erhält man die Verb. nur durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 550—600°. Die (krystallinische) Verb. sublimiert auch im Vakuum ohne Zers.

Reibt man Se und Hg im Mörser zusammen, so erhält man nach langer Zeit eine bleigraue, homogene Paste, ein Amalgam mit wechselndem Se-Gehalt, das beim Stehen oder schwachen Erwärmen das überschüssige Hg abgibt, also aus Verb. + Hg besteht. Ein Schmelzdiagramm des Systems Hg-Se läßt sich, der verwickelten Eigenschaften des Se wegen, nicht aufnehmen. Die beobachteten Erscheinungen (je ein Haltepunkt beim Erstarren und beim Schmelzen) werden kurz beschrieben.

*Quecksilbertellurid* (gemeinschaftlich mit C. Aureggi). Bei der B. aus den Elementen bei höherer Temp. tritt eine erhebliche Erwärmung ein; doch bildet sich eine Verb. nur, wenn 66 At.-% der Mischung Te sind. Ein vollständiges Diagramm ist daher nicht aufzunehmen. Alle untersuchten Gemische weisen einen scharfen Krystallisationsbeginn und unterhalb eine bei 410° liegende eutektische Temp. (Te +  $HgTe$ , 87 At.-% Te) auf. Die Kurve ergibt, daß die Verb.  $HgTe$  existiert, aber bei gewöhnlichem Druck unter Zers. schmilzt. Die oberste Stabilitätsgrenze ist etwa 550°. Te löst sich ziemlich wenig im Hg. Reibt man Te und Hg bei Zimmertemp. zusammen, so entsteht mehr Verb. als beim Se (grauweiß, mehr metallisches Aussehen). Aus der pastösen M. scheidet sich die Verb. als dunkelgraues Pulver ab. Dieses entsteht nach einigen Stunden auch aus dem fl. Amalgam der gleichen Zus. Die Verb. zers. sich bei der Vakuumdest. bei ca. 370°. (Gaz. chim. ital. 40. II. 42—49. 9/9. 1910. [September 1909.] Padua. Chem. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**Wilhelm Staronka**, *Über Additionsverbindungen der Quecksilbersalze mit aromatischen Basen.* Vf. hatte die Löslichkeit von  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $HgJ_2$  und  $Hg(CN)_2$  in Anilin, Pyridin und Chinolin nach der thermometrischen Methode von ALEXEJEV bestimmt. Im ganzen wurden auf diese Weise die Phasengleichgewichte Fest-Fl für zehn Systeme festgestellt. Dabei hatte Vf. die Zus. der Bodenkörper, die jedem besonderen Kurvenzweige der von ihm erhaltenen Löslichkeitsdiagramme (Erstarrungsdiagramme) entsprachen, entweder auf maßanalytischen Wege oder durch speziell darauf gerichtete thermometrische Verss. genau ermittelt. Die von ihm erhaltenen Löslichkeitswerte sind in folgenden Tabellen zusammengestellt worden:

System  $Hg(CN)_2$  und Pyridin:

Mol.-% $Hg(CN)_2$ . . .	7,1	8,7	10,1	10,4	11,3	12,9	13,8	15,8	15,9
Erstarr.-Temp. . . .	9°	11°	12,3°	12,2°	13°	13,5°	14,5°	16,5°	20,5°
Mol.-% $Hg(CN)_2$ . . .	17,3	18,4	19,3	20,6	22,3	22,9	23,7	25,3	26,0
Erstarr.-Temp. . . .	22,5°	28,5°	32°	38°	42°	45°	46°	53°	54,5°
Mol.-% $Hg(CN)_2$ . . .	26,6	27,5	27,7	29,0	32,0	33,8	34,4	38,3	—
Erstarr.-Temp. . . .	56,5°	68°	70°	86°	111°	122,5°	125°	141°	—

Als Bodenkörper dieses Systems wurden folgende *Additionsverb.* festgestellt:  $Hg(CN)_2 \cdot Pi_6$ , Umwandlungspunkt 13°;  $Hg(CN)_2 \cdot Pi_3$ , Umwandlungspunkt 22°;  $Hg(CN)_2 \cdot Pi_2$ , kleine, farblose Nadeln, Umwandlungspunkt 48°;  $2Hg(CN)_2 \cdot Pi_3$ , Umwandlungspunkt 58°;  $Hg(CN)_2 \cdot Pi$ , rhombische Blätter, F. ca. 154°.

System  $HgCl_2$  und Pyridin:

Mol.-% $HgCl_2$ . . .	5,8	5,9	10,2	14,1	21,4	25,0	27,0	28,6	30,3
Erstarr.-Temp. . . .	19°	18,5°	39,5°	52°	74,5°	83°	87°	(98°)	91,5°
Mol.-% $HgCl_2$ . . .	31,2	33,1	35,1	38,5	41,0	43,2	44,0	47,5	52,8
Erstarr.-Temp. . . .	92°	108°	115,5°	130°	137°	142°	143,5°	159°	173°

Bodenkörper die *Additionsverb.*:  $HgCl_2 \cdot Pi_2$ , Umwandlungspunkt 91°;  $HgCl_2 \cdot Pi$ , Umwandlungspunkt 145° und  $3HgCl_2 \cdot Pi_2$ , F. ca. 180°.

System  $HgBr_2$  und Pyridin:

Mol.-% $HgBr_2$ . . .	4,9	10,0	12,5	14,9	19,7	25,4	25,4	33,9
Erstarr.-Temp. . . .	9°	43,5°	57°	68°	89°	106°	115,5°	117°
Mol.-% $HgBr_2$ . . .	39,5	41,9	43,9	46,2	49,6	54,9	58,8	64,0
Erstarr.-Temp. . . .	108°	113°	118°	121°	123°	131°	134°	133°, 2
Eutekt. Temp. . . .	106°	107°	107°	108°	—	123°	—	—

Bodenkörper die *Additionsverb.*:  $HgBr_2 \cdot Pi_2$ , F. 118°;  $HgBr_2 \cdot Pi$ , F. 123°;  $3HgBr_2 \cdot Pi_2$ , F. 134°.

System  $HgJ_2$  und Pyridin:

Mol.-% $HgJ_2$ . . .	5,0	9,8	15,14	19,3	26,3	29,6	34,6	38,0	43,0
Erstarr.-Temp. . . .	10°	42,5°	66,5°	83°	102,5°	107°	107°	103°	97°
Mol.-% $HgJ_2$ . . .	46,7	48,5	50,6	51,3	51,6	52,7	53,2	55,4	57,9
Erstarr.-Temp. . . .	88,5°	89°	89°	93,5°	96°	108°	109°	122°	135°
Eutekt. Temp. . . .	85°	87°	87°	87,5°	87,5°	—	—	—	—

Bodenkörper die *Additionsverb.*:  $HgJ_2 \cdot Pi_2$ , F. 108°;  $HgJ_2 \cdot Pi$ , F. 90°.

System  $Hg(CN)_2$  und Chinolin:

Mol.-% $Hg(CN)_2$ . . .	4,2	6,0	8,2	9,2	13,2	17,4	22,5	27,1
Erstarr.-Temp. . . .	45°	54°	89° (61°)	99° (61°)	137°	161°	180°	192°

Bodenkörper die *Additionsverb.*:  $Hg(CN)_2 \cdot Chi_3$ , Umwandlungspunkt 60° und  $Hg(CN)_2 \cdot Chi_2$  (?).

System  $HgJ_2$  und Chinolin:

Mol.-% $HgJ_2$ . . .	4,7	9,1	13,2	23,1	26,7	29,8	31,4	35,4
Erstarr.-Temp. . . .	100°	115,5°	133,5°	138°	145°	151°	153°	156°
Mol.-% $HgJ_2$ . . .	37,7	41,6	43,0	46,1	48,8	49,5	54,4	—
Erstarr.-Temp. . . .	160°	165°	165°	167°	170°	169,5°	166,5°	—

Bodenkörper die *Additionsverb.*:  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{Chi}_2$ , Umwandelungspunkt  $140^\circ$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{Chi}$ , F.  $169^\circ$ .

*System HgBr<sub>2</sub> und Chinolin:*

Mol.- $\%$ $\text{HgBr}_2$ . . . . .	4,4	8,9	14,3	17,6
Erstarr.-Temp. . . . .	$88^\circ$	$111^\circ$	$127^\circ$	$134^\circ$

Bodenkörper die *Additionsverb.*:  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{Chi}_2$ , F. ca.  $148^\circ$ .

*System Hg(CN)<sub>2</sub> und Anilin:*

Mol.- $\%$ $\text{Hg(CN)}_2$ . . . . .	3,7	4,9	5,7	7,7	9,2	14,2	18,2	19,7	23,4
Erstarr.-Temp. . . . .	—	$26^\circ$	$30,5^\circ$	$35^\circ$	$38,5^\circ$	—	—	—	—
Erstarr.-Temp. . . . .	$41^\circ$	—	$49^\circ$	$58,5^\circ$	$65^\circ$	$77^\circ$	$83,5^\circ$	$84^\circ$	$88,5^\circ$

Bodenkörper die *Additionsverb.*: die metastabile Verb.  $\text{Hg(CN)}_2 \cdot \text{Anil}_4$  und die stabile Verb.  $\text{Hg(CN)}_2 \cdot \text{Anil}_2$ , F. ca.  $90^\circ$ .

*System HgBr<sub>2</sub> und Anilin:*

Mol.- $\%$ $\text{HgBr}_2$ . . . . .	4,5	6,9	9,7	14,2	18,8	24,1	29,5	30,6
Erstarr.-Temp. . . . .	$62,5^\circ$	$75^\circ$	$84^\circ$	$93,5^\circ$	$100^\circ$	$106^\circ$	$109^\circ$	$109,5^\circ$
Mol.- $\%$ $\text{HgBr}_2$ . . . . .	32,2	33,9	35,3	37,3	45,5	49,9	55,4	39,6
Erstarr.-Temp. . . . .	$110,5^\circ$	$111^\circ$	$112^\circ$	$116^\circ$	$122^\circ$	$124^\circ$	$123^\circ$	$117,7^\circ$

Bodenkörper die *Additionsverb.*:  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{Anil}_2$ , F.  $110^\circ$  u.  $\text{HgBr}_2 \cdot \text{Anil}$ , F.  $124^\circ$ .

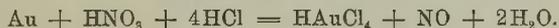
*System HgJ<sub>2</sub> und Anilin:*

Mol.- $\%$ $\text{HgJ}_2$ . . . . .	5,9	8,2	10,3	14,9	16,6	19,9	25,8
Erstarr.-Temp. . . . .	$12^\circ$	$22,5^\circ$	$29^\circ$	$41,5^\circ$	$45^\circ$	$48,5^\circ$	$53,5^\circ$
Mol.- $\%$ $\text{HgJ}_2$ . . . . .	29,3	31,7	32,4	33,0	35,6	37,5	39,2
Erstarr.-Temp. . . . .	$105^\circ$	$122^\circ$	( $55^\circ$ )	$128^\circ$	$140^\circ$	$147^\circ$	$156^\circ$

Bodenkörper die *Additionsverb.*:  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{Anil}_2$ , Umwandelungspunkt  $53^\circ$  u.  $\text{HgJ}_2$ .

Diese Verss. ergaben, daß die große Löslichkeit der Quecksilberhalogensalze in organischen Basen durch B. von *Additionsverb.* mit den Lösungsmitteln bedingt wird. Dabei zeigt die größte Tendenz zur Komplexbildung einerseits das durch den stärksten basischen Charakter ausgezeichnete Pyridin, andererseits das  $\text{Hg(CN)}_2$ , das bekanntlich die mannigfaltigsten *Additionsverb.* mit den verschiedensten Stoffen bildet. Die am häufigsten beobachteten Typen der *Additionsverb.* waren:  $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{Base}$  und  $\text{HgX}_2 \cdot \text{Base}$ . (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 372—98. 24/8. *Dublany. Landwirtschaftl. Hochschule.*) V. ZAWIDZKI.

E. Priwoznik, *Über Königswasser*. Die rationellste Zus. eines zum Auflösen von Gold bestimmten *Königswassers* ist die von PRAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 70. 840) angegebene: 200 ccm konz. HCl (D. 1,146), 45 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) u. 245 ccm W.; 1 Tl. Gold erfordert 4,3 Tle. dieser Mischung, die dem Verhältnis  $\text{HNO}_3 + 4\text{HCl}$  entspricht. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:



(Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 58. 549—50. 1/10.)

HÖHN.

## Organische Chemie.

S. Fokin, *Katalytische Reduktionen ungesättigter Verbindungen*. (Vorläufige Mitteilung.) Es wurden komplexe Verb. zwischen Metallhydroxyden,  $\text{Me(OH)}_n$ , u.

ungesättigten Verb. vom Typus  $R_1CH:CH-R_2$  in Form von Solen beobachtet, beim Durchleiten von Wasserstoff in eine Suspension des Hydroxyds in der ungesättigten Verb., wobei ersteres in Lsg. ging. Diese Komplexe scheinen bei der Reduktion beteiligt zu sein und übertragen den aktivierten Wasserstoff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1074—77. 1/10. [10/8.]) FRÖHLICH.

**S. Lebedew**, Über die Polymerisierung von Kohlenwasserstoffen mit zweifacher Doppelbindung vom Typus  $C=C-C=C$ . Vf. untersuchte die Erscheinung der Polymerisierung von KW-stoffen mit konjugierten Doppelbindungen. Die Polymerisation ist charakteristisch für solche Verb. und geht bei erhöhter Temp. schneller vor sich; das Endprod. ist von der Temp. abhängig: zwischen den dimeren und polymeren Verb. stellt sich ein Gleichgewicht ein; Einw. von Licht scheint das Gleichgewicht zu verschieben.

*Athenylcyclohexen*,  durch Erwärmen von Divinyl auf 150° 6—7 Tage lang; Kp.<sub>100</sub> 66°; Kp.<sub>760</sub> 131°; D.<sup>20</sup> 0,8321. — *Äthylcyclohexan*. aus Äthenylcyclohexen mit Wasserstoff und Platinschwarz; Kp. 129—130°; D.<sup>20</sup> 0,7845. — Die polymere Verb. des Divinyls ist kautschukartig. — Durch Erhitzen von Isopren entsteht *Dipenten*, Kp.<sub>9</sub> 58°, und eine dimere Verbindung, Kp.<sub>9</sub> 44°; Kp.<sub>760</sub> 160—161°; D.<sup>20</sup> 0,8331. Durch Reduktion entsteht aus letzterer Verb. ein KW-stoff, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>, Kp.<sub>764</sub> 164—165°; D.<sup>20</sup> 0,799. — Durch Polymerisation des Diisopropenyls entsteht eine dimere Verbindung, Kp.<sub>13</sub> 85°, D.<sup>20</sup> 0,8598, und eine polymere, kautschukartige Verbindung. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 949—60. 1/10. [20/6.] Petersburg. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

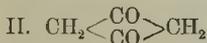
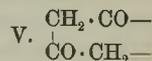
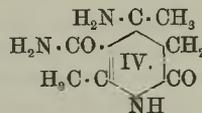
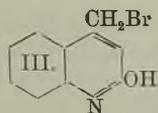
**S. Byrtschenko**, Über das *n*-Butylhexylcarbinol. Das *n*-Butylhexylcarbinol, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O, entsteht nach GRIGNARD aus 280 g Önanthol, 458 g Butyljodid und 60 g Mg; Kp.<sub>750</sub> 223,5—225°; korr. Kp. 229,1—230,6°; F. —3,5°; D.<sub>0</sub> 0,8378; D.<sup>17,5</sup> 0,8300. Ausbeute 110 g. — *Essigsäureester des n*-Butylhexylcarbinols, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 232,5—234°; korr. Kp. 239,3—240,8°; F. —1,5°; D.<sub>0</sub> 0,8677; D.<sup>17,5</sup> 0,8562. — *n*-Butylhexylketon, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O, aus obigem Carbinol durch Oxydation nach WAGNER: Kp.<sub>743</sub> 218—221°; korr. Kp. 223,9—226,9°; F. 1,5°; D.<sub>0</sub> 0,8401; D.<sup>17,5</sup> 0,8320. — *Semicarbazon*, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>3</sub>, F. 64,5°; aus A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 876—79. 10/8. Charkow. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

**Stella Deakin und Norman Thomas Mortimer Wilsmore**, Einige Reaktionen des Ketens. Vereinigung mit Cyanwasserstoffsäure. (Vgl. CHICK, WILSMORE, Proceedings Chem. Soc. 24. 77; C. 1908. II. 1018. Das dort beschriebene Acetylsulfid hat Kp. 155—158°.) Ketene und Cyanwasserstoff, bei der Temp. der fl. Luft in ein Einschlußrohr gebracht, addieren sich beim Schütteln des Rohres, wobei langsam die Zimmertemp. erreicht wird, zu einer Verb. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N, farbloses Öl, Kp.<sub>772</sub> 173° (korr.), Kp.<sub>100</sub> 110—110,4° (korr.), das bei ca. —45° zu opalescieren anfängt (wohl durch Ausscheidung einer Verunreinigung), bei —78° sehr zähe ist u. in fl. Luft zu einer weißen, festen M., F. —196 bis —195°, erstarrt; mischbar mit organ. Fl., wl. in k. W., leichter l. in h. W.: D.<sub>4</sub> 1,0685—0,001 12 (*t* —15°) für *t* = 10—30°; Mol.-Refr.<sub>C</sub> 26,59; Dispersion<sub>G<sub>r</sub>-C</sub> 0,89. Bei chemischen Rkk. verhält sich die Verb. wie ein langsam reagierendes Gemisch der Komponenten; so entsteht bei der Hydrolyse 2CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H + HCN, bei Einw. von A. oder Anilin entsprechend Essigester und Acetanilid. Nach diesem Verhalten kann Verb. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N als *α*-Acetoxyacrylsäurenitril, CH<sub>2</sub>:C(O<sub>2</sub>C·CH<sub>3</sub>)·CN, angesehen werden, womit auch Molvolumen, Refraktion und Dispersion übereinstimmen. Ihre B. verläuft dann so, daß zunächst entstandenes *α*-Oxyacrylsäurenitril, CH<sub>2</sub>:C(OH)·CN, sofort ein zweites

Mol. Ketten addiert; dies ist sehr wohl möglich, da die Addition von HCN an Ketten so langsam verläuft, daß sich größere Mengen des letzteren zu Cyclobutan-1,3-on polymerisieren können. — Mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  liefert Ketten etwas Aceton, mit Nitrosylchlorid neben viel Harz Chloracetylchlorid. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1968 bis 1978. Okt. London. Univ.) FRANZ.

Frances Chick und Norman Thomas Mortimer Wilsmore, *Die Polymerisation des Ketens. Cyclobutan-1,3-dion* („Acetylketen“). Die früher (Journ. Chem. Soc. London 93 946; C. 1908. II. 229) als Acetylketen beschriebene Verb. soll nach STAUDINGER u. BEREZA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4908; C. 1910. I. 424)  $\Delta^1$ -Cyclobuten-1-ol-3-on (I.) sein, doch sind die für diese Auffassung beigebrachten Argumente nicht notwendig überzeugend; hierzu kommt noch, daß die früher von den Vff. als Stütze der Cyclobutan-1,3-dionformel (II.) angeführte Indifferenz der Verb. gegen A. durch eine Spur Mineralsäure aufgehoben wird, und die Verb. sich beim Aufbewahren in Dehydracetsäure umwandelt. Obwohl nun alle diese Beobachtungen gegen eine cyclische Formel sprechen, so zwingt die B. von  $\gamma$ -Bromacetoacetyl bromid bei der Addition von Brom unter Bedingungen, die eine Umlagerung wenig wahrscheinlich machen, doch zur Annahme einer solchen. Das  $\gamma$ -Bromacetoacetyl bromid gibt mit Anilin KNORRS (LIEBIGS Ann. 236. 79) Bromacetoacetanilid; da aber das aus diesem durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltene Chinolinderivat nicht identisch, sondern isomer mit 3-Brom-2-oxy-4-methylchinolin, Krystalle aus A., F. 273—275° (korr.) nach dem Erweichen bei 269—270°, ist, so folgt aus der  $\gamma$ -Stellung des Broms, daß es  $\omega$ -Brom-2-oxy-4-methylchinolin (III.), Krystalle aus A., F. 260° (korr.) unter Zers., ist.

Unter den tautomeren Formeln des Cyclobutandions entspricht den physikalischen Konstanten am besten die Formel I., doch kann das OH auf chemischem Wege nicht nachgewiesen werden, da die Substanz mit Na, Acetylchlorid oder Phenylcarbimid nicht zu reagieren scheint; auch entspricht ihr das Verhalten gegen Phenylhydrazin, dem das des Semicarbazins gleicht, nicht. Mit trockenem  $\text{NH}_3$  vereinigt es sich zu Acetoacetamid, das sich weiterhin in  $\beta$ -Aminocrotonsäureamid zu verwandeln scheint, denn die nicht isolierte Substanz gibt beim Erhitzen eine Verb.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ , die in Analogie mit dem Verhalten des Acetoacetamids (CLAISEN, MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 583; C. 1902. I. 570) 4-Amino-2,4-dimethyl- $\Delta^2$ -tetrahydro-6-pyridon-3-carboxylamid (IV.) sein dürfte. Nach diesen Rkk. ist die Stabilität des Cyclobutan-1,3-dionringes selbst im Vergleich zu der des Cyclobutans (WILLSTÄTTER, BRUCE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3979; C. 1907. II. 2039) so gering, daß man fast versucht sein könnte, ihm die ungewöhnliche offene Formel V. zu geben. Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von Platinschwarz entsteht *n*-Butyraldehyd, bei Einw. von Natriumalkoholat butyrylessigsäures Natrium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ , das beim Kochen mit HCl Methylpropylketon liefert.



Experimentelles. *Cyclobutan-1,3-dion*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$  (I., II.), F. -7,9 bis -7,5°,  $\text{Kp}_{100}$  69—71°,  $D_4^{15}$  1,1000—0,001 18 ( $t$  -15°) für  $t$  = 10—30°, Mol.-Refr. $_{\text{C}}$ <sup>18,7</sup> 20,02, Dispersion $_{\text{C}}$ - $_{\text{C}}$ <sup>18,7</sup> 0,67. — Liefert beim Stehen in A. in Ggw. einer Spur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Acetessigester. —  $\gamma$ -Bromacetoacetyl bromid, aus Cyclobutan-1,3-dion in  $\text{CCl}_4$  bei langsamem Zusatz von 1 Mol. Brom in  $\text{CCl}_4$  unter Kühlung mit W., Öl,  $\text{Kp}_5$  105—110°, sehr wenig beständig; gibt mit trockenem A.  $\gamma$ -Bromacetessigester,  $\text{Kp}_{10}$  110—115°, mit

Anilin  $\gamma$ -Bromoacetanilid, Krystalle aus A., F. 138° (korr.) unter Zers. (s. oben). — Acetoacetsemicarbazidsemicarbazon,  $C_6H_{12}O_3N_6 = CH_3 \cdot C( : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 ) \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , aus Cyclobutan-1,3-dion und wss. Semicarbazidhydrochlorid in Ggw. von Natriumacetat, Krystalle aus W., F. 217—218° (unter geringer Zers.). — Acetoacetamid,  $C_4H_7O_2N$ , aus Cyclobutan-1,3-dion in Ä. und trockenem  $NH_3$  bei —10 bis —15°, farblose Krystalle aus Aceton + PAe., F. 54° (korr.). — 4-Amino-2,4-dimethyl- $\Delta^2$ -tetrahydro-6-pyridon-3-carboxylamid,  $C_8H_{13}O_2N_3$  (IV.), aus Acetoacetamid bei Einw. von  $NH_3$  und Erhitzen des entstehenden, gelben Öles im H-Strom auf 110°, farblose Krystalle aus Aceton, F. 197° (korr.), ll. in W., A., Eg., wl. in k. Aceton, unl. in Ä., Bzl., PAe. — In Ggw. von Chinolin kondensiert sich Cyclobutan-1,3-dion zu einer Verb.  $C_{13}H_{10}O_3$ , gelbe Nadeln oder Tafeln aus Eg., F. 244° (korr.), wl. in Bzl., fast unl. in Aceton, A., unl. in W., Chlf., PAe., Ä.; gibt mit  $FeCl_3$  Rotfärbung; unl. in NaOH; entfärbt Br in  $CCl_4$ , wobei anscheinend ein Säurebromid entsteht; bildet ein Oxim,  $C_{13}H_{12}O_3N_2$ , oder  $C_{13}H_{14}O_4N_2$  (?), gelbe Krystalle aus W., F. 200° (korr.) unter Zers., l. in A. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1978—2000. Okt. London. Univ. College.)

FRANZ.

**Julius Schmidlin und Maximilian Bergman**, Darstellung des Ketens aus Aceton. Entgegen der Ansicht von WILSMORE ist das Keten bei höheren Temp. ziemlich beständig; es läßt sich im Verbrennungs-Ofen in einfachster Weise in beliebigen Quantitäten darstellen. Leitet man Acetondampf durch ein mit Tonstücken gefülltes, auf 500—600° erhitztes Glasrohr, so entsteht Keten in einer Ausbeute von 10—14%. — Die Zers. des Acetons erfolgt in 2 Phasen:

I. bei ca. 500—600°:  $2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = 2CH_2 : CO + 2CH_4$  und

II. bei höherer Temp.:  $2CH_2 : CO = 2CO + C_2H_2$ .

Gleichzeitig mit der B. von Keten findet zum größten Teile Zerfall in CO und KW-stoffe statt, der bei 1000° völlig überwiegt. — Wahrscheinlich bildet sich bei dem Hitzdrahtverf. von WILSMORE aus dem Essigsäureanhydrid zunächst Aceton, das dann in Keten und Methan zerfällt. — Vff. geben eine genaue Beschreibung der Apparatur und der Arbeitsmethode. Die Acetondämpfe passieren, nach Durchstreichen des mit Tonstücken beschickten Jenaer Rohres, 6 mit Glaswolle gefüllte, durch Kältemischung gekühlte Gaswaschflaschen. Die Kondensation des Ketengases kann durch Ä.-CO<sub>2</sub>-Gemisch geschehen. — Das Ketengas rötet Lackmuspapier, bildet mit W. Essigsäure, mit Anilin Acetanilid. Wird bei —80° zum größten Teil fl.; beim Absieden erfolgt Polymerisation unter Dunkelfärbung. — Zur Feststellung der Ausbeute wurde das Keten in W. und titrierter Lauge aufgefangen. Von 123 g Aceton wurden in 3 Stdn. 81 g vergast, 32 g in den Kühlgefäßen zurück erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2821—23. 12/11. [15/8.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Poly.)

JOST.

**Albert Ernest Dunstan und Albert George Mussel**, Die Viscosität einiger Amide. Die wss. Lsgg. von Formamid, Acetamid, Propionamid, *n*-Butyramid und Carbamid zeigen eine mit zunehmender Konzentration schnell wachsende Viscosität, die eine erhebliche Assoziation dieser Amide (vgl. MELDRUM, TURNER, S. 1452) anzeigt. Beispielsweise beträgt für Formamid die Größe  $\eta \times 10^6 / M V$  (DUNSTAN, THOLE, Journ. de Chim. physique 7. 204; C. 1909. II. 2) 682, für Ameisensäure 415, was wenigstens ein angenähertes Bild von dem Verhältnis der Assoziation des Amids zu der mit W. in wss. Lsg. nichtassoziierten S. gibt. Methylalkohol scheint sich aber mit W. zu assoziieren. Die dissoziierende Wrkg. des W. erkennt man aus der Verminderung der Viscosität des Formamids, die bei Zusatz von W. sinkt, bis bei einer Konzentration von 50% die der Ameisensäure nahezu erreicht ist.

Harnstoff steht in der Mitte zwischen Acetamid und Formamid; bei fast gleichem Mol.-Gew. ist seine äquivalente Viscosität erheblich niedriger als die des Acetamids, ein Zeichen dafür, daß die Viscosität nicht allein vom Molvolumen, sondern auch von der Symmetrie der Molekulargestalt abhängt. In Pyridin sollten die Amide, wenn sie die Neigung hätten, die Struktur  $\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:NH}$  anzunehmen, eine durch Salzbildung erhöhte Viscosität zeigen; dies traf jedoch nur für Thioharnstoff, Cyanursäure und Thiocarbanilid zu. Bei den anderen Amiden verhält sich Pyridin wie ein dissoziierendes Lösungsmittel, ähnlich dem W.

Ein für höhere Temp. anwendbares *Viscosimeter* findet man im Original abgebildet; mit diesem wurde bei  $120^\circ$  gefunden: *Formamid*:  $\eta = 0,00659$ ,  $D.^{120} 1,050$ ; *Acetamid*:  $\eta = 0,0106$ ,  $D.^{120} 0,967$ ; *Propionamid*:  $\eta = 0,0103$ ,  $D.^{120} 0,925$ ; *Urethan*:  $\eta = 0,00715$ ,  $D.^{120} 0,991$ ; *Formanilid*:  $\eta = 0,0165$ ,  $D.^{120} 1,076$ ; *Acetanilid*:  $\eta = 0,0222$ ,  $D.^{120} 1,034$ ; *Methylacetanilid*:  $\eta = 0,00818$ ,  $D.^{120} 0,977$ . Wegen der an den Lagg. erhaltenen Resultate sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1935—44. Okt. East Ham Techn. College. Phys. Chem. Lab.)

FRANZ.

**G. Stadnikow**, *Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Säuren*. (2. Mitteilung.) (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 900; C. 1909. II. 1988.) Zur Bestätigung, daß die B. von Iminosäuren durch Einw. von entstandener Aminosäure auf ungesättigte S. zu erklären ist, untersuchte Vf. die Einw. von 11 g Crotonsäure in 100 g W. auf 9,5 g Glykol in 18,5 g Ammoniak ( $D. 0,908$ ) gelöst. Es wurde 30 Stdn. lang auf  $120\text{--}130^\circ$  erwärmt. Das Reaktionsprod. wurde nach FISCHER verestert. Fraktion  $Kp._{15} 62\text{--}68^\circ$  war  $\beta$ -Aminobuttersäureäthylester; die Fraktion  $Kp._{19} 144^\circ$  ( $Kp._{12} 136^\circ$ ) war Buttersäureiminoessigsäureäthylester,  $C_{10}H_{19}NO_4$ ;  $D.^{20}_4 1,0340$ ;  $n_D^{20} = 1,4370$ . — Buttersäureiminoessigsäure,  $C_8H_{11}NO_4$ , aus dem Ester durch Kochen mit  $HCl$ ,  $F. 200^\circ$  unter Zers. — Die Ausbeute an Iminosäure war größer (bis  $45\%$ ) bei Anwendung der Natriumsalze des Glykokolls und der Crotonsäure.

$\sigma$ -Äthyliminodiessigsäure,  $C_6H_{11}NO_4 \cdot H_2O$ , aus Propionaldehyd,  $KCN$  u. Glykoll esterchlorhydrat; Prismen aus W.;  $F. 104\text{--}105^\circ$ ;  $C_6H_{11}NO_4 \cdot HCl$ ,  $F. 175\text{--}177^\circ$ , Zers. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 885—90. 10/8. [Herbst 1909.] Moskau. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

**S. Fokin**, *Die Elaidinreaktion*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. konnte seine theoretische Voraussetzung, daß die Elaidinrk. hervorgerufen wird durch Verb., die selbst in zwei Modifikationen vorkommen, z. B. schweflige S. und salpetrige S., bestätigen, da die phosphorige S., auch in zwei Formen existierend, ebenfalls die Elaidinrk. hervorruft.  $H_3PO_3$ , mit Ölsäure erhitzt, gibt ein Prod. vom  $F. 28\text{--}29^\circ$ ; ähnlich wirken  $H_3PO_2$ ,  $PCl_3$ ,  $C(NO_2)_4$ , Äthylnitrit. — Ob die Rk. im gewöhnlichen Sinne umkehrbar ist, läßt sich nicht mit Gewißheit behaupten. Vf. will eine dritte Modifikation der Ölsäure erhalten haben durch Behandeln der Elaidinsäure mit  $H_3PO_3$  bei  $180^\circ 30\text{--}40^\circ$  Stdn. lang; die gebildete fl. S. gibt mit  $H_3PO_3$  keine Elaidinsäure mehr. Die dritte Modifikation gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff u. Platin als Katalysator Stearinsäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1068 bis 1073. 1/10.)

FRÖHLICH.

**I. Mazurewitsch**, *Synthese der  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyläthyläthylmethylmilchsäure und ihre Eigenschaften*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1319; C. 1910. I. 730.) Methyläthylketon,  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester und Zink in Benzollsg. gaben  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyläthyläthylmethylmilchsäureäthylester,  $C_{10}H_{20}O_5$ ,  $Kp. 214\text{--}219^\circ$  unter geringer Zers.;  $Kp._{25} 115,5\text{--}116^\circ$ ;  $D.^{23}_4 0,9623$ , leichtbewegliche, angenehm riechende

119\*

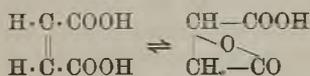
Fl. —  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyläthyläthylenmilchsäure,  $C_8H_{16}O_3$ , aus dem Ester mit  $Ba(OH)_2$ -Lsg., zähe Fl. —  $K \cdot C_8H_{15}O_3$ , dickfl. —  $Ag \cdot C_8H_{15}O_3$ . —  $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$ .

$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -äthylcrotonsäure, aus dem  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyläthyläthylenmilchsäure-äthylester in äth. Lsg. durch Kochen mit  $P_2O_5$  und Verseifen des Rohprod. mit KOH-Lsg. Fl. (?) —  $K \cdot C_8H_{13}O_2$ . —  $Ag \cdot C_8H_{13}O_2$ . —  $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 \cdot 3H_2O$ . —  $Pb(C_8H_{13}O_2)_2$ .

In den Prodd., die durch Dest. der  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methyläthyläthylenmilchsäure mit verd.  $H_2SO_4$  sich bilden, konnten  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -äthylcrotonsäure und Methyläthylpropylcarbinol nachgewiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 890—99. 10/8. [30/4.] Kiew. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

**O. Lutz**, Über eine eigenartige Reaktion der Maleinsäure. Vorläufige Mitteilung. DUBREUIL hatte durch Einw. von Pyridin auf 1d-Brombernsteinsäure (Bul. soc. 31. 908; C. 1904. II. 694) ein Prod. erhalten, daß er für saures, fumarsaures Pyridin hielt. Diese Verb. ist jedoch völlig identisch mit der vom Vf. erhaltenen Pyridinaminobernsteinsäure oder Anhydropyridiniumbernsteinsäure. Da diese Verb. aktiv ist, wenn von aktiver Brombernsteinsäure ausgegangen wird, so kommt die Deutung von DUBREUIL nicht in Betracht. — Ganz dasselbe Prod. erhält man in quantitativer Ausbeute aus Maleinsäure u. Pyridin. — *dl*-Anhydropyridiniumbernsteinsäure,  $C_9H_9O_4N$ , durch Erhitzen von saurem maleinsaurem Pyridin 15—20 Min. lang auf  $105^\circ$ ; F.  $190$ — $191^\circ$ ; der Schmelzpunkt variiert je nach dem Erhitzen; Löslichkeit 1,63—1,68 bei  $18^\circ$ ; kristallographisch war das Prod. bei allen Darstellungsweisen identisch. Zur Erklärung der Rk. nimmt Vf. eine tautomere Form der Maleinsäure an. Durch Zwischenlagerung des Pyridinkernes ist dann die B. von Anhydropyridiniumbernsteinsäure verständlich:



lichkeit 1,63—1,68 bei  $18^\circ$ ; kristallographisch war das Prod. bei allen Darstellungsweisen identisch. Zur Erklärung der Rk. nimmt Vf. eine tautomere Form der Maleinsäure an. Durch Zwischenlagerung des Pyridinkernes ist dann die B. von Anhydropyridiniumbernsteinsäure verständlich:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2636—41. 20/10. Riga. Synthet. Lab. des Polytechn. Inst.)

FRÖHLICH.

**C. Wehmer**, Über die Darstellung der Citronensäure. Nach einem Bericht des amerikanischen Generalkonsuls in Hamburg soll es gelungen sein, durch Gärung von Glucose eine Ausbeute von 55% Citronensäure zu erzielen. Vf. gibt die Gründe an, welche ihn veranlassen, diese Angabe stark in Zweifel zu ziehen. Es sei nicht ausgeschlossen, daß ähnlich, wie dies für die Milchsäure geschieht, es auch gelingen wird, für die Citronensäure die Bedingungen zu einer vorteilhaften Darst. mittels Gärung zu finden. Vf. verweist auf seine Arbeiten auf diesem Gebiete (vgl. auch Chem.-Ztg. 33. 1281; C. 1910. I. 372). Die Gärungsmethoden mit Schimmelpilzen sind noch nicht so weit entwickelt, wie die Hefen- und Bakteriengärungen; die beiden Prozesse sind untereinander nicht vergleichbar. Der Prozeß der Citronensäuredarst. durch Gärung beruht im wesentlichen auf dem Versetzen einer Zuckerslg. nicht zu geringer Konzentration mit Schimmelpilzen. Die entstehende freie S. wird durch Kalk gebunden; das Calciumcitrat scheidet sich in dicken Krusten aus. Die Darst. der Citronensäure auf diesem Wege nimmt zwar lange Zeit in Anspruch, liefert aber im allgemeinen ein reines Präparat. Um das Verf. technisch allgemein anwendbar zu machen, muß vor allen Dingen der Prozeß in kürzerer Zeit durchzuführen sein als bisher. Im übrigen sei die Darst. der Citronensäure durch Gärung nicht neu. (Reprinted from pure Products 6. Juni 1910. Separate vom Vf.)

PROSKAUER.

**P. A. Levene** und **Donald D. Van Slyke**, Unlösliche Bleisalze von Aminosäuren. Durch 15—20 Min. langes Kochen von Tyrosin oder Asparaginsäure mit

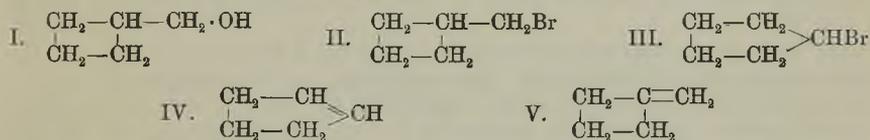
PbO u. H<sub>2</sub>O werden fast unl. Bleiverbb. dieser SS. erhalten; eine Tatsache, die zu berücksichtigen ist, wenn man Gemische von Aminosäuren durch Behandlung mit PbO von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl befreien will. (Journ. of Biol. Chem. 8. 285—86. Okt. New York. ROCKEFELLER Inst.)

HENLE.

**F. Robinson**, *Die Adsorption von Säuren durch Kohlenhydrate*. Der Vf. untersuchte die Adsorption von *Chlorwasserstoff* und *Bromwasserstoff* durch folgende Kohlenhydrate: Arabinose, Dextrose, Lävulose, Maltose, Rohrzucker, Lactose, Raffinose, Stärke, Cellulose. Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Menge Kohlenhydrat mit einer Lsg. bekannten Gehaltes von trockenem HCl in Chlf. oder CCl<sub>4</sub> mehrere Stdn. stehen gelassen, die klare Fl. dekantiert u. mit Ba(OH)<sub>2</sub> titriert. Es zeigte sich, daß die erwähnten Kohlenhydrate bei gewöhnlicher Temp. lebhaft HCl und HBr adsorbieren; die Menge der adsorbierten S. ist, je nach dem Kohlenhydrat, sehr verschieden. Hierbei ließen sich zwischen Adsorptionsfähigkeit und Konstitution, bezw. chemischen Eigenschaften keine allgemeingültigen Beziehungen auffinden. Auch scheint kein bestimmter Zusammenhang zwischen Adsorptionsfähigkeit und Produktion von *Brom- oder Chlormethylfurfuraldehyd* zu bestehen; *Stärke* gibt, trotzdem sie am meisten S. adsorbiert, eine äußerst geringe Ausbeute von Brommethylfurfuraldehyd. Maltose und Lactose unterscheiden sich trotz ähnlicher chemischer Eigenschaften bedeutend in bezug auf Adsorptionsfähigkeit. Wahrscheinlich besteht der Adsorptionsvorgang in einer raschen Kondensation der S. an der Oberfläche des Kohlenhydrats, worauf dann ein langsames Eindringen in das Innere stattfindet. Deutlich zeigt sich dies z. B. bei der *Fructose* und HBr: der Zucker wird anfangs rötlich und schließlich schwarz. Ob hier eine chemische oder eine Adsorptionsverb. vorliegt, läßt sich nicht entscheiden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 548—58. 20/10. [23/5.\*].)

BUGGE.

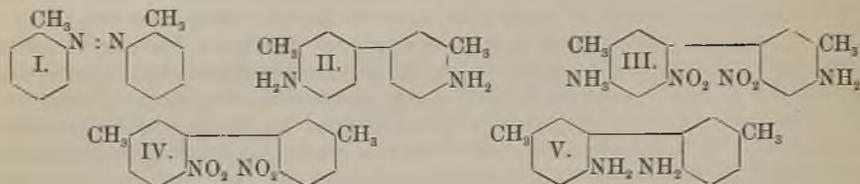
**N. Demjanow**, *Über Cyclobutylcarbinol und seine Isomerisation in Derivate des Cyclopentans unter dem Einfluß von Säuren*. Cyclobutylcarbinol, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O (I), aus 33,3 g Tetramethylen-carbonsäureäthylester in 100 g absol. A. zu 35,6 g Na zugegeben und das Ganze 6 Stdn. auf 140—150° erwärmt. Kp.<sub>750</sub> 140—142,5°, D.<sub>10</sub><sup>10</sup> 0,9199, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9129, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4449. Ausbeute 51%. — Bei der Oxydation



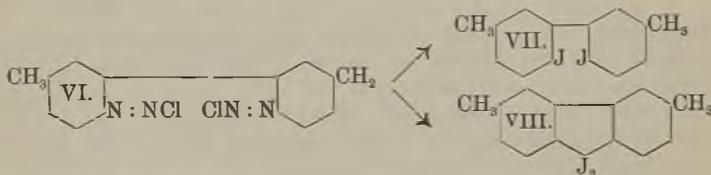
des Cyclobutylcarbinols mit CrO<sub>3</sub> in schwefelsaurer Lsg. entsteht der *Tetramethylen-carbonsäureester des Cyclobutylcarbinols*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp. 218—220°, D.<sub>19</sub><sup>19</sup> 0,9795, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4546, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4533. — Das *Bromid*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Br, aus Cyclobutylcarbinol u. bei 0° gesättigter HBr-Lsg. im Einschmelzrohr 2 Stdn. auf 100°. Kp. 137—139°, D.<sub>19</sub><sup>19</sup> 1,385, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4875. Ausbeute 18,4 g. Die Eigenschaften des KW-stoffs, der aus dem Bromid durch Reduktion mit Zinkpalladium und HBr-Lsg. entsteht, lassen auch für das Bromid die Formel III. statt II. annehmen. — *Cyclopentan*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, Kp.<sub>750</sub> 49—50°. — *Jodid*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>J, aus Cyclobutylcarbinol u. HJ-Lsg. bei 100°. Kp.<sub>57-63</sub> 80—83°, Kp.<sub>750</sub> 162—164°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 1,1754, D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 1,6825, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,5374. — Aus dem Einwirkungsprod. vom obigen Jodid auf Silbernitrit konnte die entstandene Nitroverb. nicht isoliert werden; wohl das *Pseudonitrol*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>(NO)(NO<sub>2</sub>), F. 96°, das identisch mit dem bekannten Pseudonitrit für die Cyclopentanverb. war, so daß das Jodid auch der Cyclopentanformel entspricht.

Beim Erwärmen von 12 g Cyclobutylcarbinol mit 36 g Oxalsäure auf 170–180° destilliert ein *KW-stoff*,  $C_8H_8$ , ab.  $Kp_{755}$  44,2–44,6°,  $D_4$  0,792,  $D_{18}^{18}$  0,774,  $n_D^{18} = 1,4217$ . Ausbeute 60%. Vf. hält ihn für ein Gemisch von IV. und V. Als dieser *KW-stoff* einige Stunden mit verd.  $H_2SO_4$  erwärmt worden war, konnte *Cyclopentanol*,  $Kp_{753}$  137–138°, isoliert werden (Ausbeute 34%), der bei der Oxydation *Cyclopentanon* gab. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 837–55. 10/8. Moskau. Landwirtsch. Inst.) FRÖHLICH.

**L. Mascarelli und T. Cerasoli**, *Über das m-Ditolylenjodoniumhydrat und einige seiner Salze*. (Vgl. MASCARELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 190; C. 1909. II. 2005.) Vf. stellten zunächst das o,o'-Diamino-m-ditolyl nach GERBER (Zur Kenntnis des o-Tolidins, Inaug.-Diss., Basel 1889) gemäß folgendem Schema:



dar. Azotoluol (I.) wurde durch alkoh. Zinnchlorürlsg. in o-Tolidin (V.) verwandelt, dieses in konz.  $H_2SO_4$  mit einem Gemisch von  $HNO_3 +$  konz.  $H_2SO_4$  nitriert, das o,o'-Dinitrotolidin (III.) über das Acetylprod. gereinigt. Behufs Abspaltung der Aminogruppen wurde das Sulfat der Base, in absol. A. suspendiert, bei 0° mit gasförmigem Äthylnitrit behandelt und auf 80° erhitzt. Das o,o'-Dinitroditolyl (IV.) wurde mit  $Sn + HCl$  zum o,o'-Diaminoditolyl, F. 80–81°, reduziert. Durch Zers. der entsprechenden Tetrzoverb. (VI.) mit KJ nach dem Schema:



erhält man das *m-Ditolylenjodoniumjodür* (VIII.) (0,7 g Rohprod. aus 10 g o,o'-Diaminoditolyl) nach Entfernen des etwa gebildeten o,o'-Dijodditolyls (VII.). Das Chlorid der Jodoniumbase ist weiß, verwandelt sich beim Kochen in ein mikrokristallinisches, am Licht sich bräunendes Pulver, ähnlich verhält sich das zunächst weiße, bald aber gelb werdende Bromid. Von diesen Halogensalzen ist das gelbe Jodid am wenigsten l. in W. Zur Reinigung der Jodoniumbase diente das

Oxalat,  $\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ | \\ CH_3C_6H_5 \end{matrix} > JOOC \cdot COOJ < \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ | \\ C_6H_5CH_3 \end{matrix}$ , weiße nadelförmige, allmählich gelb

werdende Krystalle, F. 228°, wl. in k., ll. in sd. W. Das Hydrat selbst, eine starke alkal. Base, ist nur in wss. Lsg. beständig. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 308–11. 18/9. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

**Percy May**, *Aromatische Antimonverbindungen*. Teil I. *Die Oxydation und Nitrierung des Triphenylstibins*. Triphenylstibin, nach MICHAELIS und REESE (LIEBIGS Ann. 233. 52) dargestellt, kann durch direktes Umkrystallisieren aus PAe. rein erhalten werden. Beim Eintragen desselben in Salpeterschwefelsäure bei ca. 40° entsteht *Trinitrophenylstibindihydroxyd*,  $C_{18}H_{14}O_8N_3Sb = (O_2N \cdot$

$C_6H_4)_3Sb(OH)_3$ , gelbliche Krystalle aus Eg., F. 190—191°, sll. in Eg., l. in A., Ä., swl. in Bzl., PAe., unl. in W. — Trinitrophenylstibindichlorid,  $C_6H_2(NO_2)_3Cl_2Sb$ , entsteht aus dem Hydroxyd beim Erhitzen mit alkoh. HCl neben Oxychlorid oder beim Nitrieren von Triphenylstibindichlorid, Krystalle aus Eg., F. 157°. — *Triphenylstibinsulfat*,  $C_{18}H_{15}O_4SSb = (C_6H_5)_3Sb \cdot SO_4$ , aus Triphenylstibin beim Erhitzen mit überschüssiger  $H_2SO_4$ , kleine Krystalle aus  $H_2SO_4$ , F. oberhalb 300°, ll. in konz.  $H_2SO_4$ , swl. in A., unl. in W., verd.  $H_2SO_4$ ; doch wird die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  durch W. nicht gefällt; aus den Lsgg. jeder Konzentration wird aber durch HCl das Dichlorid abgeschieden. — Durch Permanganat wird Triphenylstibin zu *Triphenylstibinhydroxyd* oxydiert. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1956—60. Okt. London. Univ. College.) FRANZ.

**Wilhelm Siegmund**, *Einwirkung von Chinon auf Diamine und Aminosäureester*. Über den gleichen Gegenstand sind während der Arbeit des Vfs. zwei Arbeiten von E. FISCHER und H. SCHRADER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 525; C. 1910. I. 1136) und W. SCHLENK (LIEBIGS Ann. 368. 281; C. 1909. II. 1452) erschienen. Vf. hat außer einigen dort beschriebenen, verschiedene neue Additionsverb. von Chinon mit Diaminen und Aminosäureestern dargestellt.

Experimenteller Teil. *Chinon + Diaminodiphenylmethan*,  $C_6H_4O_2 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_4NH_2)_2$ . Aus Chinon u. Diaminodiphenylmethan in h. Bzl. Schwarze, rhombenförmige Tafeln, F. 72—73°, sll. in Bzl., wl. in k. A. und Ä., unl. in PAe. Violett l. in konz.  $H_2SO_4$ , rot in HCl, braunrot in  $HNO_3$ . — *Chinon + o-Diaminostilben*,  $3C_6H_4O_2 \cdot 2(CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ . Aus den Komponenten in Bzl. Braunschwarze, metallisch glänzende Krystalle, F. 130°, ll. in Ä., zll. in A., unl. in k. W. u. PAe. Gelb l. in  $H_2SO_4$ , farblos in HCl. — *Chinon + p-Aminobenzoesäuremethylester*,  $C_6H_4O_2 \cdot 2NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3$ . Aus den Komponenten in h. Bzl. Dunkelrote Blättchen, F. 83°, ll. in Ä. und A., sll. in Bzl. Braunrot l. in  $H_2SO_4$ . Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Chinonlsg. *Chinondi-p-aminobenzoesäuremethylester*,  $C_{22}H_{18}O_6N_2$ ,  $CH_3O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \begin{array}{l} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{HC} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2CH_3 \end{array}$  von nebenstehender Konstitution. Braune Nadeln. Zers. sich beim Erhitzen, zll. in den meisten Lösungsmitteln, außer W. und PAe. Braunrot l. in  $H_2SO_4$ . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 409—14. 1/10. [Juli.] Wien. Lab. f. chem. Techn. organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) POSNER.

**N. Waljaschko**, *Absorptionsspektren und Konstitution von Benzolderivaten. I. Phenolaldehyde, Benzaldehyd und Phenol*. Vf. vergleicht die Absorptionsspektren von o-, m- und p-Oxybenzaldehyd und einiger ihrer Derivate, von Phenol und Benzaldehyd in neutraler und saurer, in wss. und alkoh. Lsgg. Die Unters. wurden nach HARTLEY und BALY im Ultraviolett vorgenommen.

o-Oxybenzaldehyd gab in W., A., Methylalkohol, Chlf. Absorptionskurven von gleichem Typus; ebenso nach Zusatz von HCl. Ähnlich waren die Kurven für o-Methoxy- und o-Acetoxybenzaldehyd; die Unterschiede äußern sich nur in einer Verschiebung der Linien. — Die Absorptionskurven von p-Oxybenzaldehyd und seiner Derivate, untereinander vom selben Typus, weichen von der Kurve für o-Verbb. stark ab. — Zum Vergleich untersuchte Vf. die Absorption von Phenol (Anisol, Phenylacetat) und Benzaldehyd, wobei sich ergibt, daß die Kurven vom Oxybenzaldehyd sich durch Übereinanderlagern der Kurven für Phenol und Benzaldehyd ergeben. — m-Oxybenzaldehyd und seine Derivate geben Kurven denen der o-Verbb. sehr ähnlich. — Vf. unterscheidet zusammengesetzte oder kombinierte Absorptionskurven, die oft dadurch zustande kommen, daß gewisse

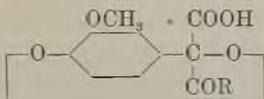
Benzolderivate „dynamische Isomerie“ zeigen, wobei beide Formen im Gleichgewicht sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 751—805. 10/8. [5/4.] Leipzig. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

**N. Waljaschko**, *Absorptionsspektren und Konstitution von Benzolderivaten* (vgl. vorstehende Abhandlung). *II. Nitro- und Aldehydderivate von Benzol, Toluol, Phenol, Acetoxybenzol und p-Benzochinon*. Im allgemeinen geben Nitro- und Aldehydgruppen beim Eintritt in den Benzolkern ähnliche Absorptionskurven. (Als Lösungsmittel wurde auch Hexan angewandt.) — Bei Nitrobenzol wurde deutlich selektive Absorption beobachtet; die Absorptionstreifen liegen nicht so weit im Ultraviolett wie beim Benzaldehyd. — Zum Vergleich wurden die zusammengesetzten Spektren von den drei Nitrotoluolen und Toluylaldehyden untersucht, wobei Vf. zu dem Resultat kommt, daß der Eintritt einer Nitrogruppe, entgegen Beobachtungen von BALY, starke, neue Bewegungen in der Molekel hervorruft. — o-Nitrophenol und o-Nitroanisol geben durch Überlagerung entstandene Spektren. — Acetoxy-nitrobenzol kann mit Nitrophenol und Nitroanisol verglichen werden. — Für m-Nitrophenol und Derivate ergeben sich dieselben Schlüsse wie für m-Oxybenzaldehyd; man muß zwei Zustände annehmen: Aldehyd- und Phenoltypus. — p-Nitrophenol und Derivate verhalten sich analog p-Oxybenzaldehyd; o- und p-Acetoxybenzaldehyd analog den Nitroverb. Im nahen Zusammenhang mit den Absorptionsspektren von Oxybenzaldehyden und Nitrophenolen, Benzaldehyden und Nitrobenzol steht das Spektrum von p-Benzochinon. — Betreffs aller Details und der Tabellen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 961—1023. 1/10. [5/6.] Leipzig. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

**A. Guyot und A. Gry**, *Über einige neue Synthesen des Vanillins*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1910. I. 172.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Kondensation des Mesoxalsäuremethylesters mit Guajacol entsteht, sobald die Temp. über 20° steigt, als Nebenprod. Di-p-oxy-m-methoxyphenylmalonsäuremethylester,  $[(OH)(CH_3O)C_6H_3]_2C(COOCH_3)_2$ , weiße Nadeln, F. 177°, welcher Hauptprod. der Rk. wird, wenn die Kondensation in der Hitze ausgeführt wird. — Der Übergang der Acidylphenylglykolsäureester in Vanilloylcarbonsäure vollzieht sich nicht in der Weise, daß intermediär p-Oxy-m-methoxyphenylglykolsäure u. aus dieser durch Oxydation die Vanilloylcarbonsäure entsteht, denn die erstere S. liefert bei der Oxydation direkt Vanillin, CO<sub>2</sub> u. W. oder Verharzungsprodd. des Vanillins, aber keine Vanilloylcarbonsäure. Wahrscheinlich entstehen intermediär Körper von nebenstehender Konstitution, die alsdann sofort CO<sub>2</sub> u. Essigsäure, bzw. Benzoesäure verlieren und in Vanilloylcarbonsäure übergehen. In Übereinstimmung mit dieser



Hypothese lassen sich nur solche Phenyltartronsäuren oder Acidylphenylglykolsäuren durch Oxydation in die korrespondierenden Glyoxylsäuren überführen, welche in p- oder o-Stellung durch Amino- oder Hydroxylgruppen substituiert u. demnach befähigt sind, einen Chinonkomplex zu bilden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 902—13. 5/10.)

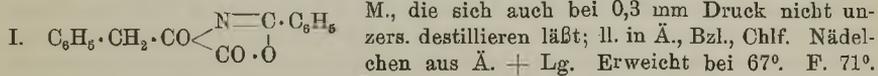
DÜSTERBEHN.

**Leo F. Iljin**, *Über die Molekulargröße des Tannins*. Aus den Resultaten der neuesten Unterss. über das Tannin geht hervor, daß in dem Handelstannin stets ein sehr kompliziertes Gemenge mehrerer Stoffe vorliegt, und daß das Tannin viel unbeständiger ist, als man früher gedacht hat. Dies erklärt die Widersprüche, die sich in der Literatur über die Eigenschaften und Strukturverhältnisse des Tannins vorfinden. Solche Widersprüche zeigen auch die Angaben über die Molekulargröße des Tannins. Vf. erhält jetzt aus verschiedenen gereinigten Präparaten nach der

ebullioskopischen Methode Werte von 1247 bis 1637, die die von SSABANEJEW u. WALDEN erhaltenen Größen bestätigen. Man kann daraus schließen, daß das Rohmannin außer Digallussäure und NIERENSTEINS Leukotannin eine nicht unbedeutende Menge eines wenig erforschten amorphen Körpers, eines Derivates der Gallussäure von komplizierter Zus. enthält, welchem nach Meinung des Vfs. die Bezeichnung *Tannin* reserviert bleiben sollte. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 422—24. 1/10. [Juni.] Petersburg.) POSNER.

**Ernst Mohr, 5. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren.** (Forts. von S. 645.) Über das Lacton des racemischen Benzoylphenylalanins. (Bearbeitet von Fr. Stroschein.) Die beim Benzoylalanin beobachtete Überführbarkeit in ein Lacton wird auf das Benzoylphenylalanin (*Benzylhippursäure*) übertragen. Die Lactonbildung verläuft hier ebenso schnell und glatt.

Experimenteller Teil. *Lacton des r-Benzoylphenylalanins*,  $C_{16}H_{13}O_2N$  (I). Aus Benzoylphenylalanin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Krystallinische



Liefert beim Erhitzen mit A. den *Äthylester des r-Benzoylphenylalanins*,  $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ . Weiße Nadeln aus verd. A. Erweicht bei 75°. F. 89—91°; sl. in Ä. und Bzl., swl. in W. *Amid*,  $C_{16}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NHCO \cdot C_6H_5) \cdot CONH_2$ . Aus dem Lacton in Ä. mit trockenem  $NH_3$ -Gas. Weiße Nadeln aus verd. A. Erweicht bei 193°. F. 196°. Gegen sd. Natronlauge und sd. Essigsäureanhydrid sehr beständig. *Anilid*,  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NHCO \cdot C_6H_5) \cdot CONHC_6H_5$ . Aus dem Lacton in Ä. mit Anilin. Weiße Nadelchen aus A. F. 233—234°. *Chlorid*,  $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NHCO \cdot C_6H_5) \cdot COCl$ . Aus dem Lacton in Ä. mit trockenem HCl-Gas oder aus Benzoylphenylalanin mit Thionylechlorid. Feines, weißes Pulver. Unl. in Bzl., wl. in Ä., ll. in Aceton. Erweicht bei 125°. Bei 150—165° Zers. und Schm. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — *Benzoylphenylalanylglycin*,  $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Aus dem Lacton des Benzoylphenylalanins beim Zusammenschmelzen mit Glykokoll oder aus denselben Komponenten in alkal., wss. Aetonlösung. Wetzsteinförmige, farblose Krystalle aus 50%ig. A. Erweicht bei 220°, bei 230° Zers., bei 239—242° Schm. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 322—35. 1/10. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**Theodor Posner und Karl Rohde, Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. VIII. Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.** Vorliegende Arbeit vervollständigt den Inhalt der vor kurzem über den gleichen Gegenstand gemachten vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2785; C. 1909. II. 705). Die nach RIEDEL u. SCHULZ (LIEBIGS Ann. 367. 14; C. 1909. II. 525) aus dem  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -cinnamethylpropionsäurehydroxamoximhydrat darzustellende  $\beta$ -Hydroxylamino- $\beta$ -cinnamethylpropionhydroxamsäure konnte nicht erhalten werden. An ihrer Stelle entsteht *Cinnamylacrylhydroxamsäure*. Der in der vorläufigen Mitteilung schon beschriebene oxydative Konstitutionsbeweis der *Benzoylaminocinnamethylpropionsäure* konnte durch Identifizierung des zweiten Spaltprod. der *Benzoylasparaginsäure* vervollständigt werden. Von Interesse ist, daß sowohl die *Benzoylaminocinnamethylpropionsäure*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NHBz) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , als auch ihr Methylester an die noch vorhandene Doppelbindung weder Hydroxylamin, noch Brom anlagern. Die freie *Cinnamylacrylsäure* reagiert nur sehr träge mit Hydroxylamin. Es wurden dann noch drei analoge SS. u. deren Ester auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin untersucht,

nämlich *Sorbinsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , *Piperinsäure*,  $\text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und  $\alpha$ -*Phenylcinnamylacrylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Alle drei SS. und ihre Ester reagieren mit Hydroxylamin (entgegen der Angabe von RIEDEL und SCHULZ über die Sorbinsäure), aber mit verschiedener Schnelligkeit. Die Sorbinsäure reagiert etwa mit gleicher Geschwindigkeit, wie die Cinnamylacrylsäure, während Piperinsäure u.  $\alpha$ -Phenylcinnamylacrylsäure eine noch weiter herabgeminderte Reaktionsfähigkeit zeigen. Mit der *Cinnamylidenmalonsäure* wurden bisher nur unsichere Resultate erhalten.

Experimenteller Teil. I. *Cinnamylacrylsäure*. Der Methyl ester dieser S. liefert mit freiem Hydroxylamin in methylalkoh. Lsg.  $\beta$ -*Hydroxylamino- $\beta$ -cinnamylpropionsäurehydroxamoximhydrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NHOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NHOH})_2$ . Ist die von RIEDEL und SCHULZ (l. c.) als Hydroxylaminsalz des  $\beta$ -*Hydroxylamino- $\beta$ -cinnamylpropionhydroxamsäure* beschriebene Verb. Rötliches, krystallinisches Pulver, F.  $120^\circ$  unter Zers. Dasselbe gibt beim Kochen mit Methylalkohol die schon in der vorläufigen Mitteilung beschriebene  $\beta$ -*Amino- $\beta$ -cinnamylpropionsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , vom F.  $232^\circ$  unter Zers. Die von RIEDEL und SCHULZ beschriebene  $\beta$ -*Hydroxylamino- $\beta$ -cinnamylpropionsäure* konnten die Vf. nicht erhalten. Sie erhielten aus obigem Hydroxamoximhydrat bei der Behandlung mit  $\text{NH}_3$  *Cinnamylacrylhydroxamsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{OH}$ . Weißes Pulver, F.  $146^\circ$ , unl. in k. W. und verd. SS., ll. in Basen. Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht.  $\text{FeCl}_3$  gibt Violettfärbung. —  $\beta$ -*Benzoylamino-cinnamylpropionsäure* und ihr *Methyl ester* bleiben bei 240-stdg. Kochen mit Hydroxylamin, sowie beim Stehen mit 1 Mol. Brom in Eg. unverändert.

II. *Sorbinsäure*. Der noch nicht bekannte *Methyl ester*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$ , bildet ein farbloses Öl.  $\text{Kp}_{750} 180^\circ$ . Die freie S. liefert bei 240-stdg. Kochen mit freiem Hydroxylamin (4 Mol.) in Methylalkohol  $\beta$ -*Amino- $\alpha$ -hydrorosorbinsäure* ( $\beta$ -*Amino- $\gamma$ , $\delta$ -hexensäure*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Dieselbe entsteht in gleicher Weise aus Sorbinsäuremethyl ester bei 10-stdg. Kochen. Öl, unl. in Ä., ll. in A., verd. SS. und in Sodalg. — *Benzoylverb.*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NHCOC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Gelbliches Pulver aus verd. A., F.  $152^\circ$ , unl. in W. und verd. SS., l. in Alkalien und in Ä.

III. *Piperinsäure*. *Methyl ester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$ . Krystalle aus Methylalkohol, F.  $146^\circ$ . Die freie S. liefert auch nach 240-stdg. Kochen mit methylalkoh. Hydroxylaminlg. nur geringe Mengen von  $\beta$ -*Amino- $\alpha$ -hydroropiperinsäure* ( $\beta$ -*Amino- $\beta$ -3,4-methylendioxy-cinnamylpropionsäure*),  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Dieselbe entsteht bequemer aus Piperinsäuremethyl ester bei ca. 50-stdg. Kochen mit methylalkoh. Hydroxylaminlg. Weiße Nadeln aus W., F.  $231^\circ$  unter Zers., unl. in Ä., wl. in A. u. k. W., ll. in SS. und Alkalien. — *Benzoylverb.*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NHCOC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Weiße Krystalle aus A., F.  $188^\circ$ , swl. in Ä., W. und verd. SS., ll. in Alkalien. —  $\beta$ -*Ureido- $\alpha$ -hydroropiperinsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_2 : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NHCONH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus Aminohydroropiperinsäure und Kaliumcyanat in W. beim Erhitzen (2 Stdn.). Weiße Krystalle aus verd. A., F.  $211^\circ$ , zll. in A. und h. W. Bildet beim Erhitzen über den F. ein inneres Anhydrid, das *3,4-Methylendioxy-cinnamyl-dihydrouacil*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$  (I). Gelbliches Pulver aus A., F.  $224^\circ$ , unl. in Alkalien.

IV.  $\alpha$ -*Phenylcinnamylacrylsäure*. Der *Methyl ester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , bildet gelbliche Krystalle aus A., F.  $79-80^\circ$ , unl. in W., zwl. in A., ll. in Ä. Die freie S. liefert bei 260-stdg. Kochen mit freiem Hydroxylamin in A.  $\alpha$ -*Phenyl- $\beta$ -amino- $\beta$ -cinnamylpropionsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Dieselbe entsteht besser aus Phenylcinnamylacryl-



auf — durch Titration bestimmt. Ergibt sich zwischen der ursprünglich ermittelten VZ. des Öles u. der nun bestimmten VZ. eine Differenz, die größer ist als 7, so ist nach den bisherigen Beobachtungen eine Verfälschung mit Estern schwerflüchtiger SS. wahrscheinlich, überschreitet die Differenz aber 10, so ist die Verfälschung als nachgewiesen zu betrachten. Es bleibt dann nur noch übrig, die betreffenden SS. selbst näher zu charakterisieren. Die Acetate des Glycerins, die ebenfalls als Verfälschungsmittel dienen, sind verhältnismäßig ll. in W.; schüttelt man also das verdächtige Öl mit W., so läßt sich aus der Menge KOH, die die wss. Lsg. zur Verseifung erfordert, die Menge des zugesetzten Esters ungefähr ermitteln. — *Reunion-Geraniumöl*. In einer aus einer großen Ölmenge stammenden Zwischenfraktion, deren Hauptbestandteil Citronellol bildete, wurden als weitere Bestandteile des Reunion-Geraniumöles *l-Linalool*, *Phenyläthylalkohol* und  $\alpha$ -*Terpineol* nachgewiesen, der letztere Alkohol ließ sich allerdings nicht in kristallisiertem Zustande abscheiden. Ferner wurden noch Spuren von *Menthol*, sowie geringe Mengen eines eigentümlich riechenden, im Geruch an Borneol erinnernden Alkohols aufgefunden; verschiedene Verss., in der betreffenden Fraktion ein Terpinenol nachzuweisen, sind bisher erfolglos geblieben. — *Limettblätteröl*. Auf Dominica aus Limettblättern destilliert; blaßgelb, im Geruche dem aus den Fruchtschalen gepreßten Öle ähnlich, aber mehr lemongrasartig riechend.  $D_{15}^{15}$  0,8783,  $\alpha_D = +37^{\circ}30'$ , SZ. 3,6, EZ. 23, l. in 0,5 Vol. und mehr (dabei Opalescenz) 90%ig. A. Mit Bisulfitlsg. reagierten 43% des Öles, die wohl nur aus Citral bestanden. — Ein in China destilliertes *Pfefferminzöl* hatte folgende Konstanten:  $D_{15}^{15}$  0,9187,  $\alpha_D = -44^{\circ}2'$ , EZ. 43,9 = 12,6% Estermenthol, EZ. nach der Acetylierung 196 = 64% Gesamtmenthol; l. in 2,5 Vol. und mehr 70%ig. A. Im japanischen Pfefferminzöl ist ein in äth. Ölen bisher noch nicht nachgewiesenes, obwohl schon bekanntes Keton aufgefunden worden, nämlich das von WALLACH aus dem 1,3,4-Trioxyhexahydrocymol dargestellte  $\Delta^1$ -*p-Menthenon-3*. Das aus der Sulfitverb. regenerierte, durch mehrmalige Fraktionierung gereinigte Keton hat  $Kp_{752}$  235—237°,  $D_{15}^{15}$  0,9382,  $D_{20}^{20}$  0,9343,  $\alpha_D = +1^{\circ}30'$ ,  $n_D^{20} = 1,48441$ . Es liefert mit Semicarbazid 2 Semicarbazone, von denen die  $\alpha$ -Modifikation, F. 224—226°, in absol. A. wl. ist; die leichter l.  $\beta$ -Modifikation ist schwerer rein zu erhalten und schm. bei 171—172°. Aus beiden Semicarbazonen wird durch SS. das Keton regeneriert. Mit  $NH_2OH$  verbindet sich das Keton zu einem mit Wasserdampf flüchtigen normalen Oxim, Krystalle (aus A.), F. 107—109°, und einem in derben Prismen kristallisierenden Oxaminooxim, F. 164—165°, das in alkoh. Lsg. beim Kochen mit  $HgO$  Blaufärbung gibt und FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen sofort reduziert. Verss.,  $HCl$ ,  $HBr$  u. Brom an das Keton anzulagern, mißlingen. Daß dem Keton tatsächlich die Konstitution eines  $\Delta^1$ -*p-Menthenon-3* zukommt, geht daraus hervor, daß es beim Erwärmen mit  $P_2O_5$  auf 180—190° in Cymol, beim Kochen mit  $FeCl_3$  in essigsaurer Lsg. in Thymol übergeht; beim Behandeln mit Natrium in äth. Lsg. entsteht ein mentholartig riechendes Reduktionsprod., in dem mit Sicherheit *i-Menthon* nachgewiesen wurde. Durch  $PCl_5$  findet in petroläth. Lsg. Umwandlung des Ketons in *Monochlorterpinen* ( $\Delta^{1,3}$ -Monochlor-2-dihydrocymol) statt,  $Kp_{12}$  92—93°,  $Kp_{p.}$  88—89°,  $D_{20}^{20}$  0,9850,  $n_D^{20} = 1,50001$ , das beim Reduzieren mit Natrium u. absol. A. einen KW-stoff  $C_{10}H_{16}$ ,  $Kp_{751}$  176°,  $D_{15}^{15}$  0,8469,  $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$ ,  $n_D^{20} = 1,48441$ , liefert, in dem durch das Nitrosit, F. 155°, und durch Oxydation zur  $\alpha, \alpha'$ -Dioxyethylisopropyladipinsäure, F. 187—189°, die Ggw. von  $\alpha$ -*Terpinen* nachgewiesen wurde. Beim Abbau des Ketons mittels alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. entstand die bisher noch unbekannt  $\alpha$ -*Oxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure* (*Methyl-2-heptanol-6-dicarbon-säure-3,6*),  $C_{10}H_{18}O_5$ , Krystalle (aus W. oder PAe.), F. 143°, die sich durch Chrom-säure in Eisessiglsg. zu der ebenfalls noch unbekannt  $\alpha$ -*Isopropyl- $\gamma$ -acetylbutter-säure* (*Methyl-2-heptanon-6-carbonsäure-3*),  $C_9H_{16}O_3$  (Semicarbazon, F. 158—159°),

oxydieren ließ; letztere lieferte bei Einw. von alkal. Bromlauge die von PERKIN JUN. bereits dargestellte  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure, F. 94—95°. Die beiden letzten SS. entstehen übrigens auch bei der direkten Oxydation des Menthenons. — *Rosmarinöl*, aus Blättern, die in Spanien geerntet wurden, destilliert, hatte  $D_{15}^{15} 0,8975$ ,  $\alpha_D = -2^\circ 50'$  ( $\alpha_D$  der ersten 10% des Destillates =  $-1^\circ 40'$ ); SZ. 0,9, EZ. 6,5 = 2,3% Ester, EZ. nach der Acetylierung 35,7 = 10,1% Gesamtborneol, und wich somit nicht nur durch die Linksdrehung, sondern auch die etwas geringere D. von dem ab, was man gewöhnlich von Rosmarinöl verlangt. — *Salbeilöl von Cypem* war blaßgelb und hatte einen besonderen, etwas abweichenden Geruch;  $D_{15}^{15} 0,9263$ ,  $\alpha_D = -6^\circ 15'$ ,  $n_D^{20} = 1,46664$ ; SZ. 0, EZ. 6,4, nach der Acetylierung 36,0; l. in 1 Vol. 80%ig. A. mit Opalescenz. Durch die Linksdrehung unterscheidet sich das Öl von dem gewöhnlichen Dalmatiner Öl. — Im Vorlaufe des *Sandelholzöles* kommen Aldehyde der Fettreihe vor; bestimmt nachgewiesen wurde *Isovaleraldehyd*. Von neuen, weder im Sandelholzöl, noch in anderen äth. Ölen bisher aufgefundenen Verbb. wurden noch isoliert das *Santenon*,  $C_9H_{14}O$  ( $\pi$ -Norcampher nach SEMMLER), sowie der durch Reduktion desselben entstehende Alkohol  $C_9H_{16}O$  (SEMMLERS  $\pi$ -Norisoborneol), den Vf. *Santenonalkohol* benennen, zum Unterschiede von dem durch Hydratation des Santens entstehenden Santenol (nach ASCHAN), der in seinem Verhalten mehr dem Isoborneol ähnlich ist und eigentlich auch dementsprechend benannt werden müßte. Neben diesen beiden Körpern fanden sich noch ein der Homoterpenreihe angehöriger *KW-stoff*  $C_{11}H_{18}$ , Kp. 183°,  $D_{15}^{15} 0,9133$ ,  $D_{20}^{20} 0,9092$ ,  $\alpha_D = -23^\circ 55'$ ,  $n_D^{20} = 1,47860$ , der bei gewöhnlicher Temp. gegen  $KMnO_4$  beständig und vielleicht identisch oder doch nahe verwandt ist mit dem SEMMLERschen *Nortricycloeksantalen*, sowie *Nortricycloeksantalal*,  $C_{11}H_{16}O$ , und *Teresantalol*,  $C_{10}H_{16}O$ . Von neuem bestätigt wurde das Vork. des schon von F. MÜLLER aus dem Vorlaufe des Sandelholzöles isolierten *Santalons*; daneben wurde noch die Anwesenheit eines vielleicht mit Santalon isomeren Ketons, Semicarbazon F. 208 bis 209°; Oxim F. 97—99°, beobachtet. Weiterhin stellten Vf. die *Santalene* in reinerer Form dar und erhielten daraus durch Hydratisieren in geringer Ausbeute (5—10%) einen nach Cedernholz riechenden, offenbar tertiären *Alkohol*  $C_{15}H_{26}O$ , Kp. 5—6 154 bis 157°,  $D_{15}^{15} 0,9787$ ,  $D_{20}^{20} 0,9753$ ,  $n_D^{20} = 1,51725$ . — Die Unters. eines aus Senf-samen indischer Herkunft destillierten anormalen *Senföles* mit  $D_{15}^{15} 0,9950$ ,  $\alpha_D = +0^\circ 12'$ ,  $n_D^{20} = 1,51849$ , l. in 10 Vol. 70%ig. A., ergab als wesentlichen Bestandteil (etwa 50%) ein isomeres *Crotonylsenföl* unbekannter Konstitution, Kp. 175 bis 176°,  $D_{15}^{15} 0,9941$ ,  $\alpha_D = +0^\circ 3'$ ,  $n_D^{20} = 1,52398$ ; Thioharnstoff Nadeln (aus Chlf. und PÄe.), F. 69—70°, ferner *Allylsenföl* (etwa 40%), u. wahrscheinlich als nebensächliche Bestandteile *Allylcyanid* und *Dimethylsulfid*. — *Wacholderbeerenöl* enthält im Vorlaufe neben  $\alpha$ -Pinen auch *Camphen*, das bei der Hydratation nach dem Verf. von BERTRAM und WALBAUM ein Gemisch von Borneol und Isoborneol liefert.

Als Neuheiten werden beschrieben: *Öl von Chamaecyparis Lawsoniana* (Cupressineae). Ausbeute etwa 1%; citronengelbes, im Geruch an Sadebaum-, bzw. Cypressenöl erinnerndes Öl;  $D_{15}^{15} 0,9308$ ,  $\alpha_D = +23^\circ 48'$ ,  $n_D^{20} = 1,48844$ ; SZ. 3,7, EZ. 61,6, EZ. nach Acetylierung 78,8. Enthält vielleicht *Laurinaldehyd*. — Ein aus den Blättern von Cinnamomum glanduliferum gewonnenes festes Destillationsprod. erwies sich als d-Campher. — *Öl von Dacrydium Franklinii*. Aus dem Holze des zu den Coniferen gehörigen Baumes gewonnen; hellgelb, ausgesprochen nach Methyl Eugenol riechend;  $D_{15}^{15} 1,0443$ ,  $\alpha_D = +0^\circ 6'$ ,  $n_D^{20} = 1,53287$ ; SZ. 0,9, EZ. 1,5. Enthält hauptsächlich *Methyleugenol*, daneben aber auch Spuren von *Eugenol*. — *Öl von Eugenia apiculata DC.* Die Blätter liefern in einer Ausbeute von 1,27% ein braun gefärbtes, dem Myrthenöl ähnlich riechendes Öl;  $D_{15}^{15} 0,8920$ ,  $\alpha_D = +12^\circ 40'$ ,  $n_D^{20} = 1,47821$ ; SZ. 5,5, EZ. 25,8, EZ. nach der Acetylierung 65,3. Aus der verd. Lsg. des Öles in 90%ig. A. scheidet sich ein Paraffin ab. — *Öl von*

*Perilla nankinensis* Deene (*Ocimum crispum* Thunbg.). Dünflüssiges, blaßgelb bis grünlich gefärbtes, eigentümlich riechendes Öl;  $D_{15}^{25}$  0,9265,  $\alpha_D = -90^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,49835$ . Das Öl enthält einen *Aldehyd*,  $Kp_{4,5}$   $91^\circ$ ,  $Kp_{7,5}$   $235-237^\circ$ ,  $D_{20}$  0,9645,  $\alpha_D = -146^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,50693$ ; Oxim F.  $102^\circ$ , Phenylhydrazon F.  $107,5^\circ$ , der durch BECKMANNsche Chromsäurelsig. zu einer bei  $130^\circ$  schm. S. oxydiert wird, aber noch nicht identifiziert werden konnte. — Öl von *Thymbra spicata* L. Ausbeute aus dem Kraute 1,5%; gelbliches, nach Thymian u. Origanum riechendes Öl;  $D_{15}$  0,9460,  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,50675$ . Enthält etwa 66% *Carvacrol*. — Öl von *Xanthoxylum alatum* Roxb. Ausbeute aus den Früchten 3,7%, eines citronengelben, im Geruch an Wasserfenchelöl erinnernden Öles; bei weiterer Dest. wurden dann noch 0,9% einer krystallinischen *Verb.*, farblose Nadeln oder Blättchen (ans A.), F.  $83^\circ$ , Benzoylverb. F.  $89^\circ$ , erhalten. Das Öl hatte  $D_{15}$  0,8653,  $\alpha_D = -23^\circ 35'$ ,  $n_D^{20} = 1,48131$ , SZ. 0,9, EZ. 10,3, nach der Acetylierung 33,6; es scheint größtenteils aus KW-stoffen zu bestehen u. enthält vielleicht *Phellandren*. — Öl von *Alpinia Galanga* Willd. Citronengelbes, kräftig gewürzhaft riechendes Öl;  $D_{15}$  0,9847,  $\alpha_D = +4^\circ 20'$ ,  $n_D^{20} = 1,51633$ ; SZ. 1,8, EZ. 145,6. Es enthält nach ULTÉE *Pinen*, *Cineol*, *Campher* u. *Zimtsäuremethylester* (etwa 42%). — Öl von *Gastrochilus pandurata* Ridl. (Zingiberaceae). Farbloses, im Geruch an Estragon- und Basilicumöl erinnerndes Öl;  $D_{15}$  0,8746,  $\alpha_D = +10^\circ 24'$ ,  $n_D^{20} = 1,48957$ ; SZ. 0, EZ. 17,3.

Bei Besprechung der neueren Arbeiten über Sesquiterpene erwähnen Vff., daß es ihnen gelungen ist, aus *Caryophyllen* aus Nelkenstielen durch Sättigen der äther. Lsg. mit HCl ein aus Methylalkohol in feinen Nadeln krystallisierendes *Dichlorhydrat*,  $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$ , F.  $68-70^\circ$ , zu erhalten, das beim Abspalten von HCl mittels Na-Äthylat einen tricyclischen, einfach ungesättigten KW-stoff,  $Kp_{7,38}$   $257-259^\circ$ ,  $D_{15}$  0,9191,  $D_{20}$  0,9167,  $\alpha_D = -35^\circ 37'$ ,  $n_D^{20} = 1,49586$ , liefert, der nicht mit Cloven identisch ist. Setzt man das Dichlorhydrat bei etwa  $90^\circ$  mit Kalkmilch um, so resultieren 40–45% Kohlenwasserstoff,  $Kp.$   $257-258^\circ$ ,  $D_{20}$  0,9117,  $\alpha_D = -35^\circ 28'$ ,  $n_D^{20} = 1,49441$ , der gleich dem aus dem Dichlorhydrat mittels Na-Äthylat gewonnenen KW-stoffe nur 2 Atome Brom aufnimmt; ferner 35–40% eines auch bei starkem Abkühlen nicht krystallisierenden *Alkohols*,  $C_{15}H_{26}O$ ,  $Kp_{5}$   $134-137^\circ$ ,  $D_{20}$  0,9677;  $\alpha_D = -8^\circ 30'$ ,  $n_D^{20} = 1,50229$ , der sehr leicht W. abspaltet unter B. eines tricyclischen Sesquiterpens,  $Kp.$   $258-259^\circ$ ,  $D_{15}$  0,9199,  $\alpha_D = -32^\circ 33'$ ,  $n_D^{20} = 1,49701$ ; sowie schließlich ein Terpin, das *Caryoterpine*,  $C_{15}H_{28}O_2$ , Nadeln (ans verd. A.), F.  $167-168^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +26^\circ 16'$  (in Chlf.;  $p = 2,95\%$ ). Caryophyllendichlorhydrat entsteht in geringer Menge (etwa 0,5%) neben Cadinendichlorhydrat (4–5%), wenn man fraktioniertes Copaivabalsamöl in gut gekühlter äther. Lsg. mit HCl sättigt. (Geschäftsbericht Oktober. Miltitz b. Leipzig.) HELLE.

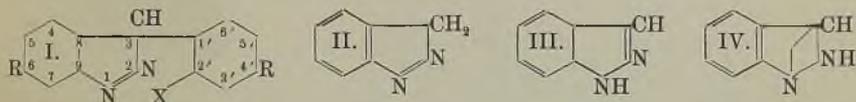
James Kenner und Ernest Witham, *Die Bildung von Tolanderivaten aus p-Chlortoluol und 3,4-Dichlortoluol*. Bei der Chlorierung des sd. Toluols entsteht gelegentlich in erheblicher Menge Tolantetrachlorid; die besondere Ursache dieses Reaktionsverlaufes ist indessen nicht bekannt, da sich LIEBERMANNs u. HOMEYERs (Ber. Dtseh. Chem. Ges. 12. 1971) Annahme, daß dieses Resultat durch etwas mit dem Cl eingeführte  $H_2SO_4$  herbeigeführt wird, als nicht zutreffend herausgestellt hat. Nach einer Privatmitteilung von ARMSTRONG und WYNNE entsteht nun auch aus 3,4-Dichlortoluol, wenn man es so lange mit Cl behandelt, daß die Cl-Aufnahme der B. von 3,4-Dichlorbenzylchlorid,  $Kp.$   $274-275^\circ$ , entspricht, neben diesem 3,4,3',4'-Tetrachlortolantetrachlorid,  $C_{14}H_8Cl_8 = C_6H_3Cl_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_3Cl_2$ , diamantähnliche Krystalle aus Chlf., F.  $197^\circ$ ; ebenso wurden in 5 Vers. unter 7 aus p-Chlortoluol erhebliche Mengen 4,4'-Dichlortolantetrachlorid erhalten. Die Vff. konnten nur in einem Vers., der äußerlich durch schnellere Cl-Aufnahme gekennzeichnet war, 4,4'-Dichlortolantetrachlorid,  $C_{14}H_8Cl_6 = C_6H_4Cl \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4Cl$ , Tafeln

aus Chlf., F. 190°, wl. in A., ll. in Chlf., Bzl., PAe., erhalten; dasselbe entsteht ferner aus p-Chlorbenzotrichlorid bei 6-stdg. Kochen in Bzl. mit Cu-Pulver.

Bei sehr langsamem Eintragen von Zn-Staub und Eg. in die sd. Suspension von 4,4'-Dichlortolantetrachlorid in A. entsteht 4,4'-Dichlortolan,  $C_{14}H_8Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot C : C \cdot C_6H_4Cl$ , Schuppen oder Nadeln aus A., F. 175—176° (einmal wurden Krystalle erhalten, die zuerst bei F. 153—154° schm. u. nach dem Wiedererstarren F. 175—176° zeigten), wl. in A., und *trans*-4,4'-Dichlortolandichlorid,  $C_{14}H_8Cl_4 = C_6H_4Cl \cdot CCl : CCl \cdot C_6H_4Cl$ , Nadeln aus A., F. 86—87°, ll. in A.; bei 50° liefert dieselbe Rk. außer diesen noch *cis*-4,4'-Dichlortolandichlorid,  $C_{14}H_8Cl_4$ , rhombische Krystalle aus Aceton, F. 166—167°, das auch bei der Dest. des Tetrachlorids unter 90—130 mm als Rückstand erhalten wird. 4,4'-Dichlortolan addiert in Chlf. wieder Cl unter B. des Tetrachlorids. — Aus o-Chlorbenzotrichlorid und Cu konnte kein Tetrachlorid erhalten werden, dagegen erwiesen sich die Angaben von FOX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 653) als richtig. — 4,4'-Dichlorbenzil,  $C_{14}H_8O_2Cl_2$ , aus 4,4'-Dichlortolantetrachlorid bei 6-stdg. Erhitzen mit 80%ig. Essigsäure auf 170°, gelbe Nadeln aus A., F. 193° (vgl. HANTZSCH, GLOVER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1519; C. 1907. I. 1697). — *Monophenylhydrazon*,  $C_{20}H_{14}ON_2Cl_2$ , gelbe Prismen aus A., F. 178°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1960—67. Okt. SHEFFIELD Univ.)

FRANZ.

**H. Duval**, *Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf die Endobisazokörper*. (Forts. von S. 1539.) Durch Erhitzen mit  $H_2SO_4$  oder HCl werden die Endobisazokörper partiell hydrolysiert unter B. von o-Oxy-, bezw. o-Chlorendoazokörpern der allgemeinen Formel I. (X = OH, bezw. Cl, R = COOH, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, bezw. COCH<sub>3</sub>). Gegen Zinkstaub in alkal. oder essigsaurer Lsg. sind diese Verb. beständig, durch Na-Amalgam werden sie dagegen rasch reduziert. Bezeichnet man den Kern II. als Indazol-, den Kern III. als Azindol- (bisher Isoindazol ge-



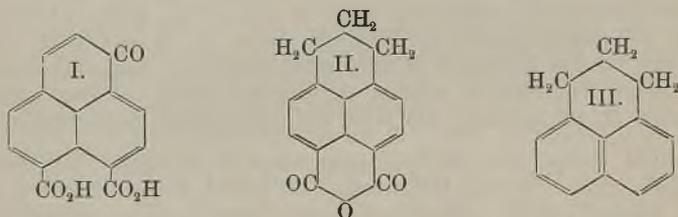
nannt), den Kern IV. als Isoazindolkern (bisher Indazol genannt), so können die weiter unten beschriebenen Verb. von der allgemeinen Formel I. auch als *Oxy-2'-phenyl-3-indazoldicarbonsäure-4',6'*, *Chlor-2'-phenyl-3-indazoldicarbonsäure-4',6'*, bezw. *Oxy-2'-diacetyl-4',6'-phenyl-3-indazol* aufgefaßt werden.

*o-Oxyendoazodiphenylmethan-p,p-dicarbonsäure*,  $C_{15}H_{10}O_6N_2$ , durch Erhitzen von 1 g Endobisazodiphenylmethandicarbonsäure mit einem Gemisch aus 150 g konz.  $H_2SO_4$  und 50 g W. auf 150—160° bis zum Aufhören der N-Entw., gelbliche Krystalle aus pyridinhaltigem W. durch Wegkochen des Pyridins, unl. in W., A., Ä., Bzl., Nitrobenzol, l. in konz., h.  $H_2SO_4$ , Alkalien, Alkalicarbonaten und Pyridin. — *Äthylester*,  $C_{15}H_{18}O_6N_2$ , aus der S. und HCl-Gas in Ggw. von A., gelblichweiße Nadeln aus Bzl., F. 204°, l. in A., wl. in Bzl., unzers. l. in Ätzalkalien, unl. in  $NH_3$  und Alkalicarbonaten, reagiert weder mit Jodäthyl bei 100°, noch mit Äthylnitrit; die verd. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  blau gefärbt. — *o-Acetoxyendoazodiphenylmethandicarbonsäureäthylester*,  $C_{21}H_{20}O_6N_2$ , aus dem vorhergehenden Ester u. Essigsäureanhydrid, weiße Krystalle, F. 218°, l. in A., Eg., wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt, löst sich in frisch gefälltem Zustande augenblicklich in Ätzalkalien unter Abspaltung der Acetylgruppe. — *o-Chlorendoazodiphenylmethan-p,p-dicarbonsäureäthylester*,  $C_{19}H_{17}O_4N_2Cl$ , durch 2—3-stdg. Erhitzen von 1 g Endobisazodiphenylmethandicarbonsäureäthylester mit 20 g konz. HCl im Rohr auf 135°, Esterifizieren des Reaktionsprod. durch A. und HCl-Gas und Entfernen des gleichzeitig ent-

standenen *o*-Oxyendoazodiphenylmethandicarbonsäureesters durch Behandeln mit verd. Alkalilauge, in welcher letzterer l. ist. Weiße Nadeln aus Lg., F. 151°, ll. in A., Bzl., Eg., l. in Ä., wl. in Lg. — *o*-Oxyendoazo-*p,p*-diacetyldiphenylmethan,  $C_{17}H_{14}O_3N_2$ , durch 2—3 Min. langes Erhitzen von 1 g Endobisazo-*p,p*-diacetyldiphenylmethan mit 75 g 40%ig.  $H_2SO_4$  auf 100—105°, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 235°, l. in A., Eg., verd. Alkalilaugen, wl. in Ä. und Bzl., unl. in  $NH_3$  und Alkalicarbonatlsgg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 915—22. 5/10.) DÜSTERB.

**Egon Langstein**, *Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Pyrens*. Aus der chinoiden Formel des *Pyrens* nach GOLDSCHMIEDT (LIEBIGS Ann. 351. 218; C. 1907. I. 1421) ergibt sich eine asymm. Struktur für das Chinon und die *Pyrensäure* (I.); für letztere konnte dieses durch die Darst. von zwei isomeren Pyrenestersäuren nachgewiesen werden. — Der  $\alpha$ -Methylester,  $C_{16}H_{10}O_6$ , entsteht durch 6—8-stdg. Kochen des Anhydrids mit absol. Methylalkohol; goldgelbe Nadeln (aus  $CH_3OH$ ), färbt sich ab 200° braun, sintert bei 275° unter Zers. Die Lsgg. sind goldgelb; die Löslichkeit in A. beträgt bei Zimmertemp. 0,501%. —  $\beta$ -Methylester,  $C_{16}H_{10}O_6$ , aus der S. mit sd. absol.  $CH_3OH$  u. etwas konz.  $H_2SO_4$ ; feine, gelbgrüne Nadelchen (aus  $CH_3OH$ ), in Lsg. braungrün. Bräunt und zers. sich beim Erhitzen rascher als der  $\alpha$ -Ester. Löslichkeit in A. = 1,057%.

Reduktion der *Pyrensäure* durch 5-stdg. Kochen mit HJ (D. 1,96) und rotem P führt zur B. von *Peritrimethylnaphthalsäureanhydrid*,  $C_{15}H_{10}O_8$  = II.; weiße, seide-



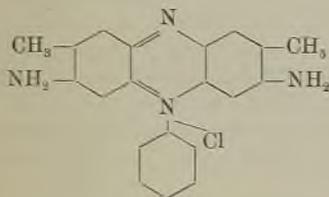
glänzende Nadeln (aus A.), zers. sich bei ca. 260° unter Dunkelblaufärbung; wird durch Permanganat leicht oxydiert. L. in konz.  $H_2SO_4$  mit starker, blauer, in A. mit grüner Fluorescenz; sublimiert beim Erhitzen zum Teil. Mit w.,  $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsteht das K-Salz der *Peritrimethylnaphthalsäure*,  $C_{15}H_{12}O_4$ , die leicht wieder in das Anhydrid übergeht. Die S. ist weiß, das K-Salz fluoresciert in Lsg. stark grün. Cu-Salz lichtgrün, Ba- u. Ag-Salz amorph, etwas gelbstichig weiß. — Durch trockne Dest. des mit CaO gemischten Ba-Salzes erhält man *Peritrimethylnaphthalin*,  $C_{15}H_{12}$  = III., weiße, seideglänzende Blättchen (aus verd. A.), F. 68—69°, wird an der Luft unter Sauerstoffaufnahme gelb. Das in h., alkoh. Lsg. erhältliche *Pikrat* bildet rote Nadeln; bräunt sich bei 80°, F. 127° ohne Zers. — Das weiß gefärbte *Pyrenhexahydrür* (GRAEBE, LIEBIGS Ann. 153. 285) vom F. 129—130° gibt mit überschüssiger Pikrinsäure in h., konz., alkoh. Lsg. ein *Pikrat* in roten Nadeln, F. 119°, zers. sich beim Umkrystallisieren sofort, ll. in organischen Lösungsmitteln. Da das Auftreten des Pikrats in Übereinstimmung mit der Existenz eines nichthydrierten Naphthalinkernes steht, ist dem Pyrenhexahydrür die Struktur eines *Diperitrimethylnaphthalins* zuzuerkennen. (Monatshefte f. Chemie 31. 861—70. 24/9. [30/6.]\*) Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖRN.

**H. Stévignon**, *Einige neue Verbindungen des Piperazins mit den Phenolen*. Nach SCHMIDT und WICHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3237; C. 92. I. 85) bildet Piperazin mit Phenol ein Diphenolpiperazin, mit Hydrochinon ein Mono-

hydrochinonpiperazin. In analoger Weise erhielt Vf. aus Piperazin und o-Kresol, Carvacrol, Thymol,  $\beta$ -Naphthol, Brenzcatechin und Guajacol in Ggw. von A. die folgenden Verbb. — *o-Dikresolpiperazin*,  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_7H_8O$ , blaßgelbe Krystalle aus A., F. 51—52°, wl. in W., ll. in A., Ä. u. Chlf. — *Dicarvacrolpiperazin*,  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_{10}H_{14}O$ , weiße Nadeln, F. 85—86°. — *Dithymolpiperazin*,  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_{10}H_{14}O$ , weiße Nadeln, F. 88°. —  $\beta$ -*Dinaphtholpiperazin*,  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_{10}H_8O_2$ , weißgraue Krystalle, F. 110°. — *Brenzcatechinpiperazin*,  $C_4H_{10}N_2 \cdot C_6H_6O_2$ , hellbraune Nadeln, l. in W. und A., unl. in Ä. und Chlf. — *Diguajacolpiperazin*,  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2C_7H_8O_2$ , weiße Blättchen, F. 98°, swl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 922—26. 5/10.)

DÜSTERBEHN.

N. Orlov, *Synthesen der Safranine*. 3. Mitteilung. (Vgl. S. 481.) *Phen-2,7-methyl-3,6-aminophenazoniumchlorid* wurde erhalten aus Phenyl-m-toluyldiamin und Toluchinondichlordiimin; gelbe Nadeln aus A. —  $(C_{20}H_{19}N_3)_2Cr_2O_7$ . — Durch



Eliminieren einer Aminogruppe über die Diazoverbindung entsteht die *Monoaminoverbindung* —  $(C_{20}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$ . — Analog entsteht das Chromogen — *Phendimethylphenazonium* —  $C_{20}H_{17}N_3 \cdot FeCl_4$ . — Aus letzterer Verb. entsteht mit  $NH_3$  die Monoaminoverb., und aus dem Acetylderivat dieses die Diaminoverb. *Toluchinondichlordiimin*,  $C_7H_8N_2Cl_2$ , aus Aminoazotoluol durch Reduktion mit Sn u. Salzsäure und nachheriger Behandlung

mit Chlorkalk; gelbe Nadeln aus Eg.; l. in A.; F. 74°; Zers. 155°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 939—49. 1/10. [April.] Kiew. Färber-Lab. des Polyt. Inst.)

FRÖHLICH.

P. A. Levene, D. D. Van Slyke und F. J. Birchard, *Die partielle Hydrolyse von Proteinen. II. Über Fibrin-Heteroalbumose*. Nach der von LEVENE (Journ. of Biol. Chem. 1. 45; C. 1906. I. 766) angegebenen Methode wurde aus WITTESCHEM Pepton *Heteroalbumose* dargestellt; sie enthielt 49,5% C, 6,6% H, 16,5% N, zeigte, in 5%ig.  $NH_4$ -Sulfatlg. gel.,  $[\alpha]_D^{20} = -70,11^\circ$  (0,1615 g in 25 ccm) u. war fast unl. in reinem W. Durch 15-stdg. Kochen von 100 g mit 20%ig. HCl wurden erhalten: 9,5 g Glutaminsäure, 3,1 g Leucin, 3 g Isoleucin, 8,8 g Valin + Alanin, 4,3 g Prolin, 2,5 g Phenylalanin, 4,7 g Asparaginsäure, 0,2 g Glykokoll, 3,5 g Tyrosin, 6,4 g Arginin, 1,8 g Histidin, 4,8 g Lysin, 4,1 g Cystin, 1,7 g  $NH_3$ . (Journ. of Biol. Chem. 8. 269—84. Oktober. ROCKEFELLER Inst.)

HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Über die Brechungsindizes von Lösungen gewisser Proteine. II. Die Paranucleine*. Die für den Brechungsindex wässriger Lsgg. von Casein, Ovomuroid u. Ovovitellin aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten (S. 979) gelten auch für das bei unvollständiger peptischer Hydrolyse von Casein resultierende *Paranuclein*, für das durch Digerieren von Paranuclein mit  $Ca(OH)_2$  zu gewinnende *Paranuclein A*, für die Substanz, welche gebildet wird bei Einw. von Pepsin auf die konz. Prodd. der vollständigen peptischen Hydrolyse von Casein bei 36°, und für die Substanz, welche entsteht bei Einw. von Pepsin auf die nicht konz. Prodd. der vollständigen peptischen Hydrolyse des Caseins bei 60°. Der Wert von  $\alpha$  beträgt für alle diese Substanzen 0,0014. (Journ. of Biol. Chem. 8. 287—95. Okt. Univ. of California.)

HENLE.

## Physiologische Chemie.

**Frederick Belding Power** und **Harold Rogerson**, *Die Bestandteile der Leptandra*. Der alkoh. Extrakt der Droge Leptandra, des Rhizoms von *Veronica virginica* (*Leptandra virginica*), ergibt bei der Behandlung mit Wasserdampf eine kleine Menge eines äth. Öles,  $Kp_{25}$  120—160°. Im wasserlöslichen Anteil des Extraktes finden sich *3,4-Dimethoxyzimtsäure* und *d-Mannit* neben Zucker, Farb- und Gerbstoffen; außerdem aber noch eine braune amorphe Substanz von intensiv bitterem Geschmack, die bei der Hydrolyse neben Harz *Zimtsäure* und *p-Methoxyzimtsäure* liefert. Dem in W. unl. Anteil entzieht PAe. neben den Fetten, in denen Ölsäure, Linolsäure, Palmitin- und Stearinsäure nachgewiesen wurden, ein neues Phytosterin, *Verosterin*,  $C_{27}H_{46}O$ , Nadeln mit  $1H_2O$  aus Essigester + verd. A., F. 135—136°,  $[\alpha]_D = -33,0^\circ$  (0,2374 g wasserfreier Substanz in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); sein Acetat bildet Nadeln, F. 119—120°. Der mit Ä. gewaschene, in PAe. unl. Anteil gibt an Chlf. eine dunkle harzige M. ab; behandelt man diese in Chlf. mit NaOH u. säuert die alkal. Lsg. dann an, so erhält man *p-Methoxyzimtsäure*, Nadeln aus Essigester, geht bei 170° in eine krystallinisch-flüssige Phase über, die bis 181—182° existiert. Ein als Leptandrin beschriebenes Glucosid konnte nicht gefunden werden. Nach Verss. von H. H. DALE enthält die Droge keinen physiologisch wirksamen Stoff. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1944—56. Okt. London. The WELLCOME Chem. Research Lab.)

FRANZ.

**R. Engeland** und **Fr. Kutscher**, *Über einige Bestandteile des Extractum Secalis cornuti*. Die als *Agmatin* angesprochene Base aus dem *Secalextrakt* (vgl. S. 1394) gab bei der Oxydation mit Ca-Permanganat Guanidin, Guanidinbuttersäure und Bernsteinsäure. Das Guanidin wurde als Pikrat, die Guanidinbuttersäure über die Phosphorwolframsäureverb. isoliert, und die Bernsteinsäure wurde im Filtrat der Phosphorwolframfällung mit der Pyrrolk. nachgewiesen. — In den durch  $AgNO_3 + NH_3$  abscheidbaren Secalebasen fand sich *Uracil* (vgl. RIELÄNDER, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg). Im Ätherauszug, der aus dem, mit  $H_2SO_4$  angesäuerten Secalextrakt erhalten wurde, konnte *Bernsteinsäure*, *Gärungsmilchsäure* und eine „MILLONS“ Rk. gebende Substanz nachgewiesen werden. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 589—91. 1/10. [7/9.] Marburg. Physiol. Inst. Physiol.-chem. Abteilung.)

GUGGENHEIM.

**Henri Micheels**, *Die Wirkung der wässerigen Lösungen von Elektrolyten auf die Keimung*. Im Anschluß an frühere Verss. (Bull. Acad. roy Belgique, Classe des sciences 1910. 51. 391; C. 1910. I. 1798; II. 746) hat Vf. eine größere Anzahl ein- und mehrwertiger Elektrolyte in verschiedenen Konzentrationen bezüglich ihrer Wrkg. auf die Keimung untersucht und einen Antagonismus zwischen Ca- u. Mg-Salzen und zwischen Na- u. Mg-, bzw. Ca-Salzen gefunden, der für die Salzverteilung in der praktischen Feldwirtschaft von Bedeutung ist u. die Notwendigkeit bestimmter Mischungen erklärt. Die Einzelheiten der umfangreichen Arbeit entziehen sich der Wiedergabe. (Ion 2. 195—215. August.)

LOB.

**M. G. J. M. Kerbosch**, *Bildung und Verbreitung einiger Alkaloide in Papaver somniferum L.* Durch Extraktion verschiedenen alter Pflanzen u. der verschiedenen Pflanzenteile von *Papaver somniferum* mit einem Gemisch von A., Chlf. und  $NH_3$  und durch mikrochemische und refraktometrische Unterss. der so gewonnenen Alkaloide ließ sich nachweisen, daß das erste Alkaloid, welches in der Pflanze gebildet wird, *Narkotin* ist; es folgen *Kodein*, *Morphin*, *Papaverin*, *Narcein*, *The-*

*bain*. Die Samen enthalten nur Spuren von Narkotin und daneben amorphes Alkaloid; doch bilden sich in den keimenden Samen schon während der ersten drei Tage ansehnliche Mengen Narkotin. Wenn die Pflanzen 5—7 cm groß sind, so enthalten sie schon Narkotin, Kodein, Morphin und Papaverin; in der blühenden Pflanze bis zur Reife sind diese 4 Alkaloide in allen Organen, außer in den Staubfäden, enthalten. Die reife Pflanze enthält in all ihren Organen Narkotin, Kodein und Morphin. Samen, die in einem N-freien Boden keimen, bilden gleichfalls Narkotin; Ausgangsmaterial für die B. des Narkotins ist wahrscheinlich das im Samen enthaltene Eiweiß. (Pharmaceutisch Weekblad 47. 1062—74. 1/10. 1081 bis 1094. 8/10. 1106—19. 15/10.; Arch. der Pharm. 248. 536—62. Leiden. Pharm. Univ.-Lab.)

HENLE.

Oscar Gros, *Studien über die Hämolyse*. II. Mitteilung. *Die Hämolyse durch Natriumcarbonat*. Die Hämolyse durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zeigt den gleichen Verlauf wie die Ammoniakhämolyse (vgl. I. Mitteilung: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 1; C. 1910. I. 366). Die Induktionszeit  $J$  (= Differenz der Zeit, nach welcher die ersten 10% der Blutkörperchen hämolytisch sind, u. des Mittelwertes der Zeit, innerhalb welcher je 10% der Blutkörperchen, abgesehen von den ersten 10%, hämolytisch worden sind) ist innerhalb einer bestimmten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentration umgekehrt proportional der Blutmenge. Die nach der Formel  $\frac{x}{t-J}$  ( $x$  = die zur Zeit  $t$  hämolytische Blutmenge) berechnete Konstante ist proportional der Konzentration des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. umgekehrt proportional der Blutmenge. Berechnungen der Geschwindigkeit der die Hämolyse verursachenden Rk. auf Grund colorimetrischer Messungen (vgl. MENTZ L. VON KROGH, Biochem. Ztschr. 22. 345; C. 1910. I. 668) basieren nach den Darlegungen des Vf. auf unbewiesenen u. unwahrscheinlichen Hypothesen. (Arch. f. exp. u. Pathol. u. Pharmak. 63. 341—46. 13/10. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

V. Diamare, *Weitere Untersuchungen über die Glucose des Eies und ihre biologische Deutung* (vgl. C. 1910. I. 1732). Aus den an Hühner- u. Schildkröteneiern ausgeführten Zuckerbest. ergibt sich das V. von dialysierbarer, neben hydrolysierbarer (durch verd. Eg. abspaltbar) Glucose. In den älteren, fast reifen Eiern ist der dialysierbare Zucker in gleicher oder größerer Menge vorhanden als der hydrolysierbare. In jüngeren überwiegt letzterer, und in den ganz kleinen zeigt sich gar keine Glucose. (Estrat dal Rend. della R. Accad. Scienze Fische e Matem. Napoli 1910. 3 SS. Sep. v. Vf. Sept. [28/6. 9/7.\*] Siena. Lab. d. vergl. Anatomie u. Physiol.)

GUGGENHEIM.

L. Popielski, *Über die Eigenschaft des Harnes, den Blutdruck herabzusetzen*. Das vom Vf. (PFLÜGERS Arch. 128. 191; C. 1909 II. 300) und seinen Mitarbeitern (vgl. MODRAKOWSKI, S. 582) beschriebene Vasodilatin entsteht bei jedem, die morphologischen Elemente des Blutes schädigenden Eingriff. Eine nach Einführung irgend einer Substanz auftretende Blutdrucksenkung braucht nicht als unmittelbare Wrkg. dieser Substanz angesehen zu werden, sondern kann von dem durch Beschädigung der morphologischen Elemente entstandenen Vasodilatin verursacht sein. So verdankt das Urohypotensin von ABELOUS u. BARDIER (vgl. S. 673) seine blutdrucksenkende Wrkg. dem Vorhandensein einer hämolytisch wirkenden Substanz, die nach der Ansicht des Vf. richtiger Urohämolysin genannt würde. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 635—39. 15/10. [19/9.] Inst. f. exper. Pharmakol. d. Univ. Lemberg.)

GUGGENHEIM.

C. Gordon Douglas, *Periodisches Atmen in großen Höhen*. Die Dauer, des bei einigen Leuten nach forciertem Atmen einsetzenden periodischen Atmens (vgl.

DOUGLAS, HALDANE, Journ. of Physiol. 38. 401; C. 1909. II. 923) wird bei Zunahme der Meereshöhe verlängert und bei einer bestimmten Höhe konstant u. vollständig dem pathologischen oder spontanen CHEYNE-STOKESSchen Atmen vergleichbar. Die Ursache des periodischen Atmens ist in letzter Linie O-Mangel. Die Periodizität kann durch Veränderungen des Gaswechsels in der Alveolarluft, im Blut u. Respirationszentrum erklärt werden; es ist unnötig, hierfür eine Veränderung der Reizbarkeit des Respirationszentrums in Betracht zu ziehen. (Journ. of Physiol. 40. 454—71. 15/8. Oxford.)

GUGGENHEIM.

**Julius Baer und Wilh. Meyerstein, Über den Einfluß pharmakologischer Agenzien auf Oxydationsvorgänge im Organismus.** In der Voraussicht, daß Substanzen mit ausgesprochener pharmakologischer Wirksamkeit einen bedeutenden Einfluß auf oxydative Prozesse ausüben würden, untersuchten die Vff. die Wirksamkeit verschiedener Stoffe auf das Oxydationsvermögen der überlebenden transfundierten Leber, bezw. auf deren Vermögen, aus Butter- und Oxybuttersäure Acetessigsäure (Aceton) zu bilden. Die Wrkg. (Hemmung) pharmakologisch wirksamer Substanzen erwies sich in der Tat bedeutend intensiver als die Wrkg. von ihnen nahestehenden, nicht wirksamen Substanzen. Die *Oxydation der Butter- und der Oxybuttersäure* wurden durch wirksame Substanzen nicht in derselben Stärke beeinflußt. Substanzen, die eine starke Hemmung lieferten, gaben mit unterhemmenden Dosen eine deutliche Steigerung der Oxydationsvorgänge. Legt man für normale Durchblutungsverss. einen Acetonwert von 12,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. pro 1000 ccm Blut zugrunde, so illustrieren sich die quantitativen Verhältnisse bei der *Beeinflussung der Acetonbildung aus Buttersäure* durch folgende tabellarische Übersicht:

Substanz	Hemmende Dosis in g	Gebildetes Aceton in ccm $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg.	Unterhemmende Dosis in g	Gebildetes Aceton in ccm $\frac{1}{10}$ -n. J
Cyankalium . . . . .	0,2	2,9	0,05	11,6
Chloralhydrat . . . . .	6	7,2	2	15,7
Trichloressigsäure . . . . .	—	—	6	30,7
Trichloräthylalkohol . . . . .	6—1	6,1	0,5	28,4
Dimethylbarbitursäure . . . . .	12	6,5	6	36,3
Diäthylbarbitursäure . . . . .	—	—	12	21,25
Salicylsäure . . . . .	8,3	5,5	2,8—5,5	13,0
Salicylaldehyd . . . . .	3,05	3,1	0,6—2,45	13,0
Saligenin . . . . .	4,9—0,6	7,4	—	—
p-Oxybenzoesäure . . . . .	—	—	8,3	24,8
p-Oxybenzaldehyd . . . . .	7,3	8,9	3,65	28,0
m-Oxybenzoesäure . . . . .	—	—	8,3	22,5
m-Oxybenzaldehyd . . . . .	7,3	3,4	1,2	15,05

(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 441—59. 13/10. Straßburg. Med. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Karl Greven, Beginn und Dauer der Arsenausscheidung im Urin nach Anwendung des Ehrlich-Hataschen Präparates Dioxydiaminoarsenobenzol.** Die Ausscheidung des As im Urin beginnt sehr schnell. Die Dauer derselben ist nach der biologischen Methode mittels *Penicillium brevicaulis* (ABBA, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 4. 806; C. 1898. II. 1281; ABEL u. BUTTENBERG, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 32. 449; C. 1900. I. 428) länger als nach anderen Verff. festgestellt. Bei subcutaner Injektion des Mittels ist die As-Ausscheidung etwas früher beendet

als bei intramuskulärer. Gleichzeitige Quecksilbertherapie scheint eine Verzögerung der Ausscheidung durch den Urin herbeizuführen, gleichzeitig verabreichtes Jodkalium verkürzt anscheinend die Dauer der As-Ausscheidung im Urin. (Münch. med. Wchscr. 57. 2079—80. 4/10. Bonn. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**F. Venulet und G. Dmitrowsky**, *Über das Verhalten der chromaffinen Substanz der Nebennieren bei Hunger und unter dem Einfluß von Jodkalium*. Histologische Unterss. an Kaninchen ergaben, daß beim Hungern die *chromaffine Substanz aus den Nebennieren* verschwindet. Durch Adrenalinzufuhr kann das Leben hungernder Tiere etwas verlängert werden. KJ wirkt hemmend auf die *Adrenalinsekretion*, wodurch vermutlich sowohl seine blutdrucksenkende Eigenschaft, als auch die therapeutische Wrkg. bei Arteriosklerose zu erklären ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 460—64. 13/10. Inst. f. allg. Pathol. d. Univ. Moskau.) GUGGENH.

**B. Schliomensun**, *Über die Bindungsverhältnisse zwischen Herzmuskel und Digitalis*. Um festzustellen, auf welcher Körperklasse die *Affinität der Herzgifte* beruht, untersucht Vf. das Bindungsvermögen verschiedener Herzmuskelextrakte mit Hilfe einer chemischen und einer pharmakodynamischen Methode. Geprüft wurde ein Ä.-Extrakt, ein nach Entfernung der in Ä. I. Substanz hergestellter A.-Extrakt, ein Amylalkohol-, ein Sodalg., ein Chlf.-W.-Extrakt. Zur *chemischen Unters. des Digitoxinbindungsvermögens* wurde eine Digitoxinlg. mit bekanntem, durch das KELLERSche Reagens colorimetrisch bestimmtem Alkaligehalt mit einer bestimmten Menge des zum Sirup eingedickten Extraktstückes geschüttelt, filtriert, mit Chlf. extrahiert und im Chlf.-Rückstand abermals das Digitoxin bestimmt. Diese Methode ist nur anwendbar für die Ä.- u. A.-Extrakte. Die Organextrakte binden einen Teil des Digitoxins in festerer, im Organismus nicht abspaltbarer Form, einen anderen Teil physikalisch, in abspaltbarer Form. Die pharmakodynamische Methode besteht darin, daß man einem Frosch nach Bloßlegung des Herzens eine 1%ige Mischung der Digitoxinlg. mit dem zu prüfenden Präparat injiziert und sieht, ob im Vergleich zur selben Dosis u. zur selben Konzentration der ursprünglichen Digitoxinlg. eine verzögerte Wrkg. eintritt.

Nach diesen beiden Methoden ist der A.-Extrakt am meisten digitoxinotrop. Die Amylalkohol- und Sodawasserfraktion scheinen fast gar keinen Einfluß auszuüben. Dagegen scheint nach dem Tiervers. der Chlf.-W.-Auszug eine digitoxinophile Substanz zu enthalten. Ein Vers., durch Fällung der alkoh. Lsgg. der verschiedenen Extrakte mit Aceton die digitoxinotropen Stoffe anzureichern, scheiterte an der Labilität dieser Verbb. *Cuorin* (ERLANDSEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 71; C. 1907. I. 1141) besitzt keine Selektivwrkg. für Digitoxin. Die autolytierten Menschen- u. Hundeherzen verhielten sich im allgemeinen wie die frischen Menschenherzen. Skelettmuskulatur u. Leber zeigten sich indifferent. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 294—302. 27/9. Zürich. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

**Richard Chiari**, *Abführmittel und Kalkgehalt des Darms*. Die *Wirkung der salinischen Abführmittel* mit Ca-fällenden Anionen ( $H_2SO_4$ , Wein-, Oxalsäure, Ricinusölsäure), des *Kalomels* und des *Physostigmins* u. *Pilocarpins* beruht wesentlich auf einer Ca-ausschwemmenden Eigenschaft dieser Mittel. Die Vermehrung des Ca-Gehaltes der Darmwand bei den Ca-fällenden Salzen beruht auf einer Fixation des Ca durch die fällenden Anionen und ist physiologisch gleichwertig der durch die anderen Mittel bedingten Ca-Verarmung der Darmwand. Diese Schlüsse stützen sich auf vergleichende Ca-Bestst. im normalen Darm und in einem abgesechnürten, vergifteten Darmstück. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 434—40. 13/10. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Usuki**, *Die Fettverdauung im Magen und Dünndarm und ihre Beeinflussung durch Lecithin*. In Verss. an Hunden verlief die Fettverdauung nach Fütterung von Milch allein langsamer als nach Fütterung von Lecithinmilch oder Eigelbmilch, welche schon  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. früher den Magen verlassen hatten. Nach 6 Stdn. differieren die Fettresorptionswerte am meisten und betragen für Lecithinmilch fast das Doppelte als für Milch allein. Die beschleunigte Fettverdauung bei Lecithin- u. Eigelbmilch ist in beiden Fällen auf das *Lecithin* zu beziehen. Dieses ist leichter spaltbar als die Neutralfette und besitzt eine aktivatorische Wrkg. auf die Lipase. Ferner verursacht es indirekt, durch rascher erfolgende Seifenbildung, eine vermehrte Sekretion des Pankreas, der Galle u. des Magens, welche die Spätwrkg. des Lecithins (Beschleunigung nach 6 Stdn.) bedingt. Nach Fütterung mit Milch allein finden sich in allen untersuchten Verdauungszeiten viel weniger freie Fettsäuren und sehr viel mehr Seifen im Darm als nach Fütterung mit Lecithin- oder Eigelbmilch. Im Darm wurde kein Lecithin aufgefunden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **63**. 270—93. 27/9. Breslau. Kinderklinik d. Univ.) GUGGENH.

**E. Choay**, *Über die pankreatische Eiweißspaltung*. (Vgl. S. 1068.) Das Lösungsvermögen des Pankreasextraktes für Fibrin scheint bei Verwendung großer Extraktmengen ebenso stark wie das des Magenextraktes. Wenn aber das Verhältnis Ferment zu Extrakt größer (100, bzw. 500) wird, zeigt der Pankreasextrakt eine geringere Aktivität. Bestst. des Drehungsvermögens und der Molekulargrößen in den Verdauungsgemischen zeigen, daß bei der pankreatischen Peptolyse eine weitergehende Spaltung des Fibrins erfolgt als bei der gastrischen. — Läßt man den Pankreassaft auf die mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisierten und gekochten gastrischen Verdauungsprodd. einwirken, so zeigt sich seine Tätigkeit durch eine weitere Vermehrung der I. Bestandteile, sowie durch eine erneute Abnahme des Rotationsvermögens (auf ca.  $-30^\circ$ ) und der Molekulargröße (auf ca. 400), u. zwar werden verschieden stark gespaltene gastrische Verdauungsprodd. durch den Pankreassaft auf die nämliche Abbaustufe gebracht. Das mit Magensaft nicht verdaute Fibrin zeigt nach der Einw. des Pankreasextraktes ein  $\alpha_D$  von  $-39^\circ$  und ein Mol.-Gew. von ca. 550. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **2**. 153—60. 16/8. 204—8. 1/9. 254—58. 16/9.) GUGGENHEIM.

**Ernst Berlin**, I. *Über die Wirkung des Homocholins*. II. *Über das Glykokoll im Krabbenextrakt*. Synthetisches  $\gamma$ -Homocholin bewirkt an der Katze bei intravenöser Injektion kleiner Dosen (1 cg) starke Blutdrucksenkung, größere Dosen (4 mg) verursachen daneben noch heftige Speichel- u. Tränensekretion. 1 cg führt den Tod herbei durch Atemlähmung. Am Frosch erzeugt die Base starke Verlangsamung des Herzschlages, die durch Atropin aufgehoben werden konnte. Reines *Cholinchlorid* zeigt ähnliche Wrkgg. — Nach erschöpfender Methylierung (vgl. ENGELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2968; C. 1909. II. 1575) des mit Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Anteiles des Krabbenextraktes verwandelte sich das im Extrakt vorhandene *Glykokoll* in Betain und wurde als solches in reichlicher Menge isoliert. (Zentralblatt f. Physiol. **24**. 587—89. 1/10. [3/9.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ. Physiol.-chem. Abteil.) GUGGENHEIM.

**L. von Frankl-Hochwart** und **Alfred Fröhlich**, *Zur Kenntnis der Wirkung des Hypophysins (Pituitrins, Parke, Davies und Cie.) auf das sympathische und autonome Nervensystem*. Der *Hypophysinextrakt* (*Hypophysin, Pituitrin*) zeigt neben blutdrucksteigernden Eigenschaften namentlich bedeutende Wrkgg. auf die Beckenorgane. Intravenöse Injektion von kleinen Mengen erhöht bei Katzen und Hunden unter gleichzeitiger Erregung der Blasenmuskulatur die Erregbarkeit der dem autonomen System angehörigen Blasenerven (Nervi pelvici) gegenüber dem faradischen

Strom. Die Erregbarkeit des dem sympathischen System angehörigen Blasenerven wird nicht geändert. — Der Uterus gravidus oder lactierender Kaninchen gerät durch kleine Dosen (0,3—0,5 ccm) Pituitrin in mächtige, mitunter lang anhaltende Kontraktionen, bei gleichzeitigem Erblassen des Organes. Unmittelbar nachher sprechen die sympathischen Uterusnerven auf faradische Reize viel leichter an. Bei *Adrenalin* wurde eine derartige Erregbarkeitssteigerung nicht beobachtet. Die durch Pituitrin erzeugten Uteruskontraktionen gehen nicht parallel mit dem Anstieg des Blutdruckes und sind daher nicht durch diesen bedingt. — Der Herzvagus, die Chorda tympani, der Halssympathicus wird auch durch große Dosen Pituitrin faradischen Reizen gegenüber nicht erregbar. Eine Beeinflussung der Erregbarkeit des Nervi pelvici hinsichtlich des Erektionsvorganges ließ sich nicht feststellen. — Die erregbarkeitssteigernde Wrkg. des Pituitrins auf Uterus u. Blase und die Ungiftigkeit des Präparates empfehlen eine therapeutische Verwendung in der Urologie und Gynäkologie. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 347—56. 13/10. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**N. Werschinin**, *Über die systolische und diastolische Herzwirkung des g-Strophantins*. In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 328; C. 1909. II. 465) waren verschiedene Faktoren festgestellt worden, welche die Art des durch Digitaliskörper bewirkten Herzstillstandes beeinflussen. Diese Faktoren werden durch Verss. mit g-Strophantin am überlebenden Esculentaherz in folgender Weise präzisiert: Das g-Strophantin wirkt in RINGERScher Lsg. in gleicher Konzentration, endocardial und exocardial angewandt, in gleicher Weise ein. Die geringsten Konzentrationen (0,04—0,08 mg auf 100 ccm) führen zum diastolischen Stillstand, mittlere Gaben (1—2 mg auf 100 ccm) zum systolischen, und ganz große Konzentrationen (4 mg und mehr) wiederum zum diastolischen Stillstand mit nachfolgender Lähmung. Sowohl bei endo-, als bei exocardialer Anwendung reicht die Zone der systolisch wirksamen Strophantinkonzentrationen von etwa 1:100000 bis 1:50000. Die Zone der systolisch wirksamen Konzentrationen ist in hohem Maße abhängig von der übrigen Zus. der Strophantin enthaltenden Lsg. Sie erweitert sich bedeutend durch die Anwesenheit von Blutserum, sowohl bei endocardialer, als exocardialer Einw. Es wirken dann noch Lsgg. von 1:80000 bis 1:5000 bei endocardialer Einw. systolisch, sowie Lsgg. von 0,2—20 mg auf 100 bei exocardialer. Gleichzeitig beschleunigt die Ggw. von Blutserum den Eintritt der Wrkg., u. zwar sowohl des systolischen, als des diastolischen Stillstandes.

Die Verbreiterung der Zone der systolisch wirksamen Konzentrationen ist jedoch nicht allein abhängig von einem rascheren Eindringen des Giftes, denn in dem Lecithin konnte ein das Eindringen und die Wrkg. des Strophantins deutlich beschleunigendes Agens ermittelt werden, während die Art des Stillstandes unverändert bleibt. Die den systolischen Stillstand befördernde Wrkg. hängt wenigstens zum Teil von lipidartigen Substanzen des Blutserums ab. Doch wirken die Ätherextrakte aus Blutserum schwächer befördernd als das Blutserum selbst und verzögern den Eintritt der Wrkg. — Unter den Salzen des Blutserums wirken namentlich die Kalksalze fördernd auf den systolischen Herzstillstand. Schon  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg. von 1:2500 fördern bei endocardialer Anwendung den Eintritt des systolischen Stillstandes. Bei exocardialer Applikation sind die Kalksalze aber unwirksam. Es kann somit durch einen Ca-Gehalt der Durchleitungsflüssigkeit der Herzstillstand bei endo- u. exocardialer Einw. derselben Strophantinkonzentration ein verschiedener werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 386—404. 13/10. Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Max Kasztan**, *Beiträge zur Kenntnis der Gefäßwirkung des Strophantins*. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen WERSCHININS (vgl. vorstehendes Ref.)

lassen sich auch bei den Durchleitungsversuchen an den isolierten Gefäßen des Darms u. der Niere je nach der angewandten Konzentration von Strophantinlsgg. verschiedene Wrkgg. hervorrufen, kontrahierende oder erschlaffende. Die Zone der verengernden Strophantinwrkg. reicht sowohl bei Katzen, Kaninchen als Hunden für die Nierengefäße bis zu 1:1 Million (0,1 mg pro 100 cem RINGERScher Fl.). Die Konzentrationen von 1:1,7 und 1:2 Millionen wirken erweiternd, die Verdünnung von 1:4 Millionen ist ohne Wrkg. Für die Darmgefäße von Katze und Hund wirken Konzentrationen von 0,06 zu 100 verengend, 0,05 pro 100 (1:2 Millionen) und auch 1:4 Millionen erweiternd. Am Kaninchendarm wirken auch noch Konzentrationen von 1:4 Millionen verengernd, noch größere Verdünnungen haben einen schwach dilatierenden Einfluß. Für jede der drei Tierarten läßt sich eine Konzentrationszone ermitteln, welche auf die Darmgefäße verengernd und zugleich auf die Nierengefäße erweiternd wirkt. Für das Kaninchen ist diese Zone am breitesten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 405—23. 13/10. Heidelberg. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

**Carol Bieder**, *Untersuchungen über den Einfluß eines Bitterstoffes auf den Vorgang der Resorption*. Die von HEUBNER gemachte Beobachtung, daß Hunde tödliche Dosen von *Brucin* innerlich symptomlos vertragen konnten, wenn sie vorher mehrmals sublethale Dosen erhalten hatten, führte zur Vermutung, daß der bittere Geschmack des *Brucins* die Abschwächung seiner Wirksamkeit verursacht habe, und veranlaßte eine Unters. über die *Wrkg. von Bitterstoffen auf die Resorption*. Als Bitterstoff wurde *Quassia* Merck verfüttert und die mit und ohne Quassiineingabe erfolgende Resorption nach folgenden Methoden festgestellt: 1. durch Beobachtung des zeitlichen und symptomatischen Verlaufs der Strychninvergiftung, 2. Best. des im Magen verbliebenen Anteils einer vorher per Sonde eingegebenen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg., 3. Best. der Ausscheidung von Salol im Harn, 4. quantitative Best. der J-Ausscheidung nach KJ-Eingabe, 5. Best. der Geschwindigkeit des Übertritts von Mageninhalt in den Darm a) durch Röntgenaufnahmen nach Wismutnitrategie und b) mit Hilfe einer Duodenalfistel. Die nach Methode 1, 3. und 4. erhaltenen Resultate berechtigen zu dem Schluß, daß das Quassia ebenso wie im Magen auch im Darm die resorbierenden Elemente abschwächt und eine Verzögerung des Übertritts gelöster Substanzen aus dem Lumen des Verdauungskanals in das Blut bedingt. Die übrigen Methoden hatten beim normalen u. beim Quassiantier keine Unterschiede ergeben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 305—30. 13/10. Göttingen. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

**Josef Hebling**, *Versuche über Entgiftung der Blausäure durch schwefelabspaltende Substanzen*. Im Anschluß an die Feststellung von S. LANG (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 247; 36. 75; C. 94. II. 796; 96. I. 276), daß Natriumthiosulfat bei Blausäurevergiftung stark antitoxisch wirkt, hat der Vf. die antagonistische Wrkg. der ebenfalls leicht Schwefel abspaltenden Polythionate gegenüber Blausäure untersucht, sowie diejenige von schwefelhaltigen Abbauprodukten, die sich von der Cystingruppe des Eiweißes ableiten. Von diesen wurden Verss. mit Tetrathionsäure, Cystin,  $\beta$ -Thiomilchsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dithiodilactylsäure und einem schwefelreichen Derivat der Brenztraubensäure von LOVÉN,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_3$ , angestellt. Es hat sich an Kaninchen gezeigt, daß alle diese Substanzen eine gewisse Entgiftungswrkg. entfalten, die aber nirgends jene des Thiosulfats erreicht. Verss. über die Entgiftung von Phenolen durch Tetrathionat zeigten, daß hierbei Tetrathionat keine Wrkg. ausübt. (Biochem. Ztschr. 23. 208—12. 8/10. [20/8.] Physiolog.-chem. Inst. Straßburg.) BLOCH.

**Hermann Fühner**, *Über die angebliche Immunität von Kröten ihrem eigenen Gifte (Hautdrüsensekret) gegenüber.* Das isolierte Krötenherz ist gegenüber frisch hergestelltem Krötenhautsekret nicht immun, sondern bewirkt Stillstand mit systolischer Kontraktur (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. Suppl. 1908. SCHMIEDEBERG-Festschrift 210; C. 1908. II. 1947). Die Giftigkeit gegenüber dem eigenen Herzen ist im Prinzip dieselbe, wie gegenüber dem Froschherzen nur schwächer. Dasselbe gilt für die *Toxizität der Hautsekrete des Frosches* (*Rana fusca*, R. esculenta). — Das *Bufotalin*, der ausschlaggebende Bestandteil des Krötenhautsekretes, das von SCHMIEDEBERG in die Gruppe des Digitalins und Digitoxins gereiht wird, besitzt nach Vf. nähere Beziehungen zu den Saponinen. Es bewirkt, wie diese nahezu sofortigen Stillstand am Froschherzen und wird durch Cholesterin entgiftet. Er unterscheidet sich von den Saponinen durch leichte Resorbierbarkeit und durch das Fehlen lokaler Wrkgg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 374—85. 13/10. Freiburg i. B. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

**Bronislaw Frenkel**, *Über das Verhalten des Morphins im Froschorganismus.* Nach Einspritzung von 0,012—0,03 g Morphinum hydrochloricum ergaben sich folgende Resultate. Der Frosch hält das *Morphin* sehr lange im Körper zurück. Erst nach 8 Tagen ist alles eliminiert. Die Ausscheidung erfolgt namentlich durch den Verdauungskanal, und zwar hauptsächlich durch den Darm. Das nach 8 Tagen ausgeschiedene Morphin beträgt 66% des injizierten, nach 24-stdg. Vergiftung sind nur 10% zerstört. Der Frosch besitzt demnach für Morphin ein geringes Zerstörungsvermögen. In der Leber und in den Muskeln läßt sich noch längere Zeit (48 Stdn.) nach der Vergiftung Morphin nachweisen, hingegen nicht im Gehirn u. im Rückenmark. Durch Erhöhung der Temp. und des O-Druckes wird die Zerstörung des Morphins im Organismus wesentlich begünstigt, was auf einen oxydativen Abbau hinweist.

Zur *Best. der kleinen Morphinnengen*, wurden die Organe mit Quarzsand und wenig A. zerrieben, mit Eg. angesäuert, mit h. 96%ig. A. extrahiert, filtriert und mit A. ausgewaschen. Die Filtrate wurden eingedampft, mit wenig Eg.-saurem W. aufgenommen u. mit PAe. durchgeschüttelt. Die auf 10 cem eingeeengte wss. Lsg. wurde ammoniakalisch gemacht u. mit Isobutylalkohol + Chlf. (2 : 3) ausgeschüttelt. Nachdem festgestellt war, daß unter Beobachtung gewisser Verhältnisse (Größe des Schälchens, Neigung des Bodens etc.) 0,01 mg Morphin mit 4 Tropfen FRÖHDE'schem Reagens eine noch deutliche Violettfärbung geben, wurden die zu analysierenden Extrakte, nach dem Abdunsten des Chlf. und des Isobutylalkohols so weit mit W. verdünnt, daß ein bestimmtes Volumen der Fl. eine mit 0,01 mg Morphin identische Rk. gab. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 331—40. 13/10. Zürich. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**J. C. de Ruijter de Wildt**, *Über den Einfluß strychninhaltiger Nahrung auf Insekten.* Auch die gewöhnliche Stubenfliege (*Musca domestica* L.) scheint unempfindlich oder sehr wenig empfindlich gegen Strychnin zu sein (vgl. JUCKENACK und GRIEBEL, S. 239). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 520. 15/10. [18/8.] Goes [Holland].) RÜHLE.

**von Sobbe**, *Zur Kenntnis des Milchlins.* Angaben über Darst. u. Zus. Für letztere wurde gefunden:

D. bei 15° . . . . .	1,0422	1,0370	—
Säuregrade . . . . .	11,4	13,6	—
Trockensubstanz . . .	10,78 %	10,32 %	10,56 %
Fett . . . . .	0,133%	0,112%	0,111%
Eiweißstoffe . . . . .	3,72 %	3,73 %	—
Milchzucker . . . . .	4,82 %	5,21 %	—
Asche . . . . .	0,907%	0,821%	—

Auf Grund seiner Erfahrungen gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß Milchlin ein minderwertiges Getränk und weit davon entfernt ist, ein vollwertiger Ersatz für Vollmilch zu sein. (Vgl. OBST, Milch-Ztg. 39. 171; C. 1910. I. 1846 u. A. C. M., Milch-Ztg. 39.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 511—13. 15/10. [9/8].) RÜHLE.

**A. Beythien, H. Hempel und P. Simmich, Dr. Oppermanns Mächerhaltungspulver.** Es soll das Sauerwerden von Milch verhüten und wird auch für Butter u. Käse empfohlen; es besteht im Mittel aus Borsäure 61%, Borax 6%, Kochsalz 33%. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 515—16. 15/10. [15/7.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

**R. Marcille, Absorptionsspektrum der Öle.** Die Olivenöle u. die chlorophyllhaltigen Öle im allgemeinen verändern, wenn sie 10—15 Min. lang mit etwa dem fünffachen Vol. W. unter Zusatz von Bimssteinstückchen gekocht werden, ihr Absorptionsspektrum derart, daß das stärkste Band, dessen Zentrum bei  $\lambda = 665$  liegt, nach  $\lambda = 652$  rückt, und das schwächere Band mit dem Zentrum  $\lambda = 535$  gänzlich verschwindet, während das sehr schwache Band  $\lambda = 605$  unverändert bleibt. Abgesehen von der Intensität zeigen die verschiedenen pflanzlichen Öle in ihren Absorptionsspektren keinen wesentlichen Unterschied. Läßt man die gelbe Farbe der Öle, welche die chemischen Strahlen mehr oder weniger stark absorbiert, unberücksichtigt, so ist es lediglich das Chlorophyll oder eines seiner Derivate, welches ein Absorptionsspektrum mit dem Hauptband bei  $\lambda = 665$ , bezw. 652, bewirkt. Gewisse Öle, wie Arachis- und Cottonöl, enthalten nur geringe Spuren dieser Chlorophyllsubstanzen, während andere, wie Malerleinöl, gewöhnliches Ricinusöl, Olivenöl der Öltrester und Schmierseifen, sehr reich an diesen Farbstoffen sind. Da von den gewöhnlichen Speiseölen nur das Olivenöl ziemlich beträchtliche Mengen von Chlorophyll enthält, läßt sich diese Eigenschaft zum Nachweise von Olivenöl in einem Gemisch dieser Öle benutzen. — Das Schmierseifen-Ölivenöl zeigt ein normales, das Öltresteröl, welches mit W. erhitzt worden ist, dagegen ein in der oben angegebenen Weise verändertes Spektrum. (Ann. des Falsifications 3. 423—25. Okt. Tunis.) DÜSTERBEHN.

**B. Fallot, Zusammensetzung der Weine der Ernte 1909 aus dem Gebiete Loir-et-Cher.** Zusammenstellung der Analysenresultate von 12 roten u. 13 weißen Weinen. Es ergibt sich daraus folgendes: 1. Rotweine: Der Gehalt ist im allgemeinen schwach. 2. Weißweine: Wenig A., aber reich an Extrakt (100%) und an S. (Ann. des Falsifications 3. 326—29. August.) HEIDUSCHKA.

**H. Astruc, Zusammensetzung von Hefenweinen.** Vf. beschreibt die Herst. von Hefenwein u. teilt die Resultate einer ausführlichen Analyse von 5 solchen Weinen mit. Auf Grund ihrer Entstehung und Zus. sind Hefenweine als nicht verkäuflich zu bezeichnen. (Ann. des Falsifications 3. 330—34. August.) HEIDUSCHKA.

**A. J. Ferreira da Silva, Die portugiesischen „Geropigas“ und die Portweine.** Vf. bespricht die Herst. dieser Prodd. Die portugiesischen Geropigas sind keine

gekochten oder konz. Moste, sondern lediglich Mistelle, d. h. Weine, deren Gärung durch Zusatz von A. zum Stillstand gebracht worden ist. Es gibt weiße, blonde und rote Geropigas; nur die letzteren werden bisweilen, aber nicht immer, durch Holunderbeeren verbessert. Es ist durchaus unrichtig, daß die Portweine aus gekochten Weinen bereitet, daß sie gefärbt und mit Caramel und Melasse geschönt werden. Derartige Manipulationen sind das Werk von Fälschern. Die echten Portweine lassen sich übrigens weit schwerer nachahmen, als die Burgunder- und Bordeauxweine. (Ann. des Falsifications 3. 430—32. Okt. Oporto. Städt. Lab.)

DÜSTERBEHN.

**A. Beythien, H. Hempel und P. Simmich, Septosan.** Es ist eine Auflösung von Formaldehyd, Vaseline und Kaliseife in denaturiertem Spiritus und bildet mit W. eine homogene und haltbare Lsg. Es wird zur Desinfektion von Räumen und Wäsche und zur Desinfektion und Geruchbeseitigung für Klosetts und Kanäle empfohlen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 517—18. 15/10. [15/7.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Städt.)

RÜHLE.

**A. Beythien, H. Hempel und P. Simmich, Cordin, Lacto-Cordin.** Es sind 2 Konservierungsmittel; ersteres besteht ungefähr aus (%): freie Benzoesäure 11,47, Natriumbenzoat 55,37, freie Weinsäure 25,69, Natriumtartrat 7,19; letzteres wird für Milch, Sahne und Butter empfohlen und ist eine etwa 10%ig. (10,78 Gew.-%) Lsg. von  $H_2O_2$  in W. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 514—15. 15/10. [15/7.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Städt.)

RÜHLE

**A. Beythien, H. Hempel und P. Simmich, Nährsalz, Marke „Urkraft.“** Es setzt sich aus zwei Präparaten zusammen; das erste enthält (%): NaCl 58,43,  $Na_2SO_4 + H_2O$  30,29,  $K_2HPO_4$  9,58, Rest (Sand, Tonerde) 1,70, das zweite: Kieselgur 46,72, NaCl 24,57,  $Na_2SO_4$  8,95,  $K_2HPO_4$  5,04, S 4,56,  $NaHCO_3$  4,48, Rest (Feuchtigkeit etc.) 5,68. Eine besondere Wrkg. ist von ihnen kaum zu erwarten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs. u. Genußmittel 20. 516—17. 15/10. [15/7.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Städt.)

RÜHLE.

**A. Beythien, H. Hempel und P. Simmich, Nährsalzkaffee.** Er ist hergestellt worden aus Getreide (Gerste) mit etwas Zichorie und Rübe sowie Obstresten. Der Gehalt an Asche beträgt nur 3,53% (mit 18,7% der Asche an  $P_2O_5$ ), also nur unwesentlich mehr Asche als gewöhnlicher Malzkaffee enthält (2—3% mit 20—25%  $P_2O_5$ ). Bei derartigen Prodd. muß durch die Bezeichnung die Surrogat-eigenschaft deutlich zum Ausdruck kommen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs. u. Genußmittel 20. 518—19. 15/10. [15/7.] Dresden. Chem. Unters.-Amt der Städt.)

RÜHLE.

## Pharmazeutische Chemie.

**Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten.** *Digistrophan diureticum* entspricht pro Tablette 0,1 g Digitalisblättern u. 0,05 g Strophanthussamen u. enthält außerdem 0,2 g Na-Acetat, bezw. Kaffeinnatriumacetat. — *Josorptol*, früher Saponem jodi genannt, enthält 10% Jod und bildet ein salbenartiges Präparat von Honigkonsistenz. — *Caulophyllin* werden Tabletten genannt, welche die wirksamen Bestandteile von *Caulophyllum thalictroides* enthalten sollen. — *Tuberculin* ist der Name für das Tuberkulin Koch in sofort gebrauchsfertigen, sterilen Lsgg. — *Eutectan* ist im wesentlichen ein saures Bi-Salz des Guajacols, welches einen Überschuß von Guajacol enthält; dunkelbraunes, schwach aromatisch riechendes Pulver.

— *Prigodin* ist ein neues Keuchhustenmittel, ein mit Zucker und Malz versetzter Pflanzenauszug, der angeblich einen noch unbekanntem Pflanzenheilstoff glucosidischer Natur enthält. — *Arecovetrol*, ein neues Präparat der Veterinärmedizin, besteht aus je 4 mit 0,1 g Arecolinhydrobromid, bezw. 0,1 g Veratrin-sulfat u. Sem. Strychni gefüllten Gelatine-kapseln. — *Asyph* heißen Hg-haltige Kakaobutterstüchchen. — *Abortin*, ein nach Art des Tuberkulins hergestelltes Präparat, soll in der Veterinärpraxis zur Diagnose des infektiösen Verkaltens der Kühe verwendet werden.

*Argentaminalbumose* ist Silbernitrat-Äthylendiaminalbumose, sl. in W. mit alkal. Rk., enthält etwa 7% Ag. — *Credargan* ist ein von unbeständigen Schutzkörpern, wie Eiweiß, Pepton u. dgl. völlig freies kolloidales Ag. — *Hegonon* ist eine Silbernitratammoniakalbumose, die in W. zu über 10% mit alkal. Rk. l. ist, etwa 7% Ag, aber kein freies NH<sub>3</sub> enthält, Eiweißlg. auch beim Erhitzen nicht koaguliert u. mit NaCl keinen Nd. erzeugt. — *Neura-Lecithin* ist 70%ig. Lecithin. — *Propäsin-Kolloid* besteht aus 20% Propäsin, 72,5% Glycerin, 2,5% Stärke und 5% A. — *Antituman* ist chondroitinschwefelsaures Na, ein Bestandteil der Arterienwand u. des Knorpels, u. soll zur Behandlung Krebskranker dienen. — *Eisensajodin* enthält rund 25% Jod u. 5,7% Fe, beide chemisch an Behensäure gebunden; es ist ll. in fetten Ölen. — *Septargan* ist ein neuer Name für das obige Credargan. — *Endotin* ist die spezifische Substanz des Alt-tuberkulins Koch. — *Kefyrogen* ist reines Kefrenzym. — *Feolathan* ist Ferroammoniumlactat. — *Libidol* soll aus dem alkoh. Extrakt der Gesamtrinde des Yohimbebaumes, dem die Extrakte von Muira puama u. der Colanuß zugesetzt sind, bestehen. — *Riba* ist ein aus Fischfleisch hergestelltes Albumosenpräparat, trockenes, in W. völlig l., hellgraues Pulver mit nur geringem Gehalt an Salzen u. Extraktivstoffen. — *Kresosteril* ist reiner m-Kresol-oxal-säureester vom F. 54°, der in Tabletten, die mit einer geringen Menge eines blauen Farbstoffes versetzt sind, gepreßt ist. (Pharmaz. Ztg. 55. 537. 2/7.; 571. 13/7.; 598. 23/7.; 610. 27/7.; 618. 30/7.; 630—31. 3/8.; 676. 20/8.; 687. 24/8.; 714. 3/9.; 759. 17/9.; 791. 28/9.; 810—11. 5/10.; 858. 22/10.; 898. 5/11.) DÜSTERBEHN.

**C. Courtot, I. Veränderung der Jodtinktur des Codex von 1908; Einfluß der Temperatur und des Lichtes. II. Mittel zur Konservierung.** (Vgl. S. 105 u. Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 297; C. 1910. I. 1847.) Die Jodtinktur des neuen Codex enthält dieselben Zersetzungsprodd., wie diejenige des alten Codex. Der Zersetzungs-vorgang ist in beiden Tinkturen ziemlich der gleiche. Die im ersten Monat nach der Darst. der Tinktur sehr rasch fortschreitende Zers. nimmt später immer mehr ab u. scheint nach 7—9 Monaten beendet zu sein, je nachdem ob die Tinktur in einem mäßig w. oder in einem k. Raume aufbewahrt wird. Das Licht ist auf die Schnelligkeit der Zers. ohne Einfluß. Die Tinktur des neuen Codex ist etwas ärmer an HJ, als das Präparat des alten Codex, weil die erstere infolge ihres geringeren Wassergehaltes (95%ig. anstatt 90%ig. A.) geringeres Oxydationsvermögen besitzt. Nach Beendigung der HJ-Bildung zeigt eine Jodtinktur mit ursprünglich 85,725 g Jod pro l, welche bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt worden war, annähernd folgende Zus.: Freies Jod: 70,802, HJ: 15,040, Essigester: 1,478, Aldehyd: 0,170. — Ein Zusatz von 35 g NaJ pro l verhindert die B. von HJ in der Jodtinktur und damit die Reizwrkg. derselben auf die Schleimhäute. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 344—50. 16/10.) DÜSTERBEHN.

**D. Schenk, Pepsin.** Vf. untersuchte den Einfluß der Ggw. von SS. auf die Wrkg. des Pepsins. Die SS. wurden in molekularen Gewichtsverhältnissen angewendet. Am stärksten wurde die Pepsinwrkg. ausgelöst durch HCl, dann durch Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, am wenigsten durch Ameisensäure und Essig-

säure. — Ein Pepsin dialysatum zeigte gute peptonisierende Wrkg. Eiereiweiß wurde bei Befolgung der Arzneibuchvorschrift in  $3\frac{1}{2}$  Stdn. gelöst. (Apoth.-Ztg. 25. 861—62. 2/11. Crefeld.)  
KEMPE.

## Agrikulturchemie.

**Ugo Pratolongo**, *Das Absorptionsvermögen des Erdbodens vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Der Charakter der Verbb., welche dem Absorptionsvermögen des Erdbodens ihr Entstehen verdanken, kann, im Licht der Phasenregel betrachtet, nur als feste Lsg. und Absorptionsverb. aufgefaßt werden. 2. Das Studium ihres Verhaltens, Lösungsmitteln gegenüber, läßt im hohen Maße wahrscheinlich erscheinen, daß sie ausschließlich oder fast nur Absorptionsverb. darstellen. (Rendiconti del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. [2] 43. 542—55. Mailand. Chem. Lab. d. landw. Hochschule. Sep. v. Vf. 14 Seiten.)  
HEIDUSCHKA.

**Edward John Russell** und **Henry Brougham Hutchinson**, *Einfluß von Mikroorganismen nichtbakterieller Natur auf die Fruchtbarkeit des Bodens.* Wird ein Boden mit einem Antisepticum, z. B. mit Toluol, behandelt, so wird die Zahl der im Boden aktiven Bakterien beträchtlich vermindert, und die Fruchtbarkeit des Bodens nimmt dementsprechend ab; wird der Boden jetzt längere Zeit ausgebreitet, so daß das Toluol verdunsten kann, und alsdann wieder angefeuchtet, so steigt die Zahl der Bakterien ganz außerordentlich, und der Boden erweist sich als wesentlich fruchtbarer als vor der Behandlung mit Toluol. Die gleiche Wrkg. läßt sich durch 2-stdg. Erhitzen des Bodens auf 98° erzielen. Die Erscheinung beruht darauf, daß im Boden Amöben und andere Protozoen enthalten sind, welche die Bakterien teilweise zerstören, und welche durch die Behandlung mit Toluol oder durch Erhitzen abgetötet werden. (Chem. News 102. 202—3. 21/10.)  
HENLE.

**Paul Ehrenberg**, *Bildung und Eigenschaften der Humussubstanzen.* Vf. weist auf die verschiedenartige B. von Humus und humusartigen Substanzen hin (Zers. von Pflanzenüberresten und tierischem Dünger, Erhitzen von Zuckerarten in stark angesäuertes Lsg., Einw. von Enzymen auf Pflanzensäfte, Celluloseherstellung mit Alkalien, unter dem Einfluß der Ammoniakbildung u. der damit sich ausdehnenden alkal. Rk. im Harn oxydierende Substanzen). Über die Zus. der Humussubstanzen ist im Grunde noch nichts bekannt, es braucht durchaus nicht alles, was zu ihnen gerechnet wird, innere Verwandtschaft zu besitzen. Außer der Kolloid- u. Säurenatur ist die Fähigkeit, besonders bei Ggw. von Hydroxylion reduzierend wirken zu können, bemerkenswert. Die Frage nach den bei der B. von Humussubstanzen beteiligten Verbb. scheint möglicherweise auf eine doppelte Art von Humusbildung zu führen, nämlich aus Kohlenhydraten bei saurer, aus Benzolderivaten bei alkal. Rk. Vf. hält für wünschenswert und aussichtsreich, daß sich recht viele Forscher der Bearbeitung der Humussubstanzen zuwenden möchten. (Chem.-Ztg. 34. 1157 bis 1158. 1/11. Hannoversch-Münden.)  
ETZOLD.

**H. Svoboda**, *Vergleichende Versuche mit Chilesalpeter und schwefelsaurem Ammonium auf Hafer (1909).* Vf. bespricht an der Hand von 2 ausführlichen Tabellen seinen Versuchsplan, der unter extremen Witterungsverhältnissen zu leiden hatte, und kommt auf Grund der Rentabilitätsberechnungen zu dem Ergebnis, daß das schwefelsaure Ammonium gegenüber dem Chilesalpeter unerwartet gut abgeschnitten hat. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 812—28. Oktober.)

Klagenfurt. Lab. der Landes-Versuchs- und Lebensmittel-Unters.-Anst. des Herzogtums Kärnten.) GRIMME.

**A. Beythien, H. Hempel und P. Simmich, Riepers Pflanzendüngersalz.** Auf Grund der chemischen Analyse und des ganzen Verhaltens des Salzes ist als Zus. anzugeben (%):  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  54,23,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  0,48,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  Spur,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  21,10,  $\text{CaCO}_3$  6,39,  $\text{KNO}_3$  7,78,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2,99, Feuchtigkeit 7,03. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr. u. Genußmittel 20. 519—20. 15/10. [15/7.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**St. Tołłoczko und J. Tokarski, Über die Wachstums- und Auflösungs-geschwindigkeiten der Krystalle in bezug auf die Reversibilität dieser Vorgänge.** (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 219—34. — C. 1910. II. 1083.) V. ZAWIDZKI.

**St. Tołłoczko, Über die Auflösungsgeschwindigkeit krystallographisch verschiedener Flächen des Gipses.** (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1919. Reihe A. 209—18. — C. 1910. II. 1083.) V. ZAWIDZKI.

**M. Seebach, Über eine Methode, gediegenes Eisen ohne Zerstörung seiner Form aus Basalt zu isolieren.** PLATTNERScher Fluß (10 Gewichtsteile Soda, 13 Pottasche, 5 gepulvertes Boraxglas und 5 trockenes Stärkemehl) wurden mit Holzkohlenpulver gemengt u. mit einer 0,5 cm starken Kochsalzschicht bedeckt. In diesem Gemisch löste sich ein 1 ccm großes Basaltstück durch 1 $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen im RÖSSLER-schen Schmelzofen nahezu vollständig, ohne daß Oxydation des Eisens stattfand. Die letzten Gesteinsreste wurden durch  $\frac{3}{4}$ -stünd. Erhitzen in der Borsäureanhydrid-schmelze entfernt. Das Eisen resultiert nach dem Lösen der Schmelze in h. W. als reine, grauweiße, metallisch glänzende M., wird mit A. und Ä. behufs Ent-fernung der letzten Wasserspuren gewaschen u. dann unter Petroleum aufbewahrt. Eine quantitative Analyse ergab nur 0,57% Gangart. Braucht auf die Erhaltung der Form des Eisens keine Rücksicht genommen zu werden, so empfiehlt sich die Verwendung von Borsäureanhydrid wegen seiner leichten Löslichkeit in h. W. und der nicht notwendigen Trennung des Eisens von verunreinigendem Kohlenpulver. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 641—43. 15/10. Heidelberg.) ETZOLD.

**F. A. Canfield, W. F. Hillebrand und W. T. Schaller, Mosesit, ein neues Quecksilbermineral von Terlingua, Texas.** Kleine, gelbe, auf Calcit lose aufsitzende Oktaeder oder spinellartige Zwillinge mit unebenem Bruch, die des Calcits über-treffender Härte, Diamantglanz und mattgelbem Strich. Im Röhrchen erhitzt, wird die Farbe dunkelrotbraun und springt dann plötzlich in Weiß über, ohne daß sich die Gestalt ändert. In stärkerer Hitze erfolgt Zers. Das Mineral scheint nicht wie der Kleinlit seine Farbe im Sonnenlicht und im Dunkeln zu ändern. Eine genaue Analyse konnte nicht durchgeführt werden, die Zus. scheint der des Kleinlits ähnlich zu sein, augenscheinlich treten beim Mosesit an die Stelle der Mercurisalze Mercuroverbb. Bei gewöhnlicher Temp. sind die Krystalle doppelt-brechend, werden aber bei 186° isotrop und dann nur langsam wieder doppelt-brechend. Das Gleiche ließ sich auch beim Kleinlit feststellen. (Vgl. HILLEBRAND und SCHALLER, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 259; C. 1907. II. 1350; U. St. Geol. Survey Bulletin 405; C. 1910. I. 1169.) (Amer. Journ. Science, SILLI-MAN [4] 30. 202—8. September.) ETZOLD.

**Roger C. Wells**, *Ein neues Vorkommen von Hydrogiobertit*. Unterhalb der Phillip Springs, Chiles Valley, Napa Co., Californien, bedeckt und erfüllt Hydrogiobertit einen bröckeligen Schiefer. Die Sphärolithe besitzen außen weiße, innen graubraune Farbe, erscheinen häufig gebändert und enthalten nicht selten ein Schieferbröckchen oder geringe Mengen einer weißen, undurchsichtigen Substanz. D.<sup>24</sup> 2,152. Härte 3—4. Strich weiß. Zwei Proben ergaben nach Abzug des Unlöslichen und der Beimengungen 46,94 (45,80) MgO, 23,64 (28,00) CO<sub>2</sub> und 29,42 (26,20) H<sub>2</sub>O, welche Zahlen leidlich mit der Formel 2MgO·CO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O übereinstimmen. Bemerkenswert ist, daß SCACCHI den Hydrogiobertit in einem Eruptivgesteine entdeckte, während es sich im vorliegenden Falle um einen Quellabsatz handelt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 189—90. September. U. St. Geological Survey.) ETZOLD.

**W. F. Hillebrand und Fred. E. Wright**, *Ein neues Vorkommen von Plumbojarosit*. Die Analyse des wahrscheinlich von American Fork, Utah, stammenden Stückes ergab die gut mit denen des Vorkommens von COOKS Peak, Neumexiko übereinstimmenden, untenstehenden Zahlen. Die hexagonalen Plättchen geben ockerfarbenen Strich, zerbrechen leicht, sind stark doppelbrechend und optisch negativ.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CuO	CaO	Unl.	Summe
42,87	18,46	0,15	0,52	27,67	10,14	0,10	0,06	0,40	100,37

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 191—92. Sept. Washington.) ETZOLD.

**W. Wernadski**, *Bemerkungen über die Verbreitung chemischer Elemente in der Erdrinde. III.* (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 821; C. 1909. II. 1689.) Vf. hatte gemeinschaftlich mit **E. Rewutzkaja** u. **A. Twaltschrelidze** etwa 100 verschiedene Minerale spektroskopisch zu dem Zwecke untersucht, um die Verbreitung einiger seltener Elemente näher feststellen zu können. Es wurde u. a. gefunden: *Indium* in verschiedenen Zinkblenden, in Pyrrhotin, Franklinit, Rhodonit, Eisen-Zinnwaldit, Phlogopit, Manganotantalit, Samarskit, Hübnerit, Wolframit, Alunit. — *Thallium* in Zinkblenden, in gediegenem Wismut, Svalerit, Eisen-Zinnwaldit, Phlogopit. — *Rubidium* in Eisen-Zinnwaldit, Zinnwaldit, Muscovit, Biotit, Phlogopit, Lepidomelan. — *Caesium* in Zinnwaldit, Eisen-Zinnwaldit, Muscovit, Phlogopit. — *Gallium* in Zinnwaldit u. Phlogopit. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1910. 1129—48. 15/10. Moskau. Mineralog. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

**Kurd Endell**, *Der Säuregehalt des Moorwassers*. Wegen der Resultate kann auf Vfs. frühere Arbeit (S. 408) verwiesen werden. Zur Ermittlung des Gehaltes an freier Säure im Moorwasser empfiehlt sich Titration mit  $\frac{1}{100}$ -n. KOH, übereinstimmend zeigten sich dabei die Hochmoorwasserproben 0,008 normal HCl sauer. Im Paulsborner Moorwasser erwies sich die gesamte Acidität als CO<sub>2</sub>. 100 cem Moorwasser des roten und schwarzen Moores in der Rhön waren 0,007, 100 cem Moorwasser des Paulsborner Moores 0,0063 n.-HCl sauer. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 414—22. 1/10. Berlin.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**M. H. Palomaa**, *Zur vereinfachten Gewichtsanalyse. (1. Mitteilung.)* Die bei der üblichen Behandlung eines *Niederschlags* in Betracht kommenden Fehlerquellen werden diskutiert. Einige, wie Löslichkeit des Nd. in der Analysenflüssigkeit und

B. von Verb. und Adsorptionserscheinungen des Nd. mit Bestandteilen der Analysenflüssigkeit, sind wesentlich, und man hat ihrer Abhängigkeit von Zus., Konzentration und Temp. der Analysenflüssigkeit Rechnung zu tragen. Die übrigen Fehlerquellen (Löslichkeit des Nd. in der Waschflüssigkeit; chemische und Adsorptionsverb. mit Bestandteilen des gel. Glases; Adsorptionserscheinungen des Filtermaterials mit Analysenflüssigkeit und gel. Glas; Haften des Nd. an der Glasoberfläche; weitere Fehler, wie vermehrte Alkalität, koagulierte Kieselsäure etc., durch gel. Glas, welches abgegeben ist von Bechergläsern, Siedekolben, Aufbewahrungsgeläßen für destilliertes W. Spritzflasche, Reagensflaschen, Glasrichtern, Glasstäben etc.; Staub beim Filtrieren, Stehenlassen etc.) sind mehr oder minder zufälliger Natur und können die Resultate je nach ihrem einzelnen Betrag und dem Vorzeichen, mit dem sie sich summieren, beeinflussen. Vor allem macht sich in der Analyse natürlicher Wässer, wenn namentlich auf die in geringer Menge vorhandenen Bestandteile besonderes Gewicht gelegt wird, die Anhäufung dieser Fehler unliebsam geltend.

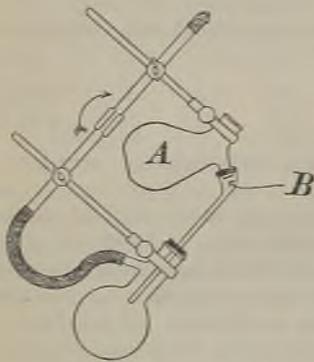


Fig. 34.

Um eine Unters. der Fehler erster Art zugänglicher zu machen, sucht Vf. die Fehler zweiter Art in folgender Weise zu reduzieren: Die analytischen Operationen, wie Ausfällen, Dekantieren, Filtrieren, Auswaschen, Erhitzen und Wägen, werden in einem einzigen Gefäß (Fig. 34, A) ausgeführt; der Fortgang des Auswaschens wird, wenn möglich, durch Best. der physikalischen Konstante der abfiltrierten Waschflüssigkeit verfolgt; die Reagenzien werden kurz vor dem Gebrauch bereitet. — Der Kolben A aus Jenaer Normalglas trägt ein Seitenrohr, an das bei B eine durchlöchernte, runde Platinscheibe dicht angeschmolzen ist, die als Filterboden dient und mittels einer kleinen Pipette mit ausgeschwemmten Asbest beschichtet wird. Nachdem die zu analysierende Substanz in den gewichtskonstanten

Kolben eingeführt u. die Fällung etc. in gewöhnlicher Weise bewerkstelligt ist, wird durch Neigen des Kolbens und Absaugen filtriert. Die in Fig. 34 abgebildete Apparatur erleichtert dies dadurch, daß Kolben und Auffanggefäß für das Filtrat an einem gemeinsamen, beweglichen Arm befestigt sind. (Annalen der Finnischen Akad. d. Wissensch. Serie A. 2. Nr. 5. 29 Seiten. Sep. vom Vf.) HÖHN.

**Karl Müller**, *Ein Verbrennungsröhrchen zur Benutzung bei der Analyse leicht flüchtiger Kohlenstoffverbindungen*. Das an Stelle des Schiffchens eingeführte 10 cm lange Verbrennungsröhrchen besteht aus schwer schmelzbarem Glas. Es ist auf der einen Seite mit einem 1 cm dicken Asbestpfropfen verschlossen und wird mit fein gepulvertem Kupferoxyd gefüllt. Auf der anderen Seite wird eine Kupferdrahtnetzkappe aufgeschoben. Der vordere Teil wird mit einem Kupferdrahttring umschlossen, um das Anschmelzen des Röhrchens an das Verbrennungsröhr zu verhüten. Die zur Verbrennung fl. Substanzen dienende Glasbalcapillare wird nach dem Füllen durch Eis oder Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt, dann wird die vorderste Spitze abgebrochen und das Ballröhrchen mittels einer Pinzette in das Kupferoxyd eingeführt. Man verschließt mit der Kappe und bringt das Röhrchen schnell in das Verbrennungsröhr. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 760—62. 15/10. Chem. Lab. FRESENIUS, Wiesbaden.) BLOCH.

**I. Amann**, *Ultramikroskopische Studien. Direkte Zählung der Bakterien im Wasser.* Ein Verf. unter Anwendung des Ultramikroskops. Vf. gibt in längerer Abhandlung eine genaue Versuchsanordnung nebst Beispielen. Gegenüber der Kulturmethode bieten sich in hygienischer Hinsicht folgende Vorteile: Neben Bakterien können gleichzeitig Spirillen, Flagellaten und Infusorien gezählt werden, die Unters. kann in einer Stde. ausgeführt werden. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 647—50. 15/10. [September.] Lausanne.) GRIMME.

**Linwood A. Brown**, *Die Bestimmung freier Säure in Wasserstoffsperoxyd-lösungen.* Es hat sich herausgestellt, daß das Verf. der U.S.-Pharmakopöe zur Best. freier Säure in Wasserstoffsperoxyd (der officinellen 3%ig. Lsg.) unzuverlässig ist, da die Zers. des Wasserstoffsperoxyds beim Erwärmen mit Alkalihydroxyd nur unvollkommen erfolgt, wenn dieses nicht in Platingefäßen ausgeführt wird. Vf. empfiehlt die direkte Titration der Wasserstoffsperoxydls. in der Kälte mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator als schnell ausführbar u. auch als genügend genau; dies Verf. hat auch den Vorzug, daß etwa dem  $H_2O_2$  als Schutzmittel zugesetztes Acetanilid dabei nicht angegriffen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 377—78. Sept. [25/7.] Lexington, Ky., Kentucky Agricultural Experiment Station.) HELLE.

**Ernst Murmann**, *Kurze Bemerkungen aus der Laboratoriumspraxis III.* (Fortsetzung von Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 145; C. 1909. II. 405.) Aus sd. Lsg. mit sd. Fällungsmittel niedergeschlagenes *Bariumsulfat* kann sofort filtriert werden, wenn man nach mäßigem Abkühlen noch einige cem A. zusetzt. Bei Ggw. größerer Mengen HCl erhält man praktisch vollständige Fällungen, wenn man A. zusetzt u. kalt filtriert. — *Kaliumperchloratniederschläge* lassen sich nach Zusatz einiger Tropfen trockenem Ä. sofort filtrieren. — Löst man oxalsäurehaltiges *Magnesiumammoniumphosphat* in Essigsäure und versucht, es als Oxalat zu bestimmen, so erhält man durch Mitfällung von Phosphorsäure zu hohe Werte. Kalium fällt bei der Magnesiumoxalatfällung auch in geringen Mengen mit aus; bei geringen Mengen läßt es sich aus dem geglühten und gewogenen Nd. auswaschen und in der Lsg. als Sulfat oder Perchlorat bestimmen. — Die Ausscheidung von *Magnesiumammoniumarseniat* wird durch Zusatz von etwas A. und Impfen mit einer Spur des Doppelsalzes beschleunigt. — *Natronkalk* ersetzt man vorteilhaft durch reinen *Kalk*; man löscht zu feuchtem Pulver, stampft dies fest, zerkleinert die Brocken und trocknet die Körner in einer Silber- oder Nickelschale über freier Flamme unter Abhaltung der Verbrennungsgase; das Prod. ist sehr porös u. absorbiert  $CO_2$  äußerst heftig. — Bei der *Dest. von Wasser* läßt sich das Überspritzen dadurch verhindern, daß man in den Helm eine Schicht zerstoßener, gesiebter, linsen- bis erbsengroßer Quarzkörner zwischen 2 verzinneten Kupferdrahtnetzen einfüllt. — *Glasstäbe* werden zum Umrühren vorteilhaft durch beiderseits zugeschmolzene Glasröhren ersetzt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 227—28. 15/9. Pilsen.) HÖHN.

**A. T. Davenport**, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Stickstoff durch die Pelouzesche Reaktion.* Die Anwendung des vom Vf. zur N-Best. in Nitraten (nach der Rk.  $6FeCl_2 + 2KNO_3 + 8HCl = 3Fe_2Cl_6 + 2KCl + 4H_2O + 2NO$ ) empfohlenen App. gestaltet sich folgendermaßen: Man füllt C und F (vgl. Fig. 35) mit 25—27%ig. NaOH, verdrängt durch abwechselndes Öffnen der Quetschhähne *h* u. *k* die Luft in *E* und *l* durch Lauge und saugt nach dem Öffnen der Hähne *c* mit schwachem Vakuum (durch *H*; *G* führt zur Druckluftleitung) die Lauge in die Büretten. Hierauf bringt man 50 cem der Nitratlsg. in das Gefäß *B* und erhitzt bei geöffnetem Quetschhahn *n*. Sobald das Kochen beginnt, entfernt man die

Flamme, schließt *n* und öffnet *m*, so daß Lauge in das Rohr *x* gesaugt wird. Dann

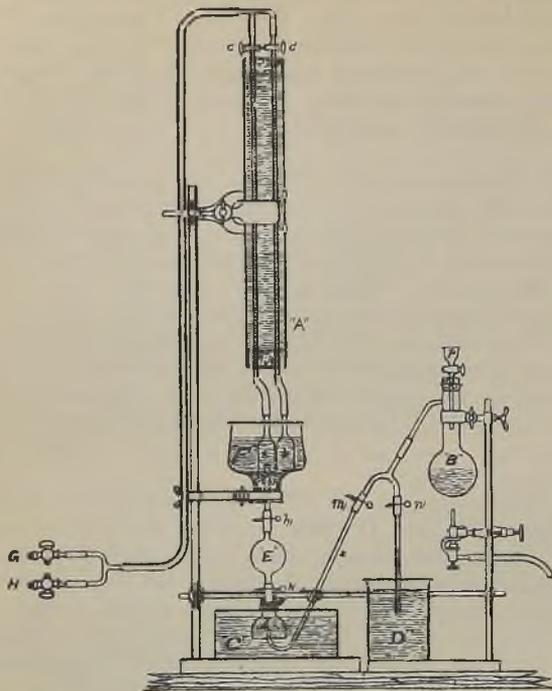


Fig. 35.

erhitzt man wieder, bis Überdruck eintritt, öffnet wieder *n* u. kocht alle Luft durch das in *D* enthaltene W. aus. Nun entfernt man die Flamme, schließt *n*, und läßt, sobald Unterdruck in *B* eintritt, 15 ccm konz. HCl durch den Tropftrichter *p* einfließen, erhitzt wieder und treibt nach dem Öffnen von *m* und *k* das entstehende NO nach *E* über. Dann stülpt man eine der Glasglocken *t* über den Auslaß von *E*, läßt das Gas nach Schließen von *k* in die Bürette steigen und liest nach 3 Minuten ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1237—41. Okt. Wilmington. Delaware. E. I. du Pont de Nemours Powder Co. Experimental Station.) PINNER.

**Fred. Klein**, *Probe auf Salpetersäure*. Das dazu nötige Reagens wird bereitet durch Hinzufügen einer Spur gepulverten Tellurs zu 2—3 ccm rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Verdünnen der rauchenden Lsg. mit 1—2 ccm 95%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; beim Erhitzen entfärbt sich die eosinrote Lsg., ebenso wenn man gelinde erwärmt nach Zusatz von ein wenig Nitrat oder etwas starker  $\text{HNO}_3$ . Verdünnte  $\text{HNO}_3$  (weniger als 40%ig.) muß neutralisiert und die Lsg. zur Trockne gebracht werden, ehe man die Probe anstellen kann. Eine Lsg. von 0,1 g Tellur in 10 ccm rauchender u. 10 ccm 95%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird entfärbt durch 0,66 g 66%ig.  $\text{HNO}_3$ ; nach Angabe des Vfs. läßt sich darauf sogar ein titrimetrisches Verf. zur Best. von  $\text{HNO}_3$  gründen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 389. September.) HELLE.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Über den Phosphatnachweis mit dem Molybdänreagens*. Vf. zeigt, daß in Übereinstimmung mit bisherigen Erfahrungen das Molybdänreagens zum ortsrichtigen Nachweise anorganischer Phosphate in tierischen und pflanzlichen Geweben ungeeignet ist. Die Ursachen hierfür können verschiedener Art sein; es wird dies durch Besprechung einiger Verss. näher erläutert und als weitere Erklärung auf die Vermutung von WÖHLER u. ENGELS (S. 1194), daß die Molybdänsäure im Reagens in kolloider Form enthalten sei, verwiesen. (Chem.-Ztg. 34. 1158. 1/11. Frankfurt a. M. Neurolog. Inst. Dir. L. EDINGER.) RÜHLE.

**C. Zenghelis**, *Eine empfindliche Reaktion auf Wasserstoff*. Der Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß die Okklusion von Wasserstoff durch Metalle nicht nur

beim Überleiten bei höherer Temp. stattfindet, sondern auch, wenn das Metall in eine Fl. eintaucht, durch welche Wasserstoff geleitet wird. Er gründet darauf eine Methode, H nachzuweisen, indem er eine leicht reduzierbare Fl. wählt, die bei der Reduktion einen Farbumschlag zeigt. Als Fl. dient molybdänsaures Na, dargestellt durch Lösen von Molybdäntrioxyd in verd. NaOH und Hinzufügen von HCl in geringem Überschuß. Das zu untersuchende Gas wird durch eine Waschflasche mit NaOH zur Entfernung von  $H_2SO_4$  und  $H_2S$  geleitet und nachher durch einige ccm der Molybdänlsg. Das Einleiten geschieht mittels einer Glasröhre, um welche dünnes, sorgfältig ausgeglühtes Platinblech oder noch besser Platindrahtnetz gewickelt ist. Palladium wirkt noch energischer als Platin. Beim Nachweis von Spuren von Wasserstoff benutzt der Vf. eine etwa 25 cm lange Röhre, deren eines Ende offen, und deren anderes mit einem Hahn versehen ist, über diesem ist eine kleine Erweiterung angeblasen, die ein linsengroßes Stück Palladium aufnehmen kann. Man bedient sich zu dem Zweck ausgeglühten Palladiumschwammes oder Palladiumfolie, die durch Elektrolyse einer 3%ig. Kaliumpalladiumchlorür-lsg. unter Anwendung von Platinelektroden hergestellt werden. Zu Beginn des Vers. leitet man durch die Röhre  $CO_2$ , schließt den Hahn und taucht die Röhre in W. Dann öffnet man den Hahn, läßt durch allmähliches Eintauchen der Röhre  $CO_2$  bis zum Anfang der Erweiterung entweichen, schließt den Hahn wieder und führt von unten das zu untersuchende Gas in die Röhre. Man erwärmt das Palladium von außen durch eine kleine Lampe auf etwa  $80-120^\circ$ . Nach dem Erkalten nimmt man das Palladium heraus und erwärmt mit einigen ccm ganz schwach saurer Molybdänlsg. 0,5 ccm H geben intensiv blaue Farbe, ein einziges Bläschen, welches weniger als 0,00001 g wiegt, ist leicht durch hellblaue Farbe zu erkennen. Andere Wasserstoffverb. gaben negative Resultate. Arsen- und Phosphorwasserstoff und Kohlenoxyd müssen vorher entfernt werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 729—32. 15/10. Chem. Lab. der Univ. Athen.)

BLOCH.

**Josef Jámboř**, *Eine einfache Methode, um bei der quantitativen Bestimmung der Alkalimetalle große Mengen Ammoniumsalze zu verdampfen.* Der Vf. gibt einige Verf. an, durch welche die krystallinische Hautbildung beim Eindampfen von Ammoniumsalzlsgg. vermieden wird. Das Einfachste ist, die Lsg. mit einem Platinspatel beständig umzurühren, bis sie zur Trockne verdampft ist. Oder aber man bedeckt die Platinschale, wenn die Haut sich gerade zu bilden anfängt, mit einem Uhrglase, dampft über freier Flamme zur Trockene ein und erhitzt, bis die Ammoniumsalze schmelzen. Nachher hebt man das Uhrglas ab, verjagt die Ammoniumsalze durch Erhitzen der Schale, spült die am Uhrglase sitzenden Teile mit h. W. in die Schale zurück und dampft wieder ein. Ein anderes Verf. verhindert das Verpuffen und Stoßen. Man verdampft die Lsg. auf dem Wasserbade, bis die Haut sich bildet, läßt abkühlen, versetzt mit dem halben Volumen konz.  $H_2SO_4$  und erhitzt weiter über freier Flamme. Die Ammoniumsalze krystallisieren aus der warmen, konz.  $H_2SO_4$  nicht aus und verflüchtigen sich mit der Schwefelsäure zusammen sehr schnell. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 733—34. 15/10. Anorgan.-chem. Inst. Techn. Hochschule Charlottenburg.)

BLOCH.

**O. M. Shedd**, *Volumetrische Bestimmung von Kalium nach der Kobaltinitritmethode.* Bei der Best. von Kalium in Düngesalzen nach DRUSHEL'S Kobaltinitritverf. muß eine bestimmte Konzentration der Kaliumsalzlsg. eingehalten werden, ehe man das ziemlich zersetzliche Nitritreagens hinzufügt, denn nur dann werden genaue Resultate erhalten. Sehr genaue Ergebnisse erzielt man, wenn man die Kaliumsalzlsg. (0,1 g KCl, 0,5 g Kainit resp. 1 g Mischsalz enthaltend) auf etwa 5 ccm eindunstet, dann schwach mit Essigsäure ansäuert und 15 ccm des frisch

dargestellten Nitriteagenses dazu gibt. Die Mischung wird sodann im Wasserbade (innerhalb  $\frac{3}{4}$ —1 Stde.) bis zum dicken Sirup eingedunstet, der beim Erkalten breig erstarrt; nach dem Filtrieren im Goochtiegel wird schließlich mit  $\text{KMnO}_4$  behandelt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 379—84. Sept. [30 6.] Lexington, Ky. Kentucky Agricultural Experiment Station.) HELLE.

**Geo. Kemmerer**, *Die elektrolytische Bestimmung von Zink in Erzen*. Aus etwa 0,5 g des Erzes scheidet man nach einer der gebräuchlichen Methoden das Zink als Schwefelzink ab, wäscht es mit h. W. und löst es auf dem Filter in wenig h. verd.  $\text{HCl}$ ; zur Lsg. gibt man 2 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dunstet ein, bis fast alle  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beseitigt ist. Die Zinksulfatlsg. tut man in ein Becherglas von Jenaer Glas, das etwa 150 cem faßt, und verd. darin die Lsg. auf ungefähr 100 cem, fügt 20—25 g  $\text{NaOH}$  hinzu u. elektrolysiert mit zylindrischer Nickeldrahtnetzkatode von ungefähr 160 qcm Oberfläche, die lose in das Becherglas hineinpaßt, sowie einer schraubenartigen Anode, die in der Minute ungefähr 600 Umdrehungen macht. Bei einem Strome von 6 Amp. u. 4,4 Volt ist die Elektrolyse in 15 Min. beendet, die Kathode wird dann entfernt, in ein Becherglas mit W. getaucht, dann mittels A. u. Ä., die über Natrium dest. worden sind, getrocknet, auf 70—100° erhitzt und nach dem Abkühlen sofort gewogen, da die Ndd. beim Aufbewahren an Gewicht zunehmen. Setzt man dem Elektrolyten nicht die vorgeschriebene, sondern eine geringere Menge  $\text{NaOH}$  zu, so fallen die Ergebnisse zu hoch aus. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 375—77. Sept. [30/7.] Socorro, N. M. New Mexico School of Mines.) HELLE.

**Jean A. Sanchez**, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Zinns in Gegenwart von Antimon*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß  $\text{SnCl}_2$  durch  $\text{FeCl}_3$  in h., stark salzsaure Lsg. gemäß der Gleichung:  $\text{SnCl}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$  quantitativ zu  $\text{SnCl}_4$  oxydiert wird, während  $\text{SbCl}_3$  unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Handelt es sich um eine Best. der beiden Elemente in Gemischen, in denen sich das Sn und Sb bereits in der höchsten Oxydationsstufe befinden, so unterwirft man das Gemisch von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$  zuerst der Einw. von Al, wobei gemäß der Gleichung:  $\text{SnCl}_4 + 2\text{SbCl}_5 + 4\text{Al} = \text{SnCl}_2 + 2\text{Sb} + 4\text{AlCl}_3$  das  $\text{SbCl}_5$  quantitativ als freies Sb gefällt und das  $\text{SnCl}_4$  zu  $\text{SnCl}_2$  reduziert wird, und titriert darauf das neben  $\text{AlCl}_3$  in Lsg. befindliche  $\text{SnCl}_2$  in der oben angegebenen Weise durch  $\text{FeCl}_3$ . — Man bereitet sich eine Lsg. von 1 g chemisch reinem, zuvor mit Ä. entfettetem Sn in 50 cem reiner  $\text{HCl}$  unter Benutzung eines Bunsenventils und verd. die Lsg. mit abgekochtem W. ad 100 cem. Ferner löst man 10 g reduziertes Fe oder 10,5 g Eisenfeile in Salzsäure, versetzt die Lsg. allmählich mit 5 g  $\text{KClO}_3$ , verjagt das überschüssige Chlor durch Kochen und füllt die Lsg. mit W. auf 1000 cem auf. 10 cem der  $\text{FeCl}_2$ -Lsg. müssen durch 10 cem der  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. beständig grünlichgelb gefärbt werden. — Man fällt in üblicher Weise das Sn und Sb als Sulfid aus, überführt die beiden Sulfide durch  $\text{HCl}$  und  $\text{KClO}_3$  in Chloride, unterwirft diese der Einw. von Al, titriert das als  $\text{SnCl}_2$  in der Lsg. befindliche Sn durch die obige  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. und bestimmt das auf dem Filter verbliebene Sb nach einer der bekannten Methoden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 890—94. 5/10.) DÜSTERBEHN.

**L. Rössler**, *Ein Beitrag zur Bestimmung des Goldes mittels Wasserstoffperoxyd*. Verss. über die Einw. von Goldchlorid auf Wasserstoffperoxyd haben ergeben, daß die Methode zur Goldbest. auch in saurer Lsg. zum Ziele führt, aber wegen des langsamen Reaktionsverlaufes praktisch bedeutungslos ist. Bei Ggw. von Lithiumcarbonat erfolgt die Abscheidung des Goldes augenblicklich und ist nach wenigen Stunden quantitativ. Noch rascher erfolgt die Ausfällung bei Ggw. von Kalium-

carbonat. Die letztere Methode wäre also zur Goldbest. sehr wohl verwendbar. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 739—40. 15/10.) BLOCH.

N. Schoorl, *Zur Untersuchung bleihaltiger Glasuren.* (Vgl. FUNK, Ztschr. f. anal. Ch. 49. 137; C. 1910. I. 1551.) Der Vf. veröffentlicht die Übersetzung der von dem Niederländischen Zentralen Gesundheitsamt publizierten Vorschrift für die Unters. von Kochgefäßen auf eine Abgabe von Blei. Nach dieser Vorschrift wird das Kochgefäß mit einer wss. Lsg. von 40 g wasserfreier Essigsäure und 10 g NaCl ausgekocht und in dieser Lsg. mit Kaliumchromat auf Blei geprüft. Die quantitative Best. erfolgt colorimetrisch. Das Verf. mit  $H_2S$  mußte aufgegeben werden, weil sich in Glasuren oft auch Kupfer befindet, welches beim Kochen mit Essigsäure ebenfalls in Lsg. geht. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 741—43. 15/10.) BLOCH.

Fred. Klein, *Unterscheidung hochprozentigen Äthylalkohols von Methylalkohol.* Man gibt zu wenigen cem des Alkohols, der, wenn er nicht in hochprozentigem Zustande vorliegt, vorher noch einmal destilliert worden ist, 1—2 Tropfen Selensäure und eine Spur einer Silberhalogenverb., am vorteilhaftesten AgBr; bei Ggw. von Äthylalkohol entsteht ein weißer, in W. l. amorpher Nd., andernfalls erhält man entweder keinen oder aber einen kryst. Nd., während die überstehende Fl. klar ist. Die Rk. läßt sich auch auf Ester anwenden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 389. September.) HELLE.

Fred. Klein, *Unterscheidung von Essigsäureanhydrid und Eisessig.* Man kocht die zu untersuchende Probe mit einem kleinen Krystall von Selendioxyd oder besser noch mit etwas Natriumselenit; bei Ggw. von Essigsäureanhydrid entsteht ein roter Nd. von amorphem Selen, während mit Eg. absolut klare Lsg. resultiert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 389. September.) HELLE.

Jäggi, *Die Methoden der Theobrominbestimmung im Theobrominnatriumsalicylat.* Auf Grund seiner Beobachtungen kommt Vf. zu folgendem Schluß: Die Methode von ANNELER lieferte die genauesten Zahlen, sie eignet sich aber nicht besonders für die pharmazeutische Praxis. Die 3 folgenden Methoden sind ziemlich gleichwertig, nach Ph. H. IV. ist ein exakteres Arbeiten nötig, als nach Ph. austriac. VIII. Nach der von SIEGFRIED benutzten Methode sind beide wichtigen Komponenten zu bestimmen. — Vf. hat auch verschiedene Handelsprodd. untersucht und teilt die Resultate mit. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 569—74. 10/9.) HEIDUSCHKA.

G. H. P. Lichthardt, *Identifizierungsprobe für Caramel.* Das vom Vf. zum Nachweis von Caramel in Würzen, alkohol. Fl. und Essigen empfohlene Reagens wird in folgender Weise bereitet: man löst 1 g Tannin in etwa 30 cem Wasser, gibt 0,75 g  $H_2SO_4$  (D. 1,84) hinzu u. ergänzt mit W. auf 50 g; nach 24-stündigem Stehen wird filtriert. Um Vanilleauszug zu prüfen, gibt man 5 cem des Reagens zu 5 cem des Auszuges, erwärmt die Mischung gelinde, bis der zunächst entstehende Nd. sich wieder gel. hat, und läßt dann 12 Std. lang stehen; ist Caramel vorhanden, so bildet sich je nach dessen Menge ein mehr oder weniger hell- oder dunkelbrauner Nd. Reiner Vanilleauszug gibt mit dem Reagens nur einen sehr geringen Nd. mit anderen Eigenschaften. Will man Whiskey, Brandy oder andere alkohol. Fl. prüfen, so muß man erst den größeren Teil des A. abdunsten, W. zugeben und kann dann die Fl. wie beschrieben prüfen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 389. September. Sacramento City Board of Health.) HELLE.

F. E. Nottbohm und J. Angerhausen, *Nachprüfung der „Neusal“ Methode von Dr. Wendler“ zur Fettbestimmung in Milch.* Das Pulvergemisch „Neusal“ besteht

aus einem mit einem blauen Farbstoffe versetzten Gemenge von *salicylsauren* und *citronensauren Salzen*: es werden 250 g davon in 600 cem W. gel., 250 cem des „Neusalalkohol“ hinzugefügt und mit W. auf 2 l aufgefüllt. Diese Lsg. hat eine D. von etwa 1,0400 und ist gebrauchsfertig. Die genannten Reagenzien sind zu beziehen von der Firma Dr. N. GERBER & Co. m. b. H. Leipzig. Die Best. kann in den zur GERBERSchen Acidbutyrometrie benutzten Butyrometern oder in eigens dafür konstruierten Butyrometern geschehen; den Vf. standen nur erstere zur Verfügung. Man füllt in diese Butyrometer 12 cem der Neusalalg. und darauf 9,7 cem Milch; nach mehrmaligem Schütteln der mit Gummistopfen verschlossenen Butyrometer werden sie 3 Min. in ein auf 50° angewärmtes Wasserbad gestellt, nochmals geschüttelt und 3 Min. auf 50° erwärmt und dann 3 Min. zentrifugiert (1000 Umdrehungen in der Minute). Das Ablesen erfolgt nach kurzem Erwärmen auf 45°. Die Ergebnisse wurden mit den nach GERBERS Acidbutyrometrie und nach RÖSE-GOTTLIEB erhaltenen verglichen. Geprüft wurde das Verf. mit Frischmilch, Rahm, Magermilch, erwärmter, sterilisierter, gekochter und konservierter Milch, mit Milch von verschiedenem Säuregrade und Buttermilch. Das Verf. führte in allen Fällen, mit Ausnahme gekochter Milch und Magermilch mit weniger als 0,2% Fett zu günstigen Ergebnissen. Bei gekochter Milch ist das Neusal nicht imstande, das Albumin wieder in Lsg. zu bringen (Pfropfenbildung). Bei Magermilch mit weniger als 0,2% Fett zerriß die Fettschicht, infolge der Adhäsion zwischen Glas u. Fett; durch Verwendung von Butyrometern mit engerem Lumen dürfte dies vermieden werden können. Auch bei Konservierung mit größeren Mengen Formalins erfolgt leicht völlige Lsg. der Eiweißstoffe. Im Durchschnitt von 31 Bestst. lag der mittels Neusal festgestellte Fettgehalt um 0,045% höher als der nach RÖSE-GOTTLIEB erhaltene Fettgehalt. (Vgl. WENDLER, S. 1410 und BEGER S. 1249.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 495—98. 15/10. [21/7.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

RÜHLE.

**R. Marcille**, *Analytische Bemerkungen über die Untersuchung der Öle*. Vf. gibt bei der Best. der Jodzahl der Methode von WIJS den Vorzug vor der HÜBLschen und teilt sodann die von ihm befolgte Arbeitsweise bei der Best. der WIJSSchen Jodzahl mit. Ferner gibt Vf. seine Erfahrungen über die Trennung der fl. Fettsäuren und die Anwendung des Thermoleometers von TORTELLI bekannt. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications 3. 417—23. Oktober. Tunis.)

DÜSTERBEHN.

**L. Surre**, *Nachweis von Urotropin und Formaldehyd im Wein*. (Vgl. ROUILLARD und GOUJON, Ann. des Falsifications 3. 14; C. 1910. I. 1629.) Zum Nachweis von Hexamethylentetramin und Formaldehyd benutzt der Vf. Kodein. Es entsteht mit konzentrierter Schwefelsäure oder noch besser mit wenig verd. Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung. Acetaldehyd und Furfural geben die Blaufärbung nicht. Der Nachweis im Wein wird wie folgt geführt: 100 cem Wein werden mit 6 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  destilliert. Das Destillat wird mit etwas wasserfreier Magnesia versetzt. Man destilliert die alkalische Fl., sammelt etwa 10 cem des Destillats in einem Kolben, der mit 1 cem reinen Ammoniaks beschickt ist, gießt das Destillat in eine Krystallisierschale u. läßt bis zum nächsten Tag verdunsten in Gegenwart von konz.  $H_2SO_4$ . Man spült die Schale dann mit etwas W. aus u. fügt zu dem Spülwasser 2 Tropfen reinen Ammoniaks hinzu, verdampft auf dem Wasserbade, läßt erkalten und fügt etwas Kodein und reine Schwefelsäure (85 cem  $H_2SO_4$  u. 15 cem  $H_2O$ ) hinzu. Nach einigen Sekunden entsteht eine Blaufärbung, wenn der Wein mit Urotropin entschweifelt worden war. Acetaldehyd entweicht vollständig mit  $NH_3$  zusammen beim Verdunsten desselben. In einem Liter können

auf diese Weise noch 2—3 mg Formaldehyd oder Urotropin nachgewiesen werden. Man muß zu dem Vers. absolut reine, Eisenoxyd freie Schwefelsäure anwenden, weil Kodein mit eisenoxydhaltiger S. schon selbst eine unbeständige Blaufärbung erzeugt. (Ann. des Falsifications 3. 292—93. Juli. Lab. agrégé de Toulouse.) BLOCH.

U. Gayon, *Bemerkung über die Analyse von abgerösteten Weißweinen.* (Vgl. nachstehendes Ref.) Vf. erörtert an einer Reihe von Beispielen die Regel von BLAREZ, und er zeigt, daß bei Verwendung von rechtsdrehenden Weinen der Gutachter leicht zu falschen Schlüssen gelangen kann, wenn er nicht über den Ursprung, die Natur und die Zus. der verwendeten Materialien orientiert ist. (Ann. des Falsifications 3. 342—43. August.) HEIDUSCHKA.

Filaudeau, *Bemerkung über die Analyse von abgerösteten Weißweinen.* Im Anschluß an die Ausführungen GAYONS (vgl. vorst. Ref.) teilt Vf. mit, daß rechtsdrehende Weißweine sehr selten vorkommen, von 214 Weinen waren nur 7 rechtsdrehend. Es wird daher selten der Fall eintreten, daß ein richtig hergestellter Verschnitt nicht der Regel von BLAREZ entspricht. (Ann. des Falsifications 3. 343—44. August.) HEIDUSCHKA.

J. Laborde, *Die Analyse der gesüßten Weißweine.* (Vgl. BLAREZ und GAYON, S. 902.) Nach dem Gesetz vom 1. August 1905 dürfen in Frankreich trockene Weißweine nur durch Süßweine, welche geschwefelte Weine mit 5% Alkoholgehalt, aber keine Gemische von trockenen Weinen mit unvergorenem Most sein dürfen, versüßt werden. Zur Charakterisierung der auf erlaubte Weise gesüßten Weine dient nach BLAREZ das Verhältnis  $P/\alpha$ , welches bei normalen Weinen stets negativ ausfällt, bei geschwefelten Süßweinen nach GAYON bis —4 ansteigen kann und bei Weinen, in denen die Glucose stark vorherrscht, oder die andere rechtsdrehende Substanzen enthalten, das Vorzeichen + erhält. Vf. legt dar, daß dieses Verhältnis  $P/\alpha$  bei Süßweinen, welche aus Trauben gewonnen werden, die der Edelfäule durch Botrytis cinerea unterworfen waren, zu Trugschlüssen führen kann. Diese Weine enthalten nämlich Dextran und ein Cellulodextrin, welches letzteres durch Jod weder blau, noch rotbraun gefärbt wird, FEHLINGSche Lsg. erst nach der Hydrolyse reduziert, vor und nach der Hydrolyse nahezu gleich stark nach rechts dreht, in Form eines käsigen Nd. koaguliert und durch Trocknen bei 100° teilweise in W. unl. wird. (Ann. des Falsifications 3. 426—30. Okt. Bordeaux.) DÜSTERBEHN.

Wm. Hass und Franz Hoernstein, *Beiträge zur Beurteilung der Gewürze.* Es werden verschiedene Vorschläge zur Abänderung früherer Beschlüsse der „Freien Vereinigung“ zu den „Vereinbarungen“, Abschnitt Gewürze, formuliert u. eingehend begründet; sie betreffen insbesondere die Bezeichnung (Kennzeichnung) der Gewürze, zulässige Arten ihrer Herrichtung zum Gebrauche und die Höchstgrenzen für den Rohfasergehalt des Pfeffers u. des Aschen- u. Sandgehaltes für Zimt. Erstere soll bei gemahlenem weißen Pfeffer 6,5%, bei gemahlenem schwarzen Pfeffer 16% nicht übersteigen. Der Vorschlag von GRAFF (Ztschr. f. öffentl. Ch. 14. 425; C. 1909. I. 223), die Qualitätsbezeichnungen „prima“, „secunda“ und „tertia“ für Pfeffersorten mit bestimmten Gehalten an Rohfaser zu verwenden, ist völlig ungeeignet, da dann der schöne, schwere Tellicherypfeffer mit einem Rohfasergehalte von 15,33% als Secundaware anzusprechen wäre; außerdem sollen diese Bezeichnungen nach den Vff. nur zur Kennzeichnung von Gewürzen bestimmter Herkunft dienen und nicht als Hinweise auf Qualitätsunterschiede verwendet werden. Für den Aschengehalt von Zimt ist die Höchstgrenze auf 6% zu erhöhen, während die Grenze für den Sandgehalt genügt. Seychellenzimt (vgl.

BEYTHIEN und HEPP, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **19**. 363; C. **1910**. I. 1802) ist, wenn er überhaupt zu Gewürzzwecken brauchbar zu erachten ist, als solcher zu verkaufen, und seine Beimengung zu anderem Zimt zu kennzeichnen. Dasselbe gilt für Japancassia. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **20**. 506 bis 510. 15/10. [27/7.] Ludwigshafen. Kreisvers.-Stat. Speyer. Zweigstelle.) RÜHLE.

**Fred. Klein**, *Unterscheidung verschiedener Alkaloide, besonders des Cantharidins*. Man löst das isolierte Alkaloid in konz. (94—95%iger)  $H_2SO_4$ , fügt eine Spur Natriumselenit,  $Na_2SeO_3$ , hinzu und erhitzt: Cantharidin gibt dabei eine sehr charakteristische Purpurfärbung, die beim Erhitzen dunkler wird, ebenso geben Veratrin und Chinin Purpurfärbung, die in der Kälte nicht so ausgeprägt ist. Digitalin, Strychnin, Brucin, Aconitin und Atropin geben Braunfärbung, Morphin u. Kodein geben beim Erwärmen einen schwarzen Nd., während Kaffein und Spartein keine Färbung geben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 389. September.) HELLE.

**Fred. Klein**, *Probe zum Nachweis geringer Mengen von Benzin in Terpentinöl*. Man gibt zu 1—2 ccm des zu untersuchenden Öles 3—4 ccm einer 10%-igen  $CuSO_4$ -Lsg. Mit reinem Terpentinöl bildet sich eine trübe Mischung; gibt man zu dieser einen kleinen Krystall von Jodkalium, so färbt sich die Mischung purpurrot, beim Schütteln verblaßt die Färbung allmählich und geht dann in eine grüne über. Bei Ggw. von Bzn. bleibt die Mischung klar, und auf Zusatz von KJ entsteht eine purpurne Färbung, die beim Schütteln in kurzer Zeit in eine gelblichbraune übergeht. Ist Harz, das am Geruch zu erkennen ist, neben Bzn. vorhanden, so nimmt die Mischung bräunliche Färbung an. Je nach der Menge des vorhandenen Benzins ist die Mischung mehr oder weniger klar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 389. September.) HELLE.

**Fred. Klein**, *Nachweis von Kopal und Bernstein*. Ein wenig der fein pulverten Probe wird zu etwa 4 ccm Äthylacetat hinzugefügt, die (höchstens) 0,5 g Kobaltnitrat gelöst enthalten, dann gibt man nacheinander 2 ccm Acetanhydrid, sowie 1—2 ccm Chlf. hinzu und erhitzt. Kopal löst sich, während Bernstein ungel. bleibt. Mischt man die Lsgg. mit starkem Methylalkohol, so entsteht, wenn Kopal vorliegt, eine seidenartige Trübung und es schlägt sich Harz nieder, während anderenfalls die Mischung klar bleibt. Kleine Mengen von Kopal lassen sich neben Bernstein an der Opalescenz erkennen, die auftritt, wenn man der methylalkohol. Lsg. W. zusetzt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 389. September.) HELLE.

**W. J. Britland** und **H. E. Potts**, *Die Verwendung von Pyridin bei der Kautschukanalyse*. Vf. berichten über Verss. zur Prüfung der von WEBER (Chemistry of India Rubber **1906**. 243) angegebenen Methode zur Best. bituminöser Substanzen durch Extraktion mit Pyridin. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß sich Pyridin wohl für den qualitativen Nachweis, aber nicht für die quantitative Best. von Bitumen verwerten lasse. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 1142—43. 15/10.) ALEXANDER.

## Technische Chemie.

**W. C. Ebaugh**, *Die Neutralisation und Filtration von Schmelzhüttenrauch*. Vf. berichtet über einige Fortschritte, die auf dem Gebiete der Befreiung des Schmelzhüttenrauches von sauren Abgasen u. festen Bestandteilen in letzter Zeit gemacht worden sind. Wenn auch zurzeit noch die Beseitigung des Schwefeldioxyds einen Verlust bedeutet, so hofft Vf. doch, daß es gelingen wird, dieses Abgas künftig

nutzbringend zu verwerten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 372—73. September. [1/8.] Salt Lake City. Univ. of Utah.) HELLE.

**A. F. Greaves-Walker**, *Auswitterung an Backsteinmauerwerk*. An Backsteinen zeigen sich häufig Ausscheidungen, die gewöhnlich weiß, manchmal aber auch gelb oder grün sind; diese Ausscheidungen rühren von Salzen her, die nach der Häufigkeit ihres Vorkommens folgende sind:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Zu diesen gesellen sich noch in den Gebieten an der Meeresküste Chloride. Oft finden sich alle diese Salze in einem Ton, besonders wenn er der Einw. sich zersetzender pyritischer Mineralien ausgesetzt ist. Sonst aber gelangen die Salze in die Backsteine besonders auf folgenden vier Wegen: 1. Dadurch, daß der Ton oder die sonst gebrauchten Materialien lösliche Salze enthalten; 2. dadurch, daß das zum Formen des Tones verwendete W. lösliche Salze enthält; 3. dadurch, daß sich in den Brennöfen durch Oxydation von Mineralien im Ton oder durch Einw. von schwefligsauren Ofengasen auf den Ton lösliche Salze bilden; u. endlich 4. dadurch, daß lösliche Salze in die Backsteine erst nach dem Brennen, hauptsächlich durch den verwendeten Mörtel, eingeführt werden. Man kann dem Auftreten dieser Auswitterungen entgegenarbeiten dadurch, daß man die Salze nach Möglichkeit aus dem Tone auslaugt; Tone, die pyritische Mineralien enthalten, läßt man längere Zeit in Haufen unter der Einw. von Feuchtigkeit (Regen, Schnee) stehen, damit sich die löslichen Salze erst bilden. Außer durch Auslaugen lassen sich Sulfate auch durch Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{BaCO}_3$  unschädlich machen, das gebildete  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaCl}$  ist so leicht l., daß es alsbald durch Regen fortgewaschen wird. Das zum Anmachen des Tones benutzte W. ist zweckentsprechend vorher zu reinigen, und schließlich sind die Backsteine in wirksamen Trockeneinrichtungen schnell zu trocknen. Ein allerdings nur vorübergehend wirksames Mittel ist, wenn die Steine nicht glasiert werden, das einseitige Anstreichen der ungebrannten Backsteine mit schwerem Teeröl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 373—75. September. [3/8.] Utah, Salt Lake City.) HELLE.

**Holm Holmsen** und **H. N. Rees**, *Vakuunkonzentration in Sulitelma*. Der Vf. berichtet über das ELMORESche Verf., welches in Sulitelma in Norwegen angewendet wird, um *Kupferpyrit* haltende Abgänge auf Kupfer zu verarbeiten. Das Erz besteht aus kupferhaltigen Eisenpyriten, die in einen Gang von Talkschiefern eingesprengt sind. Es wird durch Hand geschieden in Schwefelerz, welches an Schwefelsäurefabriken verkauft wird, Kupfererz, das auf den Gruben verschmolzen wird, konzentriertes Erz, das zu der Anlage der Konzentration durch W. geschickt wird, u. Abgänge. Der Verlust an *Kupfer* in der Konzentrationsanlage war früher stets sehr groß. Seit Einführung des Vakuumschwemmverfahrens ist diesem Übelstand gesteuert worden. (Metallurgie 7. 563—65.) BLOCH.

**W. Kiby**, *Gewinnung von Spiritus aus Ablaugen der Sulfitcellulosefabrikation*. (Vgl. SCHWALBE, S. 1101.) Vf. konnte aus 10 cbm *Sulfitcelluloseablauge* 60 l 100<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. *Spiritus* gewinnen. Die Lauge wurde mit Kalk bis zu einem 0,064%  $\text{SO}_2$  entsprechenden Säuregrad neutralisiert; die kleine Säuremenge wurde belassen, weil die Hefe in schwach s. Fl. besser gedeiht. — Die wirtschaftlichen Aussichten des Verf. in Schweden werden eingehend erörtert. In Deutschland ist eine Fabrikation von Sulfitspiritus als ausgeschlossen zu betrachten, solange das derzeitige Spiritussteuergesetz in Kraft steht, und solange nicht festgestellt ist, daß nach der Verarbeitung auf Spiritus die Ablaugen anstandslos den Vorflutern zugeführt werden können. (Chem.-Ztg. 34. 1077—78. 11/10. 1091—93. 13/10.) HÖHN.

**A. Skita**, *Über die moderne Wäscherei, besonders in deutschen Krankenhäusern.* Nach kurzer Erläuterung von *Wasserenthärtung*, Darst. und Wirkungsweise der *Seifen* zeigt Vf., daß das bei weitem rationellste Waschverf. das mit weichem W., Kernseife und Soda ist, und daß selbst bei hartem W. eine Enthärtung nach dem Kalk-Soda- oder Permutitverf. der gewöhnlichen Anwendung von Waschpulvern noch bedeutend vorzuziehen ist. In größeren Betrieben erreichen die so erzielten Ersparnisse eine beträchtliche Höhe. (Ztschr. f. Krankenanstalten 1910. 22 S. Sep. vom Vf. Karlsruhe. Techn. Hochschule.) HÖHN.

**Franz Erban**, *Bedeutung und Anwendung niedriger Temperaturen in der Textilindustrie.* Ausführungen über Anwendung der Kälte bei Gewinnung und mechanischer Verarbeitung der Faser, Vorbereitungs- und Reinigungsprozessen, besonders Mercerisierung, Färberei u. Druckerei, Abwasserreinigung; schließlich werden die einschlägigen theoretischen und wissenschaftlichen Unterss. kurz besprochen. (Chem.-Ztg. 34. 1106—8. 18/10. Wien.) HÖHN.

**Maurice John Burgess und Richard Vernon Wheeler**, *Die flüchtigen Bestandteile der Kohle.* Bei der *trockenen Dest. von Kohle*, gleichgültig ob es sich um bituminöse oder semibituminöse oder um Anthracit handelt, beobachtet man zwischen 700 und 800° einen wohl definierten Zersetzungspunkt, der durch eine deutliche Zunahme der Wasserstoffentw. charakterisiert ist. Diese nimmt bei bituminösen Kohlen oberhalb 900° wieder ab, dauert aber bei Anthracit bis über 1100°. Die Entw. von KW-stoffen der Paraffinreihe hört oberhalb 700° auf, während Äthan, Propan, Butan und höhere Glieder der Reihe einen erheblichen Anteil des unterhalb 450° entw. Gases bilden. Hieraus kann geschlossen werden, daß jede Kohle, unabhängig vom Alter, eine Substanz enthält, die oberhalb 700° hauptsächlich *Wasserstoff* als gasförmiges Zers.-Prod. liefert; dieselbe dürfte bei niederen Temp. die Paraffine liefern. Denn diese Paraffine sind wohl als die Quelle des H anzusehen, da Äthylene nicht in genügender Menge entstehen u. bis 800° bei der Zers. mehr CH<sub>4</sub> als H liefern; Methan ist bei diesen Temp. noch beständig und liefert eine graue glänzende Kohle bei der Zers., während bei diesen Verss. Spuren derartiger Kohle erst bei 1050° erhalten wurden. So wird es auch sehr wahrscheinlich, daß diese Paraffine Ursache der Rauchentw. sind. Die Verss. wurden in der Weise angestellt, daß die gepulverte Kohle in einem Schiffchen in eine Platinretorte gebracht wurde, die nach Entfernung der Luft in einen vorgeheizten elektrischen Ofen eingeführt wurde; hat der Druck in der Retorte den äußeren Druck erreicht, so wird durch einen Hahn die Verb. mit dem Gasometer hergestellt. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1917—35. Okt. Altofts.) FRANZ.

**F. Schreiber**, *Über Koksofensteinzerstörungen und deren Ursachen.* Zusammenfassende Darst. (Stahl u. Eisen 30. 1839—44. 28/10. Waldenburg in Schlesien.) GROSCHUFF.

**Max Mayer**, *Über die Beurteilung der Leuchtgase nach ihrem Heizwert.* Ausführliche Unterss. führen den Vf. zu dem Schluß, daß der von ST. CLAIRE DEVILLE im Jahre 1903 aufgestellte Satz, wonach die Leuchtkraft der Gase nach ihrem Heizwert zu beurteilen sei, im strengen Sinne des Wortes nicht richtig ist, für Gasgemische innerhalb gewisser Grenzen aber eine brauchbare Regel bedeutet. Besonders ist sie in vorliegender Arbeit auch für Niederdruckbrenner (stehendes Licht) unter Verwendung des jetzt üblichen Leuchtgases bestätigt worden. Solange Gase von verschiedenem Heizwert und verschiedener Zus. benutzt werden, sind Schwankungen bei der Beurteilung der Leuchtkraft derselben Brenner und Glühkörper innerhalb von 10—15%, unvermeidlich. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 933)

bis 938. 8/10. [21/6.\*] 992. 22/10. Berlin. Auergesellschaft. Aus den Verhandlungen der 51. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in Königsberg i. Pr.)  
LEIMBACH.

**Fr. Meurer**, *Untersuchung von Gaskochapparaten*. Bei der Unters. von Gaskochapp. auf ihre Wirksamkeit benutzt man gleiches Gas, gleiches Wasserquantum, gleiche Topfgrößen, man benachteiligt damit aber vielfach den App. mit breitem Brenner, weil für ihn zur völligen Ausnutzung seiner Heizkraft ein Topf mit breitem Boden benutzt werden muß. Auch sollte man nicht das Eintreten des Siedens feststellen, weil das ungenau wird, sondern die Erreichung einer gewissen Temp., etwa 95°, als Norm nehmen. Im allgemeinen differieren die Gaskochbrenner erfahrener Firmen verhältnismäßig wenig in ihrem Wirkungsgrad. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 946—47. 8/10. Cossebaude-Dresden.)  
LEIMBACH.

**Taffanel**, *Versuche der Versuchsstation zu Liévin zum Studium Alkalisalze enthaltender Sprengstoffe*. Ein Zusatz von Kalisalpeter (5%) macht Ammoniumsalpetersprengstoffe sicherer gegen schlagende Wetter. Diese Erhöhung der Sicherheit ließ sich unter den verschiedensten Bedingungen feststellen, bei der Entzündung von frei aufgehängten Patronen wie in großen und kleinen Mörsern, bei Sprengstoffen mit hoher und niedriger Entzündungstemp., ferner bei verschiedenen Mischungen von Nitrotoluol, Nitroglycerin und Nitronaphthalin mit Ammoniumnitrat. Besonders deutlich kam die Erhöhung der Sicherheit beim Kohlengrisounit FAVIER zum Ausdruck. Sprengkraft oder Detonationsfähigkeit scheinen durch den Austausch von 5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gegen  $\text{KNO}_3$  nicht wesentlich verändert zu werden. — Die Verss. in Ggw. von Kohlenstaub ergaben widersprechende Resultate; in mehreren Fällen hatte Beimischung von Kalisalpeter Herabsetzung der Sicherheit zur Folge. Der Mechanismus der Entflammung ist bei Schlagwettern und Kohlenstaub anscheinend verschieden. — Die ausführlich beschriebenen Verss. sind durch zahlreiche Photographien von Explosionsflammen erläutert. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 305—7. 15/8. 333—37. 1/9. 348—52. 15/9. 372—76. 1/10. 392—95. 15/10. Liévin. Versuchsstation.)  
HÖHN.

**L. Lheure**, *Über die Haltbarkeit der B-Pulver*. Die B-Pulver zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich unter Abspaltung nitroser Prodd.; mit zunehmender Temp. wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr schnell. Die Stabilität läßt sich durch geeignete Darst. und Zumischungen erhöhen. — Die Vf. prüften die Stabilität unter verschiedenen äußeren Bedingungen; es wurde das Verhalten der B-Pulver bei der Aufbewahrung in zugeschmolzenen Röhren unter Einfluß verschiedener Gase, wie Luft, Stickstoff, Kohlensäure, studiert, wobei das eine Mal die Zersetzungsgase im Rohr verblieben, das andere Mal von absorbierenden Stoffen (Flockseide oder Diphenylharnstoff, die nach VIELLE nitrose Gase leicht absorbieren) aufgenommen wurden. — Die Verss. ergaben, daß die Haltbarkeit der B-Pulver bei 110° und 75° erheblich größer ist bei Lagerung in geschlossenen Röhren und unter gleichzeitiger Absorption der nitrosen Gase, gleichgültig, in welcher Atmosphäre sich die Pulver befinden. Die in zugeschmolzenen Röhren auf 75° erwärmten Pulver behalten ihre chemische Beständigkeit (gemessen durch die 110°-Probe) und ihre ballistischen Eigenschaften dreimal länger bei als die in offenen Röhren erwärmten. Eine langsame Zers. findet gleichwohl andauernd statt, erkennbar am Rückgang des N-Gehaltes und Gewichtes und an der zunehmenden Dunkelfärbung der miteingeschlossenen Flockseide. Der Druck in der Röhre erreicht bei 75° höchstens 1 kg; bei 110° nimmt er rasch zu, bis schließlich die Röhre springt. — Eine Verbesserung der Haltbarkeit bei 75° trat nicht ein, wenn an Stelle der ganz

offenen Röhren solche verwendet wurden, welche nur unvollständig geschlossen waren und ein Absorptionsmittel für die nitrosen Gase enthielten.

Die Hauptursache der besseren Haltbarkeit der Pulver in zugeschmolzenen Röhren ist anscheinend darin zu suchen, daß das für die Haltbarkeit günstige Lösungsmittel im Pulver festgehalten wird. Erhitzung der Pulver unter Druck und unter ständiger Beseitigung der Lösungsmitteldämpfe (durch einen stark abgekühlten seitlichen Ansatz des Rohres) verringert die Haltbarkeit der Pulver ebenso rasch wie die Erhitzung bei Atmosphärendruck. Ebenso wird die Zers. unter B. nitrosen Gase nicht verhindert, wenn die Pulver unter gewöhnlichem Druck in einer mit den Dämpfen des Lösungsmittels gesättigten Atmosphäre erhitzt werden. — Die Zers. der gemahlenden *Nitrocellulose* beim Erwärmen hält Vf. für eine einfache Dissoziationserscheinung. Bei der durch Druck verdichteten Schießwolle kompliziert sich die Dissoziation durch sek. Rkk. im Innern der M., indem die am Entweichen gehinderten nitrosen Gase die Zers. beschleunigen; bei gelatinisierten Pulvern wirkt die durch Entweichen des Lösungsmittels bedingte Schrumpfung schädlich auf die Stabilität. (*Mém. Poudr. Salp.* 15. 1—34; *Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* 5. 345—48. 15/9. 369—72. 1/10. 389—92. 15/10.) HÖHN.

R. O. Herzog und Georg Rosenberg, *Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Gerbung. II.* (Forts. von HERZOG u. ADLER, *Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide* 2. Supplementheft II. 3; C. 1908. I. 1433.) Vf. teilen Verss. über die Adsorption gel. Stoffe (Natriumpikrat,  $\text{AgNO}_3$ , Krystallviolett, Patentblau, Neufuchsin, Phenol) an chromierten und nicht chromierten *Hautpulvern*, sowie an der sogen. „gewachsenen Tonerde“ (vgl. WISLICENUS, *Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide* 2. Supplementheft II. 11; C. 1908. I. 1580) mit. Die Aufnahme von  $\text{AgNO}_3$  und den Farbstoffen durch Hautpulver gleicht völlig den typischen Adsorptionsprozessen. Die Aufnahme von Natriumpikrat gestaltet sich quantitativ besonders einfach, da der Exponent der Adsorptionsgleichung gleich 1 wird. *Phenol* zeigt dagegen kompliziertere Verhältnisse [bei Hautpulver ist die Aufnahme (8—25% bei 0,1 bis 0,5-n. Lsg.) in weniger als 2 Stdn. beendet; gewachsene Tonerde nimmt keine merkbaren Mengen auf]. — Ein Unterschied in dem Verhalten von chromiertem und nicht chromiertem Hautpulver wurde nicht beobachtet. (*Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide* 7. 222—27. Okt. [30/8.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

## Patente.

Kl. 8n. Nr. 228 694 vom 20/6. 1908. [17/11. 1910].

Moritz Freiburger, Budapest, *Verfahren zum Weiß-, bezw. Buntätzen mit oxydierbaren Farbstoffen, insbesondere Indigo, gefärbter Ware mittels Stickstoffsauerstoffverbindungen.* Auf das zu ätzende Gewebe werden Druckfarben aufgetragen, die im wesentlichen Salze von Stickstoffsauerstoffverb., welche die Metalldruckwalzen nicht angreifen können, enthalten. Durch eine nachfolgende saure Passage wird die Ätzwirkg. herbeigeführt. Hierbei ist es wichtig, daß die Konzentration und Temp. des Säurebades derart gewählt wird, daß die Dauer der Passage möglichst kurz bemessen werden kann, wodurch bei Erzielung einer vollständigen Ätzung eine Schwächung der Faser vermieden wird. Als Ätzmittel sind verwendbar die Salze u. Doppelsalze der Salpetersäure u. salpetrigen S. und die Gemische von Nitraten u. Nitriten, wie sie durch Einw. von Untersalpetersäure auf Alkalien

entstehen. Durch Zusatz eines Reduktionsmittels kann auf derselben Stelle des Gewebes hintereinander eine Reduktions- u. eine Oxydationswrkg. ausgeübt werden.

**Kl. 10b. Nr. 228721** vom 26/11. 1908. [17/11. 1910].

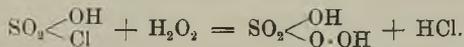
**Wilhelm Haage**, Walsum a. Rh., *Verfahren zur Erhöhung der Wetterbeständigkeit von mit Sulfitzellstoffablauge als Bindemittel hergestellten Körpern*. Der Sulfitzellstoffablauge werden Chromsäureanhydrid oder l. Chromverbb. zugesetzt. Zweckmäßig werden vorher die Calciumverbb. mit Schwefelsäure gefällt.

**Kl. 12g. Nr. 228664** vom 21/11. 1908. [15/11. 1910].

**Kinzlberger & Co.**, Prag, *Verfahren zur Beschleunigung von mittels Salpetersäure durchzuführenden Oxydationen*. Die Oxydation wird in Ggw. von Molybdänverbb. durchgeführt. Sie eignen sich z. B. bei der Darst. von Oxalsäure aus Zucker und Salpetersäure besser als die bisher verwendeten Vanadinverbb.

**Kl. 12i. Nr. 228665** vom 27/3. 1910. [14/11. 1910].

**J. D'Ans**, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Persäuren und Peroxyden*. Das Verf. beruht auf der Wechselwrkg. von Wasserstoffsuperoxyd mit Säurehaloiden unter Ausschluß von halogenwasserstoffbindenden Mitteln. Besonders gut eignen sich Säurechloride und Säurefluoride. Man erhält aus Chlorsulfonsäure u. Wasserstoffsuperoxyd die *Carosche Säure* (Krystalle, F. 42°):



2 Äquivalente Chlorsulfonsäure liefern dagegen *Überschwefelsäure* (F. 60°):



Aus Acetylchlorid entsteht *Acetylperoxyd* vom F. 30°.

**Kl. 12i. Nr. 228696** vom 15/5. 1909. [19/11. 1910].

**Julius Fels**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kammerprinzip*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebildung in von Füllmaterialien freien, lediglich mit derart angeordneten u. rasch arbeitenden Mischvorrichtungen versehenen Räumen erfolgt, daß außer einer guten Durchwirbelung der Gase unter sich auch eine Durchmischung der Gase mit der von Boden zu Boden der einzelnen Räume entgegen dem Gasstrom fließenden Säure stattfindet.

**Kl. 12o. Nr. 228666** vom 31/7. 1909. [17/11. 1910].

**Paul Runge**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Ester aromatischer Aminosäuren*. Es werden die Ester aromatischer Aminosäuren, z. B. *p*-Aminobenzoessäureäthylester, auf aromatische Oxyaldehyde, wie Salicylaldehyd und Vanillin, zur Einw. gebracht. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3030 u. 4383; C. 1909. II. 1554 u. 1910. I. 28.)

**Kl. 12o. Nr. 228667** vom 19/10. 1909. [15/11. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222809 vom 28/10. 1908; C. 1910. II. 254.)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten  $\beta$ - $\beta$ -dialkylierter Propionsäuren*. Es wurde gefunden, daß man die therapeutisch wertvollen Amide auch nach der Cyanessigestersynthese erhalten kann. Zu diesem Zweck werden die Halogenide der entsprechenden Dialkylcarbinole mit Alkylcyanessigestern behandelt, die so erhaltenden Dialkylcarbinocyanessigestern verseift und durch Einw. von konz. Schwefelsäure u. Kohlendioxyd-

abspaltung in das Säureamid übergeführt. Ein Teil dieses Prozesses kann auch in einer Operation ausgeführt werden, indem man die Dialkylcarbinyanessigester direkt mit konz. Schwefelsäure erwärmt, wobei Verseifung, Amidbildung und Kohlensäureabspaltung in einer Operation erfolgt; oder man kann die Verseifung, Kohlensäureabspaltung und Amidbildung in verschiedener Reihenfolge bewirken. Aus *Cyanessigester* und *Methylpropylcarbinolbromid* in Ggw. von Natriumäthylatlg. entsteht *Methylpropylcarbinyanessigester*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_7 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ , Kp.<sub>35</sub> 175°. Die aus Methylpropylcarbinyanessigsäure dargestellte *Methylpropylcarbinmalaminsäure* spaltet bei 180° Kohlensäure ab und liefert *Methylpropylpropionsäureamid*, F. 99°.

Kl. 12 q. Nr. 228205 vom 16/12. 1908. [7/11. 1910].

Les *Établissements Poulenc Frères* und *Ernest Fourneau*, Paris, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Aminoalkoholen*. Zur Darst. von sekundären Aminoalkoholen der Formel  $\text{CH}(\text{OH}) < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NR}_1\text{R}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OR} \end{matrix}$  (R = Aryl oder substituiertes Aryl,

R<sub>1</sub> = Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder substituiertes Aryl oder Aralkyl, R<sub>2</sub> = Alkyl, Aryl oder substituiertes Aryl oder Aralkyl) läßt man primäre oder sekundäre aliphatische oder aromatische Amine oder Aminophenole auf die Kondensationsprodd. aus Phenolen oder Naphtholen oder deren Substitutionsprodd. und Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin einwirken. Läßt man *Epichlorhydrin* oder *Dichlorhydrin* auf Phenol bei Ggw. von Natronlauge einwirken, oder bringt man Epichlorhydrin bei Abwesenheit von Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf Phenol zur Einw., so erhält man eine gewisse Menge *Diphenolglycerinäther*, F. 82°, jedoch dabei auch stets das Oxyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH}_2$ , Kp.<sub>12</sub> 142°, im Gemisch mit dem ent-

sprechenden Chlorhydrin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , Kp.<sub>12</sub> 153°. — Das Oxyd verbindet sich mit aliphatischen Aminen in molekularem Verhältnis, selbst in der Kälte, unter B. der entsprechenden Aminoalkohole. Behandelt man das Oxyd mit W. in der Wärme, so entsteht der Phenolglycerinäther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Wird das Oxyd mit SS. behandelt, so entstehen die entsprechenden Ester-verb., welche noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten. Das Chlorhydrin verbindet sich mit Aminen. Es entsteht dabei gleichzeitig mit dem Aminoalkohol das Chlorhydrat des zur Rk. gebrachten Amins. — Das Oxyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH}_2$ ,

aus *p*-Kresol und Dichlorhydrin bei Ggw. zweier Moleküle Ätznatron, stellt eine Fl. mit schwachem Geruch dar, Kp.<sub>20</sub> 165—166°, mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig, und in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroleumäther, l. Mit Dimethylamin entsteht *p*-*Methylphenoxydimethylaminopropanol* (*Dimethylamino-p-methylphenoxydimethylcarbinol*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , ein farbloses, schwach riechendes Öl, Kp.<sub>10</sub> 175—176°. In k. W. sl., in h. W. wl. Das Benzoylderivat bildet ein Chlorhydrat, weiche Nadeln (aus A.), F. 155°. — Das Oxyd aus *Thymol* u. Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin schm. bei 61°, Kp.<sub>20</sub> 176°. Durch Einw. von Dimethylamin entsteht *1-Methyl-4-propyl-3-phenoxydimethylaminopropanol* (*Dimethylamino-1-methyl-4-propyl-3-phenoxydimethylcarbinol*),  $\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_7 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Kp.<sub>11</sub> 177°; das Jodmethylat krystallisiert aus A. in kleinen, glänzenden Blättchen, F. 160°. Das Oxyd aus *Guajacol* siedet bei 166—168° unter 12 mm Druck. Das hieraus gewonnene *1-Methoxy-2-phenoxydimethylaminopropanol* (*Dimethylamino-1-methoxy-2-phenoxydimethylcarbinol*),  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , ist krystallinisch, F. 60—61°, l. in Ä., A. u. Aceton, unl. in Petroleumäther; das Jodmethylat

krystallisiert aus A.-Ä. in Nadeln, F. 114°, ll. in A. — Das aus  $\beta$ -Naphthol gewonnene Oxyd, Kp.<sub>12</sub> 212—213°, gibt  $\beta$ -Naphthoxydimethylaminopropanol (Dimethylamino- $\beta$ -naphthoxydimethylcarbinol), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, F. 81—82°, Kp.<sub>16</sub> 217°; das Jodmethylat schm. bei 204°. — Aus *p*-Nitrophenol und Dichlorhydrin in Ggw. von Natron entstehen *s*-Dinitrophenolglycerinäther, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>, F. 122—123°, und das entsprechende Oxyd, Kp.<sub>16</sub> 250—255°, das mit Dimethylamin *p*-Nitrophenoxydimethylaminopropanol (Dimethylamino-*p*-nitrophenoxydimethylcarbinol), NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, liefert hellgelbe Blättchen (aus wss. A.), F. 81—82°; das Pikrat krystallisiert aus A., F. 153°. — *Phenoxy-1-dimethylamino-3-propanol-(2)* (Dimethylaminophenoxydimethylcarbinol), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ist eine sirupöse Fl. von schwachem Fischgeruch, Kp.<sub>11</sub> 162°; das Pikrat krystallisiert aus verd. A. in Nadeln, F. 105°; das Bromäthylat schm. bei 110°. — *Phenoxypropanolanilin* (Phenylaminophenoxydimethylcarbinol), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus Phenylglycidäther und Anilin, krystallisiert aus verd. A. in Nadeln, F. 57°; in A. u. Aceton l., in Ä. zl., in Mineralsäuren l. Chlorgold in 10%ig. Lsg. gibt mit einer salzsauren Lsg. der Base einen Nd., der zuerst violettrot ist und dann in Schmutzgrün übergeht. Kaliumquecksilberjodid gibt mit dem Körper einen öligen, grünen Nd. Das Pikrat scheidet sich in Form eines bräunlichgelben Öles aus, das nach einigen Min. fest wird und aus 60%ig. A. in Gestalt von Nadeln auskrystallisiert, F. 121—122°. — *Phenoxypropanol-p-phenetidin* (*p*-Äthoxyphenylaminophenoxydimethylcarbinol), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, aus *p*-Phenetidin und Phenylglycidäther erhalten; es krystallisiert aus 60%ig. A. in Nadeln; F. 95°; l. in Aceton und Essigester; in W. und verd. SS. unl; in Eg. ll.

**Kl. 22c. Nr. 228369** vom 12/4. 1910. [8/11. 1910].

**Farbwerke vorm. L. Durand, Hnguenin & Co., Basel, Verfahren zur Darstellung von Leukofarbstoffen der Gallocyaninreihe.** Das Verf. besteht darin, daß man Aralkylamine in geeigneten Medien, vorzugsweise in Ggw. von Luft oder einer leicht reduzierbaren Substanz, auf Gallocyaninfarbstoffe einwirken läßt u. die so erhaltenen Kondensationsprodd. event. nach Entcarboxylierung durch Behandeln mit den üblichen Reduktionsmitteln in Leukoderivate überführt. Die Kondensationsprodd. liefern beim Erwärmen mit verd. SS. *Oxygallocyanine*. Die Kondensationsprodd. sind, wenn sie keine freien Säurereste, wie Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, in Alkalien kaum l.; die Prodd. aus Gallussäuregallocyaninen sind dagegen mit rotvioletter Farbe in Alkalien l. Diese Lsgg. geben durch Kochen die entsprechenden Pyrogallolderivate, die in Soda unl. sind. Die Aralkylaminogallocyanine sind wl. in sehr verd. SS.; die Leukoverbb. sind ll. und geben auf Chrombeize grünblaue Nuancen.

**Kl. 22r. Nr. 228496** vom 6/7. 1909. [11/11. 1910].

**Ferdinand Bellet, Paris, Ofen zur Herstellung von Ultramarin.** Der Raum für die Aufnahme des Rohmaterials besitzt im Querschnitt ringförmige Gestalt, und in den Zylinderwänden sind parallel zur Ofenachse verlaufende röhrenförmige, mit dem Innern der Retorte in Verb. stehende Öffnungen angeordnet, durch die die Zuführung der Reaktionsgase stattfindet.

**Kl. 29b. Nr. 228504** vom 9/6. 1907. [11/11. 1910].

**Emile Crumière, Paris, Verfahren zur Entkupferung von mittels ammoniakalischer Kupferoxydcelluloselösungen erzeugten künstlichen Gebilden.** Man setzt die zu entkupfernden Gebilde in einer sauren Lösflüssigkeit der Wrkg. der elektrischen

Stromes aus. Die entkupferte künstliche *Seide* wird in W. gewaschen und darauf getrocknet. Sie ist von schöner weißer Farbe und besitzt hohen Glanz.

**Kl. 30h. Nr. 228375** vom 14/1. 1909. [9/11. 1910].

**Valentiner & Schwarz**, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Herstellung von zur Untersuchung mit Röntgenstrahlen geeigneten Wismut- und Thorpräparaten*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß in W. oder verd. S. gelöste Salze der Metalle bei Ggw. von in der Fl. unl. Stoffen, z. B. Bolus alba oder Kieselgur, gefällt oder eingedampft und sodann auf diesen Stoffen durch Glühen in den schwer oder unl. Zustand übergeführt werden. Man erhält so den für die Röntgenstrahlen schwer durchlässigen Stoff in einer außerordentlich feinen gleichmäßigen Verteilung, der aber gleichwohl für Röntgenstrahlen undurchlässig ist und einen sehr gleichmäßigen Schatten auf der Platte liefert.

**Kl. 42i. Nr. 228271** vom 14/4. 1910. [7/11. 1910].

**Arthur Fornet**, Berlin, *Vorrichtung zur Herstellung von gleichförmigen, prismatischen Probekörpern aus pulverförmigen Substanzen*. Die Vorrichtung besteht aus einem in Fächer eingeteilten Kasten mit einem für alle Fächer gemeinsamen Deckel, der mit einer der Anzahl der Fächer gleichen Zahl von Stempelkörpern versehen ist, sowie mit einem zwischen dem Bodenraum und dem Deckel angeordneten, mit ihnen gleichlaufenden Schlitz zum Einführen eines Messers.

**Kl. 85a. Nr. 228407** vom 1/2. 1908. [9/11. 1910].

**Albert de Bouillanne**, Auteuil-Paris, *Glockenapparat zur Sterilisierung von Wasser durch Ozon*. Der App. ist mit einem Zerstäuber versehen, der dem W. bei feiner Verteilung eine schnelle, kreisende Bewegung in der Glocke erteilt.

## Bibliographie.

- Arendt, R.**, Technik der anorganischen Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente. 4., ungearbeitete u. vermehrte Auflage von **L. Doermer**. Hamburg 1910. gr. 8. mit 1075 Figuren. Mark 24.
- Beckurts H.**, Aus dem Pharmazeutischen Institut der Herz. Technischen Hochschule Carolo-Wilhelmina. Braunschweig 1910. gr. 8. 126 SS. mit 6 Tafeln und 9 Figuren. Mark 3.
- Beythien, A.**, Die Nahrungsmittelverfälschung, ihre Erkennung und Bekämpfung. Stuttgart 1910. (Aus der HERZschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) gr. 8. 140 SS. Mark 3,60.
- Bolar, B. D.**, Glass-blowing applied to Laboratory Work. London 1910. 8. with figures. Mark 0,70.
- Chemische Technologie der Neuzeit**. Bearbeitet von **K. ARNDT**, **E. BÖRNSTEIN**, **E. VALENTA** u. a., herausgegeben von **O. Dammer**. (3 Bände in 12—13 Lieferungen.) Stuttgart 1910. gr. 8. mit Figuren. — Lieferung 3—5: S. I—XV u. 383—852 (v. Band I) und 1—96 (v. Band II). Jede Lieferung Mark 6.
- Erdmann, H.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 5. Auflage. Braunschweig. 1910. gr. 8. XXVIII und 805 SS. mit 1 Bildnis, 4 farbigen Spektralfarben u. 319 Figuren. Mark 16.