

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

82. JAHRGANG (5. FOLGE. 15. JAHRGANG) 1911. II.

~~2476/II~~ ~~pr.~~
VIERTES QUARTAL. OKTOBER BIS DEZEMBER
SEITE 1001—1974.



EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1911.

Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 14.

4. Oktober.

Apparate.

W. Nernst, *Über einen Apparat zur Verflüssigung von Wasserstoff*. Der Vortragende hat einen einfachen App. zur Verflüssigung kleiner Mengen von Wasserstoff konstruiert. Derselbe beruht auf dem Prinzip von LINDE und benutzt fl. Luft zur Vorkühlung. Die eigentliche Verflüssigungskammer ist luftdicht verschlossen, und es ist ein besonderes kleines Vakuumgefäß vorgesehen, in dem sich der verflüssigte H_2 ansammeln kann. Zum Betrieb kann Bombenwasserstoff von 150 Atm. dienen, der bis zu einer Druckabnahme auf 70 Atm. verwendbar ist. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2—3 cbm liefert der App. 3—400 ccm fl. H_2 in der Stunde. Die genauere Beschreibung des App., sowie einiger notwendiger Vorsichtsmaßregeln wird an einer Abbildung erläutert. Der App. kann zu einem Preise von 250 Mark von Gebr. HOENOW in Berlin bezogen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 735—37. 1/9. [27/5.]* Votr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Kiel-Berlin.)
SACKUR.

Fritz Hanfland, *Eine neue Korkbohrmaschine*. Die Maschine (D. R. G. M.) ist in Form eines Balanciers gebaut, derart, daß der im unteren Teil der Maschine festsitzende Kork durch den an einer Spindel befestigten Bohrer von der jeweilig gewünschten Abmessung durchbohrt wird; als Widerlager dient der nächstgrößere Bohrer, so daß ein glatter Ausschnitt gewährleistet wird. Die Maschine wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben. Zu beziehen von der Firma HERMANN HANFLAND, Berlin, NO., Friedenstraße 108. (Chem.-Ztg. 35. 908. 19/8. Berlin.)
RÜHLE.

Seiffert, *Über Milchflaschenverschlüsse*. Beschreibung eines Verschlusses, der allen hygienischen Anforderungen gerecht wird. Zu beziehen von C. L. LASCH & Co., Leipzig-R. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 364—71. Aug. Leipzig. Milchw. Unters.-Anst. d. Stadt.)
RÜHLE.

Bruno Borchardt, *Das Aronssche Chromoskop*. Beschreibung des App. (vgl. S. 817) und seiner Handhabung mit Abbildungen. (Chem. Ind. 34. 500—4. Sept. Charlottenburg.)
HÖHN.

H. Franzen, *Kolben für quantitative Gärungsversuche*. (Chem.-Ztg. 35. 987. 9/9. — C. 1911. II. 738.)
BUSCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. George Falk, *Die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung. II. Die organischen Säuren*. (Vgl. FALK, NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1637; C. 1911. I. 281.) Bei der Anwendung der THOMSONschen Hypothese auf organische SS. kommt Vf. zu den folgenden Ergebnissen:

Die organischen SS. zerfallen in 3 Gruppen, bei denen die Ionisationskonstanten ($K \times 10^5$) vornehmlich abhängen von den additiven Wrkgg. des α -C-Atoms:

I. $\xrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Ionisationskonstanten weniger als 0,01; II. $\xleftrightarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Ionisationskonstanten 0,1—0,4; III. $\xleftarrow{\quad} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Ionisationskonstanten größer als 2.

Substituenten können innerhalb der für die drei Klassen angegebenen Werte bestimmende Einflüsse auf die Konstanten der SS. ausüben, doch ergibt eine Prüfung der Zus. in den meisten Fällen die Klasse, zu welcher die S. gehört. Die Wrkgg. doppelter und dreifacher Bindungen werden angesehen als Ausfluß der additiven Wrkgg. der Valenzrichtungen, aus denen diese Bindungen hervorgehen. Fumarsäure ist demnach in ihrer Stärke vergleichbar einer S. wie die Monochloressigsäure und Maleinsäure der Dichloressigsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1140—52. Juli. [April.] Boston. Research Lab. of Physical Chemistry of the Massachusetts Inst. of Technology.)

ALEXANDER.

Julius Meyer, *Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten*. Nach der VAN DER WAALSSchen Kontinuitätstheorie ist die Umwandlung einer Fl. in ein Gas auf kontinuierlichem Wege möglich, wenn der Zustand des Systems in isothermer Weise längs der wellenförmigen VAN DER WAALSSchen p-v-Kurve geändert wird. Dabei gelangt die Fl. theoretisch in Zustände, in denen sie durch Zugkräfte ausgedehnt wird. Um das Verhalten von Fl. unter Zugkräften oder negativen Drucken kennen zu lernen, wurde ein App. konstruiert, der auf einfache Weise den negativen Druck und die dadurch bewirkte Volumänderung von Fl. zu messen gestattet. Mittels dieses „Tonometers“ konnten beim H_2O negative Drucke bis 30 Atm., beim A. bis 40 Atm. und beim Ä. bis 72 Atm. erzielt werden. Die Aufhebung des negativen Druckes und das hierbei eintretende Zerreißen der Fl. hängt von Zufälligkeiten ab. Auf Grund der Messungen der Volumänderungen u. der entsprechenden negativen Drucke, die bei einigen Verss. in starkwandigen Gefäßen auch durch positive Drucke ergänzt wurden, konnten die Dilatationskoeffizienten der drei Fl. berechnet werden. Sie unterscheiden sich von dem Kompressibilitätskoeffizienten nur durch das Vorzeichen. Beim H_2O ist die Temp. des Dichtemaximums vom Drucke abhängig und wird durch negativen Druck um $0,0235^\circ$ pro Atm. erhöht. Mit Hilfe der Dilatationskoeffizienten u. ihrer Abhängigkeit von Druck und Temp. wurde dann das Vol. der drei Fl. in seiner Abhängigkeit vom negativen Druck berechnet. Es ergab sich, daß beim W. und beim A. diese Änderung dem Druck innerhalb des untersuchten Gebiets genau proportional ist, während beim Ä. die Volumvermehrung größer ist, als dem herrschenden negativen Drucke entspricht. Diese Krümmung der p-v-Kurve deutet darauf hin, daß man sich dem Minimum der Van der Waalsschen Kurve nähert. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 743—44. 1/9. [27/5.*] Breslau. Chem. Inst.)

MEYER.

Marcel Brillouin, *Polymorphismus und molekulare Orientierungen*. Unter den Eigenschaften der Körper gibt es solche, die sich auf Eigenschaften der Moleküle zurückführen lassen, wie z. B. elektrische und magnetische Influenz und die Fortpflanzung des Lichtes. Diese Eigenschaften der Moleküle müssen bei verschiedener Orientierung, also in polymorphen Zuständen, gewisse zahlenmäßige Beziehungen aufweisen. So ist z. B. der Ausdruck: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \nu_1$ in anisotropen Krystallen in verschiedenen Richtungen verschieden. Aber die Summe dieser Werte nach den verschiedenen Richtungen muß auch bei verschiedenen Polymorphen denselben

Wert ergeben. Man hat z. B. für die Richtung der x -, y - und z -Achse die Brechungsindices n :

	n_x	n_y	n_z	Dichte
Kalkspat.	1,6585	1,6585	1,4863	2,72
Aragonit.	1,6859	1,6816	1,5301	2,93.

Daraus berechnet sich dann:

	v_x	v_y	v_z	$\Sigma(v)$
Kalkspat.	0,135 5	0,135 5	0,092 9	0,363 9
Aragonit.	0,129 85	0,129 22	0,105 44	0,364 51.

Die Summen stimmen genügend überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 240—42. [24/7.*].) MEYER.

Jouguet, *Über die indifferenten Punkte. Phasentheoretische Betrachtungen.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 346—49. [31/7.*].) MEYER.

Thorkell Thorkelsson, *Drei Formen der Zustandsgleichung und die innere Verdampfungswärme.* Wird in der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung in dem den inneren Druck darstellenden Gliede, ebenso in einer etwas erweiterten Form dieser Gleichung u. endlich in einer Verallgemeinerung der Zustandsgleichung von REINGANUM der Exponent der Dichte unbestimmt gelassen und werden die Konstanten der Gleichung auf Grund der Bedingung, daß für die kritische Temp. der erste und der zweite Differentialquotient des Druckes nach der D . für diese Temp. verschwinden, so ergeben die Messungen der kritischen Konstanten durch YOUNG für jenen Exponenten den Wert $5/3$. Wenn die eine Konstante der Gleichung als von der Temp. vollkommen unabhängig angesehen wird, lassen sich die 3 Formen in eine einzige zusammenfassen. Diese Gleichung ergibt auf Grund eines Satzes der Thermodynamik die innere Verdampfungswärme in ihrer Abhängigkeit von der Temp., dem spez. Gewicht der Fl. und dem des gesättigten Dampfes und endlich der einen Konstanten der Zustandsgleichung. Vf. vergleicht nun den so erhaltenen Wert der inneren Verdampfungswärme mit einem von ihm selbst nach Verss. berechneten und den von MILLS, von KLEEMANN und von DIETERICI gefundenen, deren Konstanten für eine Anzahl Stoffe berechnet und eingehender diskutiert werden, und leitet 3 Formeln der Zustandsgleichung ab, die außer dem Druck, der Temp., der kritischen Temp., der D . und der kritischen D . eine einzige universelle Konstante enthalten. Der Wert dieser Konstanten läßt sich berechnen und ergibt sich bei Anwendung der ursprünglichen VAN DER WAALSschen Form der Zustandsgleichung erheblich größer als der aus den Verss. berechnete, dagegen ist die Übereinstimmung der aus den beiden anderen Formen sich ergebenden untereinander und mit dem experimentell bestimmten eine ziemlich gute. Immerhin bestehen noch erhebliche Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Theorie und der Erfahrung, u. weitere Verss. werden entscheiden müssen, ob diese Abweichungen durch genauere Messungen beseitigt werden können oder ob die Aufstellung einer allgemeinen Zustandsgleichung unmöglich ist. (Physikal. Ztschr. 12. 633—37. 1/8. [2/3.].) BYK.

L. Van der Noot, *Experimentaluntersuchungen über die Oberflächenspannung an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten.* Zur Best. der Oberflächenspannung genügt es, den capillaren Anstieg (oder die Depression) in Röhren von verschiedenen Durchmessern zu ermitteln u. die Kurve zu ziehen, die h als Funktion von r darstellt. Da diese Kurve für alle Fl. ähnlich verläuft, so muß dies auch für

jedes System zweier übereinandergeschichteter Fll. der Fall sein. Vf. teilt die Berechnungsformel und die Anwendung der Methode für *Nitrobenzol* in Berührung mit Luft mit, beschreibt einen geeigneten App. für die Messungen an zwei übereinandergeschichteten Fll. und gibt die Daten für die Systeme Wasser—*Benzol*, Wasser—*Äther*, Wasser—*Schwefelkohlenstoff*, Wasser—*Nitrobenzol*. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 493—502. 1/8.) LÖB.

Raphael Ed. Liesegang, *Die Stützen der Bütschli'schen Geltheorie*. Nach der *Bütschli'schen Schaumtheorie* ist die Substanz der quellbaren Körper direkt durchsetzt von äußerst kleinen, in der Regel einen Durchmesser von ca. 1μ nicht überschreitenden Hohlräumchen, die nach den Gesetzen der Schaumbildung zusammengefügt sind, dementsprechend also durch sehr zarte, ca. $0,1 \mu$ dicke Lamellen der Substanz des quellbaren Körpers voneinander geschieden werden. Die Beweise BÜTSCHLI'S für diese Theorie sind aber nicht eindeutig, da aus den Verss. an Gelatinegallerten, die eingehend besprochen werden, nicht einwandfrei hervorgeht, daß in den Gallerten schon vor der Behandlung mit A. oder vor dem Eintrocknen oder vor dem Gefrieren gelatinefreie geschlossene Hohlräume vorhanden sind. Aus anderen Verss. mit A. und mit Öl an Gelatinegallerten scheint hervorzugehen, daß die fraglichen Hohlräume miteinander kommunizieren können und Poren bilden, die dann bei der Ultrafiltration wirksam sind. (Biologisches Zentralblatt 31. 445 bis 448. 15/7. Frankfurt a. M. Neurologisches Inst.) MEYER.

Raphael Ed. Liesegang, *Über Veränderungen der Permeabilität*. Die Durchlässigkeit einer permeablen Haut braucht nicht jene direkte Beziehung zur Löslichkeit haben, welche bezüglich der Zellmembranen gewöhnlich angenommen wird. Eine ganz trockene Kollodionhaut ist undurchlässig für W. Durch Bestreichen mit 90%igem A. quillt sie etwas, wird aber nicht gelöst. Sie besitzt nun aber Durchlässigkeit für alkohollösliche Substanzen und sogar für wss. Lsgg., wobei der in den Poren enthaltene A. durch W. verdrängt wird. Man wird auch bei anderen Membranen mit der Möglichkeit solcher f. Pseudomorphosen rechnen müssen. Enthielt das zum Guß benutzte Kollodion ein sowohl alkohol- als auch wasserlösliches Salz, so kann die Schicht ganz trocknen, ohne daß sie ihre Permeabilität für W. verliert. Bei der Entstehung der lipoiden Zellhüllen kann durch ähnliches eine unerwartete Permeabilität zustande kommen. Emulsionsartig verteilte Stoffe, z. B. AgCl , bedingen keine neue Permeabilität. In Ggw. von etwas Alkalichlorid tritt beim Aufbewahren in einem feuchten Raume eine Wanderung des AgCl ein, so daß man das anorganische Salz von seinem organischen Schutzkolloid ohne Zerstörung trennen kann. (Zeitschrift für biologische Technik und Methodik 2. 151 bis 152. Frankfurt a. M. Neurologisches Inst.) MEYER.

D. Reichinstein, *Die chemische Polarisation der umkehrbaren elektrolytischen Elektrode*. Daß die abnorme Polarisation der passiven, sowie auch der sogenannten umkehrbaren Elektroden auf die geringe Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges an oder in der Elektrode zurückzuführen ist, dürfte wohl jetzt fast allgemein anerkannt sein. Der Vf. sucht eine allgemeine Theorie dieser Erscheinungen zu geben auf Grund der folgenden Annahme: Taucht ein unedles Metall in die wss. Lsg. seiner Ionen, so belädt es sich mit Sauerstoff von solcher Konzentration, daß dessen Potential gegen die OH' -Ionen gleich dem Potential Me/Me'' wird. Dieser Sauerstoff reagiert mit dem Metall unter B. einer Metall-Sauerstofflegierung, die allein elektromotorisch wirksam ist. Bei anodischer Polarisation wächst die Sauerstoffkonzentration, und die Metallkonzentration sinkt. Das Potential bleibt nur konstant, wenn die gegenseitige Diffusion von Metall und Sauerstoff, sowie ihre

Vereinigung rasch genug erfolgen. Das Volumen, das die Metall-Sauerstofflegierung einnimmt, wird als „Elektrodenvolumen“ bezeichnet. In ähnlicher Weise bilden auch andere elektrolytisch abgeschiedene Gase Metall-Gaslegierungen, z. B. H_2 , so daß kathodische und anodische Polarisierung einheitlich zu erklären sind.

Auf die genauere mathematische Durchführung dieser Theorie kann im Referat nicht eingegangen werden, ebensowenig auf den unter gewissen Annahmen gangbaren Weg, die wahre Größe des Elektrodenvolumens aus den mit dem Oscillographen erhaltenen Polarisationswerten zu berechnen. Neue Verss. mit dem Oscillographen (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 16. 916; C. 1910. I. 1795) an den Elektroden $Pb/HNO_3 + PbNO_3$, $Cu/CuSO_4 + H_2SO_4$, $Ni/NiSO_4 + H_2SO_4$ und Pt/H_2SO_4 stehen mit den theoretischen Anschauungen des Vfs. im Einklang. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 699—719. 15/8. [16/6.])

SACKUR.

Frederick H. Getman, *Potentialunterschiede zwischen Cadmium und alkoholischen Lösungen einiger seiner Salze*. Bestimmt wurde das Potential der Cadmiumelektrode in Lsgg. von Cadmiumjodid in Methylalkohol, in Äthylalkohol, in Wasser und von Cadmiumchlorid in Methylalkohol u. in W. Die erhaltenen Werte sind auch in nebenstehender Kurventafel (Fig. 27) eingezeichnet, bei der auf der Abszissenachse die Molarkonzentration angegeben ist, auf der Ordinatenachse die EMK. in Millivolt. Bei der Besprechung der Resultate wird gezeigt, daß es sich nicht empfiehlt, die osmotische Theorie der Voltazellen auf die nichtwss. Lsgg. zu übertragen, und es muß mindestens als fraglich bezeichnet werden, ob die NERNSTsche Theorie über den Lösungsdruck der Elektroden auf nichtwss. Lsgg. anwendbar ist. (Amer. Chem. Journ. 46. 117—30. Aug. [Mai] Bryn Mawr College.) LEIMBACH.

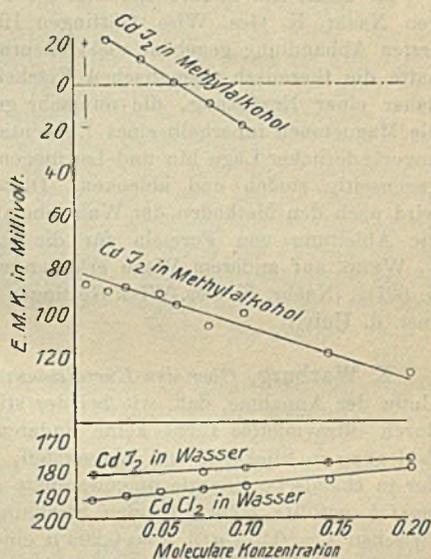


Fig. 27.

E. H. Riesenfeld, *Stille elektrische Entladungen in Gasen bei Atmosphärendruck*. Verss. über die Ozonisierung von Sauerstoff bei Ggw. anderer Gase hatte zu Veränderungen der Entladungserscheinungen geführt. Deswegen wurde die dunkle elektrische Entladung in verschiedenen möglichst reinen und trockenen Gasen systematisch untersucht. Hierbei ergab sich, daß das Potential, bei dem die im Dunkeln sichtbare Entladung eintritt, das Minimumpotential, für jedes Gas einen bestimmten und reproduzierbaren Wert besitzt, ebenso das Potential, bei welchem die diskontinuierliche Entladung in die kontinuierliche übergeht, doch ist dieses letztere Kontinuitätspotential nicht ganz so scharf zu bestimmen wie das Minimumpotential. Sein Zahlenwert ist zwar von den Dimensionen des Ozonisators und der Wechselzahl abhängig, das relative Minimumpotential, bezogen auf $O_2 = 1$, ist aber ceteris paribus für jedes Gas bei Atmosphärendruck eine charakteristische Konstante, d. h. unabhängig von den Dimensionen des Ozonisators, der Durchleitungsgeschwindigkeit der Gase und der Periodenzahl des Stromes. Diese Konstante wird für eine Anzahl von Gasen bestimmt; sie besitzt steigende Werte in

der Reihenfolge: *Wasserstoff, Stickoxyd, Methan, Ammoniak, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Acetylen, Äthylen, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Chlor, Schwefeldioxyd.* Da das Minimumpotential vermutlich ein Maß für die Energie ist, die zur Abtrennung negativer Elektronen aus den Molekeln erforderlich ist, so kann man diese Reihe der Gase als ihre elektrochemische Spannungsreihe bezeichnen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Minimumpotential und Molekulargewicht oder freier Weglänge besteht nicht, wohl aber einige allerdings nicht ausnahmslos gültige Regelmäßigkeiten. Kontinuitätspotential und Minimumpotential laufen bei verschiedenen Gasen einander parallel. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 725—31. 1/9. [27/5.*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Kiel-Stockholm.) SACKUR.

R. Gans, *Zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus.* (II. Mitteilung.) (Forts. von Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1910. 197; C. 1910. II. 853.) Die in der ersten Abhandlung gegebene elektronentheoretische Theorie des Ferromagnetismus hatte die thermisch-magnetischen Erscheinungen nicht berücksichtigt. Sie bedarf daher einer Ergänzung, die nunmehr gegeben wird. Es wird angenommen, daß die Magnetonen innerhalb eines Elementarkomplexes von fest gegebener Form und unveränderlicher Lage hin und her fliegen, wie die Molekeln eines Gases, und sich gegenseitig stoßen und ablenken. Diese thermische Agitation der Magnetonen wird nach den Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung behandelt und gestattet die Ableitung von Formeln für die thermisch-magnetischen Beziehungen, die P. WEISS auf anderem Wege erhalten und bestätigt hat (Journ. de Physique [4] 6. 661). (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 118—64. [11/3.*] Tübingen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

E. Warburg, *Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen.* Unter der Annahme, daß, wie bei der stillen Entladung, auch bei der Bestrahlung durch ultraviolettes Licht keine anderen chemischen Vorgänge eintreten als die Zerlegung in Stickstoff und Wasserstoff, wird die photochemische Ausbeute, der in chemische Energie umgewandelte Bruchteil der gesamten auf eine mit *Ammoniak* gefüllte Zelle fallenden Strahlung, bestimmt. Ein Teil der Liniengruppe zwischen $\lambda = 0,214 \mu$ u. $\lambda = 0,203 \mu$ eines zwischen Zinkelektroden übergehenden Funkens wird durch einen Schlitz eines Baryumplatincyanürschirmes 10 Min. lang auf eine von zwei durch ein Quecksilbermanometer miteinander verbundenen, mit reinem Ammoniak gefüllten Zellen geleitet und die entstandene Druckdifferenz bestimmt; aus dieser, den Dimensionen der einzelnen Teile des App. u. dem gemeinsamen Druck ergibt sich das Verhältnis der ursprünglich in der Zelle vorhanden gewesenen Gasmenge zu der zersetzten. Aus der Änderung der Druckdifferenz in der Zeiteinheit und der Bildungswärme des Ammoniaks findet sich dann weiter die in der Zeiteinheit in chemische Energie verwandelte Strahlungsintensität. Diese wurde nun mittels eines Flächenbolometers mit Panzergalvanometer bestimmt und die Galvanometerausschläge durch Vergleichung mit einer Hefnerlampe nach den Bestst. von ÅNGSTRÖM auf Calorien reduziert. Die Messungen ergaben, daß die chemische Ausbeute in dem Wellenlängenbezirke 0,203—0,214 bei Ammoniak von 80 bis 90 cm Druck ungefähr 2% beträgt, und zwar scheint sie mit abnehmender Wellenlänge etwas abzunehmen. Da die vorliegenden Verss. u. Spektralaufnahmen zeigen, daß der totale Absorptionskoeffizient mit abnehmender Wellenlänge erheblich zunimmt, so folgt, daß der chemische Absorptionskoeffizient mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Wurde die Zelle statt mit reinem Ammoniak zur Hälfte mit solchem und zur anderen Hälfte mit einem Gemisch von 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff gefüllt, so ergab sich wesentlich dieselbe Ausbeute. Aus Verss.

von POHL ergibt sich für die Zers. des Ammoniaks durch stille Entladung in Ozonröhren eine Ausbeute von 0,75%, während sie bei der Ozonisierung des Sauerstoffs ungefähr 15% beträgt. Der große Unterschied läßt sich vielleicht damit erklären, daß außer der direkten Wrkg. der Bestrahlung, der Zers. von NH_3 in $\text{N} + 3\text{H}$, weiter die mit einer starken Wärmetönung verbundene Vereinigung der Stickstoff- und Wasserstoffatome zu Molekülen erfolgt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 746—54. 20/7.)

BYK.

W. Stenbing, *Versuche zu der Arbeit von Herrn Wood: Eine neue strahlende Emission seitens des Funkens.* Die Verss. von WOOD (Physikal. Ztschr. 11. 823; C. 1910. II. 1276) lassen sich weder mit Fluoreszenzerregung durch sehr kurzwelliges Aluminiumlicht, noch als Zerstreuungerscheinung des Funkenlichtes erklären. Vielmehr zeigt die Wiederholung der Verss. und ihre Erweiterung mit einigen Abänderungen der Bedingungen, daß der gewöhnliche kondensierte Aluminiumfunken durch unvermeidlichen Metaldampf eine Emission liefert, die nur aus an Metallteilchen zerstreutem Funkenlicht besteht, von der Natur der Atmosphäre vollkommen unabhängig ist, durch einen kräftigen Gasstrom, der das Eindringen von Metaldampf in die obere Kammer verhindert, beseitigt, durch Metaldampf, der bei luftdichtem, aber lichtdurchlässigem Verschuß der Funkenkammer in die Gaskammer gebracht wird, wiederhergestellt wird und völlig mit dem Funkenspektrum identisch ist und keinerlei Banden liefert. Ferner zeigt sich, daß die Emission des kondensierten Aluminiumfunkens in Luft unter bestimmten Strombedingungen in der WOODSchen Anordnung aus zerstreutem Licht des Funkens besteht und mit dem direkten Funkenspektrum identisch ist, also zusammengesetzt aus den Linien des Elektrodenmaterials u. den Banden des umgebenden Gases. (Physikal. Ztschr. 12. 626—30. 1/8. [24/5.] Physik. Inst. der Techn. Hochschule Aachen.)

BYK.

Ch. Fabry und H. Buisson, *Über die Strahlung der Quecksilberdampflampen.* (Vgl. S. 830.) Die Vf. stellten mittels der früher beschriebenen Messungsmethode fest, daß das Verhältnis der Intensitäten der verschiedenen Strahlungen sehr mit der Zahl der in der Lampe konsumierten Watt variiert. Steigert man die Wattzahl, so wächst beispielsweise die Intensität der beiden gelben Linien schneller als die der grünen Linie. Wenn man als Einheit die Intensität der grünen Linie nimmt, so beträgt die Intensität der gelben Linien zusammen bei der Heraeuslampe 0,5, bei Lampen mit höherer Wattzahl 1,7. Dies erklärt die verschiedene Färbung des Lichtes der verschiedenen Lampen; es beweist auch, daß die Strahlung nicht auf einen rein thermischen Effekt zurückzuführen ist, da dieser eine Änderung im entgegengesetzten Sinne hervorrufen müßte.

Da die grüne und gelbe Strahlung hauptsächlich für die Beleuchtung in Betracht kommt, so gibt das Verhältnis zwischen der Zahl der in dieser Form ausgestrahlten Watt und der Zahl der der Lampe zugeführten Watt einen Hinweis bezüglich der Lichtleitung. Die Heraeuslampe (Verbrauch 95 Watt) strahlt 0,9 Watt in Form von gelbem und grünem Licht aus; eine AEG-Lampe, die 763 Watt verbraucht, strahlt 39 Watt in derselben Form aus. Auf 100 Watt kamen im ersten Fall 0,85 Watt ausgestrahltes ultraviolettes Licht, im zweiten Fall 4,7 Watt; bei einer Westinghouselampe betrug diese Zahl 6,4. Die Vf. schließen aus Messungen an einer AEG-Lampe nach 600-stündigem Betrieb, daß ein Nachlassen der Ausbeute an ultraviolettem Licht nach dieser Zeit sehr unwahrscheinlich ist (vgl. hierzu COURMONT, NOGIER, S. 829). (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 93—95. [10/7.*].)

BUGGE.

S. Pienkowski, *Über die Wirkungslosigkeit des Lichtes auf die Leitfähigkeit fluoreszierender Lösungen.* Aus Messungen an Eosinlsgg. zieht Vf. den Schluß,

daß unter Bedingungen, die eine Ionenbildung in den Lsgg. ermöglichen, die Erregung der Fluorescenz auf die elektrolytische Dissoziation ohne Einfluß ist. Das Auftreten der Fluorescenz beruht auf Intraionenvorgängen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 594—602. 15/8. Physik. Inst. der Univ. Lüttich.)

LÖB.

Joh. Koenigsberger, *Polarisation des Lichtes an Gittern mit sehr kleiner Gitterkonstante*. (Analogie zu dem Gitterversuch von H. HERTZ.) Als Gitter diente ein etwa ein bis zwei Tausendstel mm breites Stück der durch blauviolette Licht belichteten Belegung einer photographischen Platte. Da der Abstand der nicht reflektierenden Silberschichten eine halbe Wellenlänge beträgt, so war die Gitterkonstante $0,22 \mu$; doch war diese infolge einer Verbiegung beim Ablösen von der Platte nicht konstant, sondern sie erweiterte sich bis auf $2,5 \mu$, wie direkt mikrometrisch festgestellt wurde. Es zeigte sich nun — in Übereinstimmung mit den Verss. von HERTZ an elektrischen Wellen und mit denen von DU BOIS und RUBENS an ultraroten Strahlen, in beiden Fällen mit Gittern, die kleiner waren als die Wellenlänge —, daß von gelbrotem Licht, $\lambda = 0,6 \mu$, von den zu den Gitterstäben senkrechten Wellen durch dieses submikroskopische Gitter mehr hindurchgelassen wurde als von den zu ihnen parallelen Wellen, und zwar im Verhältnis 1 : 0,65. (Physikal. Ztschr. 12. 637—39. 1/8. [26/5.] Math.-phys. Inst. Freiburg i. Br.)

BYK.

A. Cotton, *Zirkulardichroismus und Rotationspolarisation*. (Vgl. folgendes Ref.) Wie der Vf. zeigt, kann die von NATHANSON (vgl. Journ. de Phys. [4] 8. 321) gegebene Theorie des Zirkulardichroismus, die ihn eine Beziehung zwischen dem Sinn des Dichroismus und den Vorzeichen der Rotationen finden ließ, in sehr einfacher Weise aus allgemeinen Resultaten abgeleitet werden, die sich aus experimentellen Unterss. über die Veränderungen des Index einer Substanz innerhalb einer Absorptionsbande ergeben. Da das Studium der Rotationsdispersion einer Substanz zeigt, daß in einer Bande das Rotationsvermögen das Zeichen mit großen positiven und negativen Werten der Rotationen ändert, so kann umgekehrt die Existenz eines Dichroismus vorausgesehen und sein Sinn a priori angezeigt werden. Dies gilt auch für die von DARMOIS im Ultraviolett untersuchten Lsgg. von *Campher*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 245—47. [24/7.*]) BUGGE.

G. Bruhat, *Untersuchung des Rotationsdichroismus einer definierten organischen Verbindung (Diphenyl-1-bornyldithiourethan)*. (Vgl. vorsteh. Ref.) *Diphenylbornyldithiourethan*, $C_6H_5 \cdot CS \cdot N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CS \cdot O \cdot C_{10}H_{17} \end{matrix}$, (rote Krystalle, F. 88°) gibt in Toluollsg.

im Grün eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei λ $525 \mu\mu$; im Blau, wo die Absorption schwächer ist, liegt ein Minimum bei $470 \mu\mu$, während im Violett die Absorption rasch wächst. Der Vf. konstatierte an verd. Lsgg. (2 g pro Liter) und Schichten von 5—15 mm Dicke die schon von TSCHUGAEFF beobachtete anomale Dispersion, sowie einen unzweifelhaften Dichroismus. Ein Tropfen der überschmolzenen Fl. zeigt bei gewöhnlicher Temp. ebenfalls anomale Rotationsdispersion und einen leicht meßbaren Zirkulardichroismus. Die Resultate der Messungen ergeben, daß die Kurven der Dispersion und des Dichroismus für den gelösten und für den nicht gel. Körper nahe beieinander liegen; die Kurven für den überschmolzenen Körper sind im Verhältnis zu den Lsgg. etwas nach Rot zu verschoben. In beiden Fällen gehorcht das Verhalten der Substanz der Regel von NATHANSON. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 248—50. [24/7.*]) BUGGE.

J. Stark, *Über das Schwärzungsgesetz der Normalbelichtung und über photographische Spektralphotometrie*. Nach HURTER und DRIFFIELD ist in einem be-

stimmen Schwärzungsintervall die Schwärzung einer Platte proportional dem Logarithmus einer Potenz der Expositionszeit u. ferner proportional dem Logarithmus einer Potenz der Lichtintensität; demnach $S = \lg(k i^m t^n)$; das Gebiet, innerhalb dessen k , m und n konstant sind, wird als das normaler Belichtung oder normaler Schwärzung bezeichnet. Es wird nun für die Quecksilberlinien $\lambda = 5461$ und $\lambda = 4359 \text{ \AA}$. mittels eines Prismenspektrographen, bei dem zwischen Kollimatorobjektiv und Prisma Momentschlitzverschlüsse eingesetzt werden konnten, deren Öffnungsdauer mittels eines als Pendel schwingenden Wechselstromlichtbogens bestimmt wurde, bei Lichtintensitäten, die für die blaue Linie durch Vorschalten von drei Gelscheiben im Verhältnis von 1 zu etwa 1600 variiert wurden, bei LUMIERE'schen Platten untersucht, in welchem Verhältnisse Lichtintensität und Expositionsdauer geändert werden können, ohne daß sich die Exponenten m und n merklich ändern, ferner die Variabilität der Größe k und die Abhängigkeit der Exponenten von der Wellenlänge ermittelt. Durch Aufnahme des Bildes eines weißen Kartonblattes auf dunklem Grunde wurde ferner eine Platte hergestellt, die durch eine scharfe Grenzlinie getrennt, in einem bestimmten Verhältnisse zueinander stehende Schwärzungen zeigte; indem ein Stück dieser Platte so auf den Spalt des Spektrographen gelegt wurde, daß die Grenzlinie der verschiedenen Schwärzungen horizontal in der Mitte des Spaltes lag, wurde ein Doppelfeld geschaffen, mittels dessen nahe aneinander liegende Teile derselben Linie, die durch Lichtintensitäten von bekanntem Verhältnisse geschwärzt waren, verglichen werden konnten, und das zur Eichung der relativen Belichtungsintensitäten nach Öffnungen der Blende des Kameraobjektivs benutzt wurde. Es zeigte sich nun, daß für den Bereich normaler oder nahezu normaler Schwärzung durch mehrere in kleinen Abständen sich folgende Einzelbelichtungen sehr angenähert dieselbe Schwärzung hervorgerufen wurde wie durch eine Einzelbelichtung von derselben Gesamtdauer, weiter daß, im Gegensatz zu dem Befunde LEIMBACHS, sowohl der Zeitexponent als auch der Intensitätsexponent für die größere Wellenlänge größer als für die kleinere ist, daß der Zeitexponent für normale Schwärzung innerhalb eines Variationsbereichs der Intensität über 1 : 1600 unabhängig von der Intensität ist, daß der Intensitätsexponent sich für manche Emulsionen von Lumièreplatten in demselben Intensitätsbereich noch nicht um 5% ändert, für andere mit abnehmender Intensität zunimmt, aber auch für diese bei Intensitätsänderungen im Gebiete 1 : 100 als konstant zu betrachten ist, endlich, daß der Faktor k in einem Variationsbereich der Intensität 1 : 1600 nicht merklich von der Intensität abhängt. Das so für die normale Schwärzung sichergestellte Schwärzungsgesetz ergibt nun allgemein, mindestens für einen Variationsbereich der Intensität 1 : 10 als photometrische Beziehung:

$$\frac{i_2}{i_1} = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^n e^{\frac{S_2 - S_1}{m}}$$

und für gleiche Belichtungsdauer:

$$\frac{i_2}{i_1} = e^{\frac{S_2 - S_1}{m}}$$

Das auf diesem Gesetze zu begründende Verf. wird je nach dem zu untersuchenden Spektralgebiete und den sonstigen Umständen in Einzelheiten zu modifizieren sein. Zum Schlusse hebt Vf. noch hervor, daß das hier gegebene Schwärzungsgesetz keineswegs eine bloße Erweiterung der SCHWARZSCHILD'schen und mit diesem nur in einem besonderen Falle identisch sei, und stellt eine irreführende Bemerkung von P. P. KOCH über photometrische Eigenschaften der photographischen Platte richtig. (Ann. der Physik [4] 35. 461—85. [22/4.] Phys. Inst. d. Techn. Hochschule Aachen.)

BYK.

H. Dubois und G. J. Elias, *Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren*. (II. Mitteilung.) Ausführliche Mitteilung der bereits früher kurz besprochenen Versuchsergebnisse. (Ann. der Physik [4] 35. 617—78. 25/7. [8/5.]. — C. 1911. I. 1784.) SACKUR.

Niels Bjerrum, *Über die spezifische Wärme der Gase*. Bekanntlich kann die klassische Gastheorie den Temperaturanstieg der spezifischen Wärme der Gase nicht berechnen. Deswegen hat NERNST (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 265; C. 1911. I. 1345) angenommen, daß in den Molekeln der mehratomigen Gase Atom-schwingungen stattfinden, deren Beitrag zur Energie des Gases nach der Formel von EINSTEIN, bezw. von NERNST und LINDEMANN zu berechnen ist (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 494; C. 1911. I. 1732). Der Vortragende führt diesen Gedanken rechnerisch durch. In einem zweiatomigen Gase ist eine Schwingung, in einem dreiatomigen sind 3 und in einem vieratomigen 6 etc. möglich. Für die zweiatomigen Gase H_2 und N_2 kann man aus dem bekannten Gang der spezifischen Wärmen die Schwingungszahlen berechnen, doch ist eine Prüfung nicht möglich, da diese Gase keine Absorption im Ultrarot zeigen. CO und O_2 besitzen jedoch Absorptionsbanden, deren Größenordnung mit den berechneten übereinstimmen. CO_2 besitzt drei ultrarote Absorptionen, wie es die Theorie verlangt. Berechnet man aus den optisch bestimmten Schwingungszahlen die spezifischen Wärmen, so gelangt man bis auf einige % zur Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten, und zwar zwischen 0 und 2000°. Auch bei Wasserdampf und Ammoniak-gas bewährt sich die Brauchbarkeit der Theorie. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 731—34. 1/9. [27/5.*] Votr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Kiel-Berlin.) SACKUR.

Eugène Cornec, *Kryoskopische Untersuchung einiger Mineralsäuren und Phenole*. Im weiteren Verlauf seiner kryoskopischen Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 676; C. 1909. II. 1911) beobachtete Vf. folgendes: Chlorsäure und Perchlorsäure verhalten sich wie normale, einbasische SS.; das Gleiche gilt für die Jodsäure und das Phenol. Die selenige S. verhält sich wie eine zweibasische Säure: die sauren Salze entsprechen der Formel $MHSeO_3$. Die Dithionsäure und ihre neutralen Salze leiten sich von der Formel $H_2S_2O_8$ ab. Kohlensäure und Resorcin erwiesen sich als zweibasische SS. Frisch dargestellte und in Eis aufbewahrte Pyrophosphorsäure verhält sich in wss. Lsg. wie die Unterphosphorsäure, deren Formel $H_4P_2O_6$ dadurch eine Stütze erfährt. — Beim H_2S werden durch die Kryoskopie nur ein, beim Pyrogallol nur die ersten beiden H-Atome angezeigt. — Borsäure verhält sich in Lsg. wie eine einbasische S., welche nur ein Atom Bor in ihrer Formel enthält und kondensierte Salze bildet, die teilweise in Lsg. beständig sind. Saccharose bildet in Lsg. teilweise ein Sucrat. Die arsenige S. verhält sich wie die Borsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 341—43. [31/7.*]) DÜSTERB.

Anorganische Chemie.

H. v. Wartenberg und O. J. Stafford, *Über das Dissoziationsgleichgewicht $S_8 \rightleftharpoons 4S_2$* . Die Vff. versuchten qualitativ festzustellen, ob die Dissoziation $S_8 = 4S_2$ in einer Etappe erfolgt, d. h. ob nur S_8 - u. S_2 -Moleküle existieren, oder aber in mehreren Etappen, d. h. ob nebenher auch noch S_4 - oder S_6 -Moleküle auftreten. Sie benutzten dazu ein von NERNST (Theoret. Chemie, 6. Auflage, S. 354) angegebenes Prinzip. Vermittelt ein einfaches Gas den Wärmetransport zwischen zwei Wänden, welche um einige Grade verschieden temperiert sind, so steigt gemäß der kinetischen Gastheorie mit steigender Temp. beider Wände die Wärmeleitung allmählich in

roher Annäherung linear an; befindet sich jedoch ein im Dissoziationszustande erhaltenes Gas im Raum, so findet an der kälteren Wand Vereinigung, an der heißeren Trennung statt und damit ein sich zu der durch die Bewegung der Moleküle vermittelten Wärmeleitung summierender Wärmetransport, so daß die Wärmeleitung extrem gesteigert ist. — Zur Unters. der *Wärmeleitung des Schwefeldampfes* wurde die SCHLEIERMACHERSche Methode angewandt (Verf. und App. siehe im Original). Die für Luft und Kohlensäure gefundenen Werte sind kleiner als die von SCHLEIERMACHER, WINKELMANN und SCHWARZE, und stimmen mit denen von WARBURG und GRAETZ überein. Beim Schwefeldampf wurden in den Kurven (Wärmeleitfähigkeit als Ordinaten, Temp. als Abszissen) je ein scharfes Maximum erhalten, was dafür zu sprechen scheint, daß die Dissoziation $S_8 \rightarrow S_2$ nur in einer Stufe vor sich geht. Nichtsdestoweniger dürfte, wenn man die Dissoziationsisothermen von PREUNER und SCHUPP (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 129; C. 1910. I. 798) mit in Betracht zieht, zweifellos die Koexistenz von S_8 -, S_6 - und S_2 -Molekülen anzunehmen sein, da sehr wohl die Dissoziationsgebiete von $3S_8$ -, $4S_6$ u. $S_8 \rightarrow 3S_2$ so eng übereinander greifen können, daß in den Wärmeleitungskurven relativ scharfe Maxima entstehen.

Die Resultate zeigen, daß die Messung der Wärmeleitfähigkeit ein vorzügliches Mittel abgibt, den *Dissoziationszustand eines Gases* zu erkennen, nur kann sie bei mehreren nahe beieinander liegenden Dissoziationsstufen zu falschen Schlüssen verleiten. (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 66—72. 16/6. [15/2.] Physik.-chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

A. Fowler und R. J. Strutt, *Spektroskopische Untersuchungen, die im Zusammenhang mit der aktiven Modifikation des Stickstoffs stehen. I. Spektrum des Nachglimmens.* (Vgl. STRUTT, S. 346.) Die Vff. geben eine genaue Beschreibung des Spektrums des Nachglimmens von reinem *Stickstoff*. Die Wellenlängen sind mit einer Genauigkeit bestimmt worden, die ausreicht, um die Serienzusammenhänge der verschiedenen Banden erkennen zu lassen. Die charakteristischen Banden des Nachglimmlichtes im Rot, Gelb u. Grün sind komplexe Gruppen, die mit einigen der Banden identisch sind, welche die als „erste positive Gruppe“ des Stickstoffs bekannte Anordnung bilden. Die zweite Gruppe der Banden des Nachglimmlichtes, die sich von 4312—2503 erstreckt, entspricht einer Gruppe von schwachen Banden, die bei der Entladung (ohne Kondensator) in Luft oder Stickstoff auftreten. Die dritte Gruppe deckt sich mit der dritten positiven Gruppe der Stickstoffbanden. Am charakteristischsten für die Kondensatorentladung, welche das Nachglimmen erzeugt, ist eine Serie von 7 komplexen Banden zwischen 2904 u. 2256, die früher nicht als zum Stickstoff gehörig erkannt worden sind. Wenn die Entladung nur das Linienspektrum des Stickstoffs entstehen läßt, wird kein Nachglimmen hervorgerufen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 377—88. 5/7. [25/5.*] South Kensington. Imp. Coll. of Science.)

BUGGE.

C. F. Hale und Fred F. Shetterly, *Wasserfreies Hydrazin. I. Ein geeigneter Apparat zur Darstellung von wasserfreiem Hydrazin.* Für die Darst. größerer Mengen von *wasserfreiem Hydrazin* haben Vff. den in Fig. 28 abgebildeten App. konstruiert, bei dem alle Kork- und Kautschukstopfen und -verbindungen vermieden sind, der eine geeignete Destillationskolonne enthält, für die Dest. im H-Strome und unter vermindertem Druck eingerichtet ist und eine geeignete Vorlage zum Fraktionieren, Probenehmen und Aufbewahren des Destillates enthält. Ein 500 ccm-Kolben A ist durch Glasschliff mit einem VIGREUXschen Destillationsrohr C (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 855; C. 1908. II. 1077) verbunden. Das in die Wand von C eingeschmolzene Wasserstoffeinleitungsrohr B führt etwas

unter die Mitte von *A*. *C* ist mit einem gewöhnlichen LIEBIGSchen Kühler *D* verschmolzen, der seinerseits mit der graduierten Vorlage *E* in Verbindung steht. Das Rohr *G* wird mit einer Vakuumpumpe verbunden, die mit einem geeigneten Zwischengefäß, Absorptionsröhren und einem Quecksilbermanometer versehen sein muß. Zur Darstellung des wasserfreien Hydrazins werden abgemessene Mengen Hydrazinhydrat und überschüssiges Entwässerungsmittel in der Weise zusammengebracht, daß kein Verlust an Hydrazindampf durch zu starke Erwärmung herbeigeführt wird. Zu diesem Zwecke werden entweder kleine Stücke des festen Entwässerungsmittels zur ganzen M. der Fl. gebracht, oder das Hydrat wird in kleinen Mengen auf die feste Masse gegossen, in jedem Falle unter zeitweisem Kühlen mit kaltem W. Nachdem der Kolben mit der VIGREUXschen Kolonne verbunden worden ist, wird $\frac{1}{2}$ —1 Stde. lang in einem Bade

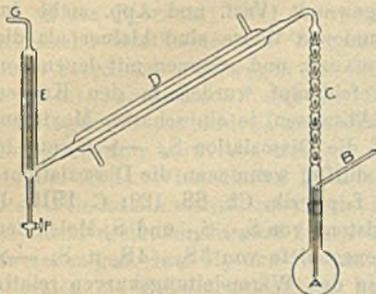


Fig. 28.

aus konz. CaCl_2 -Lsg. auf den Kp. des Hydrazins erhitzt, wobei das VIGREUXsche Rohr als Rückflußkühler wirkt. Dann wird ein langsamer H-Ström durch den App. geleitet und der Druck auf 30—2 cm Hg reduziert. Das Destillat wird von Zeit zu Zeit durch den Hahn *F* abgelassen, nachdem der Druck durch Zuströmenlassen von H auf den der Atmosphäre gebracht worden ist.

Eine Anzahl von Verss. zeigte, daß in dem App. in der angegebenen Weise durch eine einmalige Dest. aus 100%ig. Hydrazinhydrat und etwas mehr als der berechneten Menge Bariumoxyd wasserfreies Hydrazin erhalten werden kann. Bariumhydroxyd ist, wie zu erwarten war, ein weniger wirksames Entwässerungsmittel. Auch NaOH ist weniger wirksam. Unterwirft man Hydrazinhydrat ohne Anwendung eines Entwässerungsmittels in dem App. der fraktionierten Dest., so enthalten die ersten Fraktionen, wie nach den Verss. von SCOTT (Journ. Chem. Soc. London 85. 913; C. 1904. I. 1591) über die Dissoziation des Hydrazinhydrats zu erwarten ist, weniger, die letzten mehr N_2H_4 , als der Theorie für $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (64,0%) entspricht. Bei einem der Verss. der Vff. wurden Werte erhalten, die zwischen 56,64% N_2H_4 bei der ersten und 68,82% bei der letzten von 10 Fraktionen schwankten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1071—76. Juli. Ithaca, N.Y. CORNELL Univ.)

ALEXANDER.

H. Pélabon, Über die Metallographie des Systems Selen-Antimon. Da die Unters. des elektrischen Widerstandes und der EMKK. keinen Aufschluß über die Existenz der Verb. SbSe , Sb_2Se_3 u. Sb_3Se_4 gab, wurden die Sb-Se-Schmelzen mkr. untersucht. Enthält die Schmelze mehr Se, als der Verb. Sb_2Se_3 entspricht, so scheiden sich beim Erstarren Krystalle von Sb_2Se_3 in einer schwarzen, homogenen Se-Masse ab. Von den Sb-reicheren Mischungen bilden diejenigen mit weniger als 16 Atomen Se auf 100 Atome Mischung im fl. Zustande nur eine Phase, während sich bei denen mit 16—50 Atomen Se zwei fl. Phasen von fast gleicher Dichte erkennen lassen. Als einzige Verb. konnte mit Sicherheit nur Sb_2Se_3 festgestellt werden, deren Vorhandensein auch aus den Schmelzkurven hervorgeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 343—46. [31/7.*].)

MEYER.

W. Herz und Alfred Bulla, Die Perjodide und Perbromide der Erdalkalimetalle. (Vgl. HERZ, KURZER, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 869; C. 1910. II. 1646.)

Eine wss. Lsg. von BaJ_2 wurde mit wechselnden Jodmengen versetzt u. mit CCl_4 bei 25° geschüttelt. Aus dem Jodgehalt des CCl_4 kann man gemäß dem Verteilungskoeffizienten des J zwischen H_2O u. CCl_4 (85,5) die Menge des freien J in der wss. Phase berechnen. Ist darin die anfängliche Millimolzahl BaJ_2 auf 10 cem gleich a , wozu im ganzen — durch Titration feststellbar — b Millimole J_2 kommen, und bleiben x Millimole frei, so sind $b - x$ an das BaJ_2 gebunden, während die Menge des unverbrauchten BaJ_2 $a - (b - x)$ beträgt. Beim Einsetzen dieser Werte in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes $\frac{[\text{BaJ}_2] \cdot [\text{J}_2]}{[\text{BaJ}_4]} = \text{konst.}$ erhält man

$$\frac{[a - (b - x)] \cdot x}{b - x} = k. \text{ Die ermittelte Konstanz der } k\text{-Reihe erweist die Existenz}$$

des *Bariumperjodids*, BaJ_4 , in Lsg. Bei höheren Jodkonzentrationen werden die k -Werte stetig kleiner, was vielleicht im Sinne einer noch stärkeren Perjodidbildung zu erklären ist. Entsprechende Verhältnisse liegen beim *Strontiumperjodid*, SrJ_4 , und *Calciumperjodid*, CaJ_4 , vor; bei letzterem ist die Tendenz zum langsamen Abfallen der k -Werte noch etwas stärker. — Bei den Erdalkalimetallbromiden ist die entsprechende Tendenz zur Perbromidbildung vorhanden; die Dissoziationskonstante ist erheblich größer. Angeführt sind die Daten aus den Versuchsreihen für *Bariumperbromid*, BaBr_4 , u. *Calciumperbromid*, CaBr_4 . (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 254—56. 7/7. [13/4.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HÖHN.

C. Auer v. Welsbach, *Notiz über die Elemente des Thuliums*. (Vgl. S. 126.) Die angegebenen Wellenlängen der Spektrallinien sind zum Teil nach den Zahlen, die EXNER u. HASCEK für das Tm-Spektrum angegeben haben, korrigiert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 439—40. 10/8. [3/6.] Treibach in Kärnten. Vers.-Anst. u. Rastefeld. Privatlab.) HÖHN.

Fr. Doerinkel, *Untersuchungen über das System Manganoxydul-Kieselsäure*. In dem Referat (C. 1911. I. 1794) muß es S. 1795 erste Zeile von oben heißen: „Unter diesen Umständen ergab die krystalloptische Unters., welche Vf. mit Unterstützung von O. MÜGGE ausführte, klarere Resultate als die thermische Untersuchung.“ Im Schlußzitat ist die Angabe: Göttingen, Mineral. Inst. der Univ. zu streichen. GROSCHUFF.

James H. Walton jr. und Roy C. Judd, *Gleichgewicht in dem System: Bleinitrat und Pyridin*. Es ist seit längerer Zeit bekannt, daß Bleinitrat in Pyridin l. ist. SCHMUJLOW (Ztschr. f. anorg. Ch. 15. 1; C. 97. II. 461) hat die Verb. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ beschrieben und PINCUSOHN (Ztschr. f. anorg. Ch. 14. 379; C. 97. II. 311) die Verb. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$. Vf.

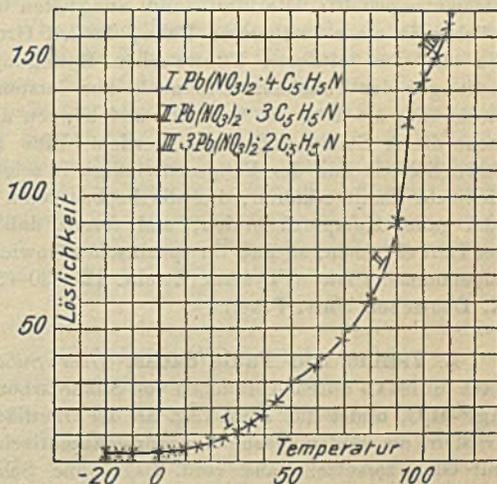


Fig. 29.

haben die *Löslichkeitskurve von Bleinitrat in Pyridin* (vgl. Fig. 29) zwischen $-19,4$ und 110° festgestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß drei bestimmte kristallinische

Verbb. von Bleinitrat und Pyridin sich mit der Lsg. im Gleichgewicht befinden, und zwar die Verbb. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Von diesen waren die erste und die letzte bisher unbekannt. Pb wurde volumetrisch durch Titration mit Ammoniummolybdat und Gerbsäure als Indicator in einer Lsg. des Pb-Salzes in Ammoniumacetat bestimmt. Zur Einstellung der Molybdatlg. wurden gewogene Mengen reinen Bleinitrats durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in das Sulfat übergeführt, dieses in Ammoniumacetat gel. und in der üblichen Weise mit Gerbsäurelsg. als Indicator titriert. 1 cem der Molybdatlg. entsprach 0,01300 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Durch Vorverss. wurde festgestellt, daß es keinen Einfluß auf die Ergebnisse hat, wenn die Ammoniumacetatlg. statt des Nitrates Bleisulfat enthält, und wenn eine kleine Menge Pyridin zugegen ist. Zur Entfernung der Hauptmenge des Pyridins wurde die Lsg. gekocht, bis der Geruch nach Pyridin nicht mehr wahrnehmbar war. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1036—41. Madison, Wis. Univ. of Wisconsin.)

ALEXANDER.

E. Weiß, *Ladungsbestimmungen an Silberteilchen*. In den Zwischenraum zwischen den Platten eines kleinen in einen Ebonitwürfel eingelassenen Kondensators wurde ein Luftstrom geleitet, der nach sorgfältiger Trocknung einen Rezipienten durchsetzt hatte, in welchem durch einen kurz dauernden Lichtbogen Silber zerstäubt wurde. Die zwischen den Kondensatorplatten schwebenden Silberteilchen wurden durch eine Bogenlampe seitlich beleuchtet und das Fallen einzelner Teilchen und ihr Steigen im elektrischen Felde (40, bzw. 20 Volt) mit einem horizontalen Mikroskop im mittleren Teile der Bahn verfolgt; es gelang öfter, dasselbe Teilchen über 20 mal fallen und steigen zu lassen. Die nach der STOKESSchen Formel aus den beobachteten Geschwindigkeiten berechneten Ladungen zeigen zwar beträchtliche Abweichungen voneinander, doch sind diese nicht größer, als sie nach den Gesetzen der BROWNSchen Bewegungen zu erwarten sind. Nimmt man an, daß die Abweichungen vom Mittel allein von der BROWNSchen Bewegung herrühren, so sind die beobachteten mittleren BROWNSchen Verschiebungen weit kleiner als die nach der EINSTEINSchen Formel berechneten. In einer Tabelle sind zusammengestellt: Die Fall- und Steigzeiten einer Anzahl beobachteter Silberteilchen in einer bestimmten Bahn, die auf Grund der STOKESSchen Formeln und die aus den mittleren BROWNSchen Bewegungen sich ergebenden Radien und Ladungen der Teilchen. Die nach dem letzten Verf. berechneten Ladungen sind nie kleiner als 4×10^{-10} E.S.E. und können allgemein annähernd als ganze Vielfache dieser Größe angesehen werden. Eine eindeutige Beziehung zwischen der Beweglichkeit und der Fallgeschwindigkeit zeigt die Tabelle nicht. Dies läßt sich vielleicht damit erklären, daß die beobachteten Teilchen nicht Kugelgestalt haben oder ganze Komplexe bilden, und ferner daß die Partikel chemische Verbb. mit der Luft eingehen, so daß ihr spezifisches Gewicht nicht das bei den Berechnungen angenommene ist. (Physikal. Ztschr. 12. 630—33. 1/8. [4/5.] Physikal. Inst. d. K. K. Deutschen Univ. Prag.)

BYK.

L. Vanino und Paula Sachs, *Über Silberfluorid und Silbersubfluorid*. Das nach MOISSAN durch Abrauchen von Silbercarbonat mit HF dargestellte Silberfluorid, $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet aus konz. Lsg. an der Oberfläche der Fl. schwarzbraune Krystallkrusten, am Boden glashelle quadratoktaedrische Krystalle, die sich in Berührung mit Glas zersetzen; aus verd. Lsg. ohne Schwarzfärbung parallel verwachsene Krystalle, die sich im Exsiccator bald oberflächlich gelb färben. An der Luft halten sie sich etwas länger. Die in der Literatur erwähnten braun gefärbten Prodd. sind anscheinend alle durch Ag_2O verunreinigt. Das Fluorsilber reagiert, in W. gelöst, in einer Platinschale neutral, in Glasgefäßen infolge teilweiser Zers.

alkal., es ist unl. in organ. Lösungsmitteln. Das nach GUNTZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 110. I. 337) dargestellte *Silbersubfluorid* erwies sich als ein Gemisch von Silber, Silberfluorid und Silberoxyd. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 623—29. 25/7. München. Univ.-Lab.) ALEFELD.

Marcel Guichard, *Über die Extraktion der Gase des Kupfers durch chemische Reaktionen und über die Bestimmung des Sauerstoffs.* (Vgl. S. 937.) Die Extraktion der Gase des Cu lediglich durch Erhitzen des Metalles im Vakuum liefert, wie i. c. gezeigt worden ist, einen nur unvollkommenen Aufschluß über den Gasgehalt des Cu. Vf. hat daher das Cu in einem völlig geschlossenen App. der Einw. chemischer Rkk. — B. von Cu_2J_2 und Cu_2O — unterworfen und hierbei pro 100 g Cu 22, bezw. 30 ccm Gas erhalten. Wurde das Cu jedoch vorher im Vakuum 14, bezw. 184 Stdn. auf 600° erhitzt, so lieferte der oxydierte Anteil pro 100 g nur 3, bezw. 0,38 ccm Gas. — Das technische Cu kann also gel. Gas in solcher Menge enthalten, daß die mit einem derartigen ausgeführten O-Bestst. einen Fehler von mehreren ‰ ergeben können. Die Resultate lassen sich dadurch verbessern, daß man ein Metall mit großer Oberfläche (am besten Draht von $\frac{1}{10}$ mm Dicke, dessen Oberfläche leicht durch Schmirgel gereinigt werden kann) verwendet und dasselbe zuvor längere Zeit im Vakuum auf 600° erhitzt. Auf diese Weise lassen sich die Fehler bei den O-Bestst. auf einige Zehntel ‰ reduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 272—75. [24/7.*]) DÜSTERBEHN.

S. Pienkowski, *Über den Einfluß des Lichtes auf die Leitfähigkeit dünner Gold- und Silberbleche.* Die Bestrahlung der Metalle übt keinen nachweisbaren Einfluß auf ihren Widerstand aus. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 603—4. 15/8. Physik. Inst. d. Univ. Lüttich.) LÖB.

Organische Chemie.

J. Timmermans, *Untersuchungen über die Gefrierpunkte organischer Flüssigkeiten.* Mit Hilfe eines elektrischen Widerstandsthermometers und sorgfältig konstruierter Flüssigkeitsthermometer wurden die EE. von ca. 60, durch fraktionierte Dest. gereinigten organ. Fl. bestimmt. Es zeigten: *n-Butan* Kp. $0,6^\circ$, E. -135° ; *Isobutan* Kp. $-10,2^\circ$, E. -145° ; *n-Pentan*, Kp. $36,15^\circ$, E. $-130,8^\circ$; *Isopentan* Kp. $27,95^\circ$, E. $-158,05^\circ$; *n-Hexan* Kp. $68,85^\circ$, E. $-94,3^\circ$; *Heptan* E. $-97,1^\circ$, *n-Octan* Kp. $125,8^\circ$, E. $-56,5^\circ$; *Düsodecan* Kp. $160,25^\circ$, E. $-52,5^\circ$; *Butyläthylen* E. $-98,5^\circ$; *Toluol* Kp. $110,7^\circ$, E. $-94,5^\circ$; *m-Xylol* Kp. 139° , E. $-53,6^\circ$; *Äthylbenzol* Kp. $136,15^\circ$, E. $-93,9^\circ$; *Diisobutyl* E. $-91,3^\circ$; *Methylenchlorid* Kp. -40° , E. $-96,7^\circ$; *Chloroform* Kp. $61,2^\circ$, E. $-63,3^\circ$; *Tetrachlorkohlenstoff* Kp. $76,75^\circ$, E. $-22,95^\circ$; *Dichlorbrommethan* Kp. $90,2^\circ$, E. -56° ; *Methyljodid* Kp. $42,5^\circ$, E. $-66,1^\circ$; *Äthylchlorid* Kp. 14° , E. $-140,85^\circ$; *Äthylbromid* Kp. $38,4^\circ$, E. -119° ; *Äthyljodid* Kp. $72,3^\circ$, E. $-110,9^\circ$; *Äthylenchlorid* Kp. $83,7^\circ$, E. $-35,3^\circ$; *Äthylenchlorobromid* Kp. $106,7^\circ$, E. $-16,9^\circ$; *Äthylidenchlorid* Kp. $57,3^\circ$, E. $-96,7^\circ$; *n-Propyljodid* Kp. $102,4^\circ$, E. $-101,4^\circ$; *Allylchlorid* Kp. $44,6^\circ$, E. $-136,4^\circ$; *Chlorbenzol* Kp. 132° , E. -45° ; *Brombenzol* Kp. $156,15^\circ$, E. $-30,6^\circ$; *Chloracetol* Kp. $69,6^\circ$, E. $-34,6^\circ$; *Schwefelkohlenstoff* Kp. $46,25^\circ$, E. $-111,6^\circ$; *Methylalkohol* Kp. $64,7^\circ$, E. $-97,1^\circ$; *Äthylalkohol* E. $-114,15^\circ$; *n-Propylalkohol* Kp. $97,4^\circ$; *Isobutylalkohol* Kp. $108,15^\circ$; *sek. Butylalkohol* Kp. $99,5^\circ$; *Isoamylalkohol* Kp. $131,6^\circ$; *Diäthyläther*, stabile Form, Kp. $-34,6^\circ$, E. $-116,2^\circ$; instabile Form, E. $-123,3^\circ$; *Methylal* Kp. $42,3^\circ$, E. $-104,8^\circ$; *Anisol* Kp. $153,8^\circ$, E. $-37,2^\circ$; *Aceton* Kp. $56,1^\circ$, E. $-94,3^\circ$; *Methyläthylketon* Kp. $79,6^\circ$, E. $-86,35^\circ$; *Isobuttersäure* Kp. $154,35^\circ$, E. -17° ; *Iso-*

valeriansäure Kp. 176,7°, E. —38°; *Methylformiat* Kp. 31,75°, E. —99,75°; *Äthylformiat* Kp. 54,05°, E. —80,5°; *Methylacetat* Kp. 56,95°, E. —98,05°; *Äthylacetat* Kp. 77,15°, E. —83,4°; *Äthylpropionat* Kp. 99,1°, E. —73,9°; *Diäthylloxalat* Kp. 185°, E. —40,6°; *Diäthylmalonat* Kp. 198,9°, E. —49,9°; *Äthylbenzoat* Kp. 212,9°, E. —34,2°; *Acetonitril* Kp. 81,6°, E. —44,9°; *Benzonitril* Kp. 191,3°, E. —13,1°; *o-Nitrotoluol*, stabile Form, Kp. 222,3°, E. —3,85°; instabile Form E. —9,55°; *Anilin* Kp. 184,4°, E. —6,2°; *Diäthylanilin* Kp. 216,5°, E. —38,1°; *Pyridin* Kp. 115,5°, E. —42°; *Chinolin* Kp. 238°, E. —22,6°. — *Quecksilber* hat E. —38,65°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 300—27. Aug.-Sept. Brüssel. Univ.-Lab. f. allg. Chemie.) HENLE.

Bruno Bardach, *Eine auf der Beeinflussung der Krystallgestalt des Jodoforms beruhende Reaktion aromatischer innerer Anhydride*. In den bisherigen Verss. (vgl. Chem.-Ztg. 35. 11; C. 1911. I. 541) haben die aromatischen Anhydride die Krystallgestalt des Jodoforms in statu nascendi beeinflußt. Vf. hat nun das physikalische Verhalten von Jodoform und aromatischen Anhydriden durch Krystallisationsverss. von Mischungen untersucht. Beim Mischen von einer wss. Euxanthinsäurelsg. mit 2%ig. alkoh. Jodoformlsg. wurden die nadelförmigen Jodoformkrystalle erhalten. Beim Euxanthon tritt die krystallformverändernde Wrkg. erst in dissoziierten Lsgg. auf, d. h. erst bei Anwendung von Quellwasser oder Spuren von Salzen. Die Substanzen, welche die Krystallform zu beeinflussen vermögen, lassen sich in 2 Gruppen scheiden. Die eine Gruppe bewirkt direkt, bezw. in dissociiertem Zustand nach Zusatz von Quellwasser, die B. der nicht stabilen Krystallform (Nadeln). Hierher gehören die Euxanthon- u. Euxanthinsäure. Die zweite Gruppe reagiert erst nach einer vorangehenden Einw. von Jod. So reagieren unter anderem die Körper dieser Gruppe bei der Jodoformbildung in statu nascendi. Die Rk. selbst wurde etwas abgeändert, so daß sie jetzt in 2 Teile zerfällt. 1. Eigentliche Anhydridrk. (besonders auf Euxanthonderivate). Man setzt zu einer verd. neutralen quellwasserhaltigen Lsg. tropfenweise 2%ig. alkoh. Jodoformlsg. zu. Fällt das Jodoform in dünnen Nadeln aus, so ist die Rk. positiv. Eiweiß ist, da es ebenso reagiert, vorher abzuscheiden. 2. Rk. auf Anhydrid- und ihnen nahestehende Komplexe. Entstanden bei 1. die gewöhnlichen hexagonalen Krystalle, so jodiert man eine Probe der alkoholfreien Lsg., indem man zu 3 cem wenige Tropfen LUGOLScher Lsg. (4J, 6JK auf 100 W.) und 1—2 cem NH₃ zufügt. Tritt durch das NH₃ sofort Aufhellung ein, so muß noch Jod zugefügt werden bis zum Eintritt einer schwärzlichen Färbung. Nach einer Stunde wird filtriert, mit Jodoformlsg. gefällt und mikroskopiert. Nadelförmige Krystalle deuten allgemein auf aromatische innere Anhydride (wie Cumarin) oder auf aromatische Oxyssäuren mit längerer Seitenkette, event. auch auf Polyoxyketone. Die Rk. zeigt, daß der Einfluß des Lösungsgenossen auf die Krystallform auch mit der chemischen Konstitution des Lösungsgenossen in Zusammenhang steht. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 545—48. 25/6. Wien.) ALEFELD.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über die Photolyse der Alkohole, Säureanhydride, Äther und Ester durch die ultravioletten Strahlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 262; C. 1911. I. 873.) Das Charakteristikum der Photolyse der Alkohole ist die starke Entw. von H (ca. 70% des Gesamtgases) neben gleichzeitiger B. von Aldehyd. Die Äther bilden bei der Photolyse ebenfalls keine CO₂, dagegen weniger H und mehr KW-stoffe als die Alkohole. Nach 5-stündiger Einw. einer Hg-Lampe in 2 cm Entfernung wurde *Methyläther* zu 75% in ein Gemisch von 7 Vol. CO, 13 Vol. H₂ und 80 Vol. CH₄ unter gleichzeitiger B. eines fl. Prod. verwandelt. *Äthyläther* lieferte 14,5 Vol. CO u. 85,5 Vol. eines Gemisches aus H, Methan u. Äthan, in welchem letzteres vorherrschte. — Die Säureanhydride

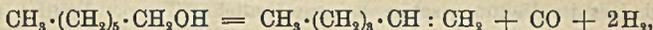
bilden bei der Photolyse keinen H; sie liefern weniger CO₂ und mehr CO als die zugehörigen SS. *Essigsäureanhydrid* bildet ein Gemisch aus 22 Vol. CO₂, 36 Vol. CO, 19 Vol. CH₄ und 23 Vol. C₂H₆. — Die Ester liefern unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen ein Gas, welches pro 100 cem enthält:

	H + KW-				H + KW-		
	CO	CO ₂	stoffe		CO	CO ₂	stoffe
<i>Methylformiat</i>	34,5	29	36,5	<i>Valeriansäureiso-</i>			
<i>Äthylformiat</i>	51	18	31	<i>butylester</i>	48	13	39
<i>Amylformiat</i>	64	11	25	<i>Methylcarbonat</i>	24,5	42	33,5
<i>Methylacetat</i>	36,5	25	38,5	<i>Methyloxalat</i>	55,5	31,5	13
<i>Äthylacetat</i>	55	14	31	<i>Äthyloxalat</i>	62,5	20,5	17
<i>Methylpropionat</i>	40	18,5	41,5	<i>Äthylsuccinat</i>	44,5	16	39,5
<i>Methylvaleriat</i>	44	15	41	<i>Äthyltartrat</i>	28	30	42
				<i>Äthylactat</i>	34	32	34

Bei der Photolyse der Ester herrscht im Gasgemisch das CO vor; der Ester entwickelt mehr CO als der zugehörige Alkohol und die zugehörige S. CO und CO₂ bilden zusammen etwa 66% des Gesamtgases. — *Acetessigester* liefert 44 Vol. CO, 20,5 Vol. CO₂ u. 35,5 Vol. H + KW-stoffe. — *Benzylformiat* entwickelt etwa 20-mal weniger Gas, als die aliphatischen Ester. Das Gas besteht zu $\frac{2}{5}$ aus CO₂ und zu $\frac{3}{5}$ aus CO. — *Äthylbenzoat* u. *Äthylsalicylat* sind selbst gegen energische Einw. der ultravioletten Strahlen beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 383—86. [7/8.*])

DÜSTERBEHN.

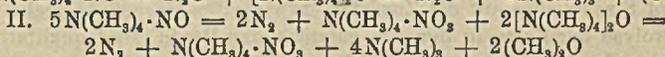
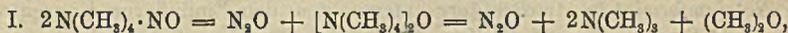
H. Van Beresteyn, *Eine neue, durch fein verteiltes Nickel hervorgerufene, katalytische Reaktion*. Erhitzt man *n-Heptylalkohol* in einer H-Atmosphäre über fein verteiltem Ni auf 220°, so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung:



und man erhält *α-n-Hexen*, C₆H₁₂, Kp.₇₆₁ 67,7—68,1°, D.⁰ 0,6831, D.^{15,5} 0,66888, n_D^{15,5} = 1,38319. Mit Br vereinigt sich dieser KW-stoff zu *1,2-Dibromhexan*, CH₂Br·CHBr·(CH₂)₃·CH₃, Kp.₁₅ 77—78°, D.^{13,5} 1,59625, n_D^{13,5} = 1,50601; mit HJ zu *β-Jodhexan*, CH₃·CHJ·(CH₂)₃·CH₃, Kp. 165°; mit H in Ggw. von fein verteiltem Ni zu *n-Hexan*, Kp.₇₆₀ 69,05°. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 293—300. August-September. Brüssel. Univ.-Lab. f. allg. Chemie.)

HENLE.

Prafulla Chandra Rây und Hemendra Kumar Sen, *Tetramethylammoniumhyponitrit und seine Zersetzung durch Hitze*. Das bei der quantitativen Umsetzung von Silberhyponitrit mit Tetramethylammoniumjodid entstehende *Tetramethylammoniumhyponitrit* wird durch Eindunsten seiner wss. Lsg. im Vakuum über H₂SO₄ in krystallinischer Form erhalten; es ist durch etwas hydrolytisch gebildetes Tetramethylammoniumhydroxyd verunreinigt, das jedoch die thermische Zers. des Salzes nicht stört. Erhitzt man das Salz in einem mittels einer Sprengelpumpe evakuierten Glasgefäß, so schm. es bei 55—60°; bei 75—80° beginnt eine Gasentw., die bei ca. 110° regelmäßig wird; nach dem Erreichen von 190° hinterbleibt ein kleiner Rückstand von Tetramethylammoniumnitrat u. -carbonat; letzteres



dürfte durch Absorption von CO₂ aus der Luft gebildet sein. Die entwickelten Gase werden durch Phosphorsäure von gebildetem Trimethylamin und Methyl-

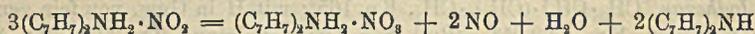
alkohol, der nur aus dem Hydroxyd stammt, befreit und analysiert, wobei die Anwesenheit von Methyläther, Stickoxydul und Stickstoff festgestellt wurde. Die quantitativen Resultate machen es sehr wahrscheinlich, daß bei der Zers. zwei Rkk. (I. u. II.) nebeneinander verlaufen, wobei $[N(CH_3)_4]_2O$ als hypothetisches Zwischenprod. angenommen wurde. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1466—70. August. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

Prafulla Chandra Rây und Jitendra Nath Rakshit, *Nitrite von Alkylammoniumbasen: Äthylammoniumnitrit, Dimethylammoniumnitrit und Trimethylammoniumnitrit.* (Vgl. S. 194.) *Äthylammoniumnitrit*, $C_2H_5O_2N_2$, gelbe Fl., D.³⁰₂₀ ca. 1,125, l. in Chlf., A., fast unl. in Ä.; zerfällt langsam schon bei gewöhnlicher Temp., unter regelmäßiger Zers. bei 60° im Vakuum der Sprengpumpe zu N_2 , A. und W.; nebenbei entstehen NO, Äthylamin und etwas Nitrosoalkylamin (vgl. LINNEMANN, LIEBIGS Ann. 161. 47). — *Dimethylammoniumnitrit*, $C_2H_5O_2N_2$, gelbliche Fl., zers. sich langsam schon bei gewöhnlicher Temp.; bei 60° entsteht hauptsächlich Nitrosodimethylamin; als Nebenprodd. wurden NO, Dimethylamin und Methylalkohol beobachtet; letzterer entsteht nach: $NH_2(CH_3)_2 \cdot NO_2 = 2CH_3OH + N_2$. — *Trimethylammoniumnitrit*, $C_3H_{10}O_2N_2$, sehr zerfließliche, grünliche Krystalle, F. 55°, die leicht in Trimethylamin und N_2O_3 dissoziieren. Ein Vergleich ergibt, daß primäre Alkylammoniumnitrite am meisten, tertiäre am wenigsten beständig sind. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1470—75. August. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

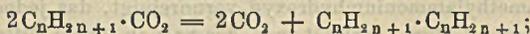
Prafulla Chandra Rây und Rasik Lal Datta, *Nitrite der Benzylammoniumreihe. Benzylammoniumnitrit und Dibenzylammoniumnitrit, ihre Sublimation und Zersetzung durch Hitze. Benzylammoniumnitrit*, $C_7H_{10}O_2N_2$, aus Benzylaminhydrochlorid und $AgNO_3$ in W., gelbliche Tafeln aus W., hygroskopisch, l. in A., Ä., Bzl., sublimiert im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temp., deutlich sichtbar bei 80° in weißen Krystallen; bei höherer Temp. schm. das Salz unter Zers. zu W., N_2 und Benzylalkohol. — *Dibenzylammoniumnitrit*, $C_{14}H_{18}O_2N_2$, farblose Krystalle aus W., zwl. in W., ll. in A., Ä., schm. und sublimiert bei ca. 110° im Vakuum, wobei sich ein kleiner Teil nach:



zers. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1475—77. August. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

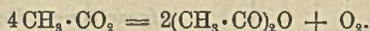
K. Hopfgartner, *Über die Elektrolyse der Lösungen einiger fettsaurer Salze in den entsprechenden wasserfreien Säuren.* Bei der Elektrolyse von fettsauren Salzen entstehen theoretisch auf 1 Vol. an der Kathode entwickelten H an der Anode 2 Vol. CO_2 und 1 Vol. Paraffinkohlenwasserstoff:



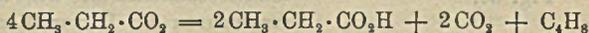
in wss. Lsg. treten jedoch außerdem noch O, Äthylenkohlenwasserstoffe, Alkohole, Säureester etc. auf. Vf. hat nun die elektrolytische Zers. von *Alkaliacetaten* gel. in wasserfreier *Essigsäure*, von *Alkalipropionaten* in wasserfreier *Propionsäure* und von *Natriumformiat* in *Ameisensäure* untersucht u. den Einfluß von Konzentration, Temp. und Stromdichte auf die Zus. der entwickelten Gase festgestellt. — Die bei der Elektrolyse der Lsgg. in den SS. entstehenden Prodd. sind qualitativ dieselben wie bei der Zers. angesäuerter wss. Lsgg. der gleichen fettsauren Alkalien, ihr Mengenverhältnis ist jedoch vielfach ein anderes. Eine Ausnahme macht das bei der Formiatelektrolyse gebildete *Kohlenoxyd*, das bei wss. Lsgg. noch nicht nach-

gewiesen wurde, und möglicherweise das aus Propionat entstehende *Butylen*. Temperaturerhöhung, Konzentrationssteigerung und Vermehrung der Stromdichte wirken bei Lsgg. in den SS. im allgemeinen im gleichen Sinn wie bei wss.; nur die Größe ihres Einflusses ist in beiden Fällen verschieden, und zwar bei den Säurelsgg. durchweg gering. — Aus dieser Gleichartigkeit des Verlaufes folgt, daß in beiden Fällen die Haupttrkk. dieselben sind; da aber bei den Lsgg. in den SS. W. ausgeschlossen ist, sind für die Formulierung der mutmaßlichen Vorgänge alle Rkk. außer Betracht zu lassen, die mit Teilnahme des W. rechnen, und zwar nach Möglichkeit auch bei den wss. Lsgg. In allen Fällen ließen sich im Anschluß an Formeln von HAMONET (C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 252; C. 96. II. 576) die Vorgänge als verschiedenartig verlaufende Wechselwrkgg. zwischen 2 oder mehr entladeneu Säureanionen darstellen.

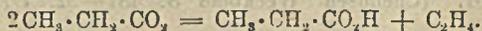
Die völlige Entwässerung von *Essigsäure* erfolgte durch wiederholtes Ausgefrieren und Stehen mit P_2O_5 ; das mit letzterem entstehende Essigsäureanhydrid läßt sich durch Ausgefrieren zum größten Teil wieder beseitigen und ist in geringen Mengen ohne Einfluß auf die Rk. — Als Prodd. der Elektrolyse von in Essigsäure gel. *Natriumacetat* wurden außer Wasserstoff, Kohlensäure und Äthan nachgewiesen Äthylen, Sauerstoff und Methylacetat. Mengenverhältnis der Gase z. B. 49,28% CO_2 , 1,17% C_2H_4 , 0,16% O, 21,06% C_2H_6 , 27,85% H. — Zu den Verss. über den Einfluß von Temp., Stromdichte an der Anode und Konzentration wurde *Kaliumacetat* benutzt, da dieses in Eg. leichter l. ist als Na-Acetat. Eine Erhöhung der Konzentration der Lsg. von 2,8% auf 8,8% bewirkt eine allerdings nicht große Annäherung der Zus. der Anodengase an die „normale“; Steigerung der Temp. hat bei gleicher Konzentration und Stromdichte Verstärkung der Abweichung vom normalen Vorgang zur Folge, Erhöhung der Stromdichte bewirkt deutliche Annäherung. Die Anodengase sind übrigens in den verwendeten SS. zll. — Die Menge des Äthylens ist bei allen in Betracht gezogenen Versuchsbedingungen gering. — Die Differenzen in der Zus. der Gase sind dem Auftreten nicht gasförmiger Prodd. bei der Elektrolyse zuzuschreiben. Nimmt man an, daß das Methylacetat nach der Gleichung: $2CH_3 \cdot CO_2 = CO_2 + CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ entsteht, so entsteht für jedes Mol. Methylacetat im Vergleich mit dem „normalen“ Vorgang an Stelle von 2 Vol. CO_2 nur eines und die B. des Äthans unterbleibt ganz; es müßte also für jedes mangelnde Vol. CO_2 ein gleiches Vol. Äthan an der normalen Menge fehlen. Die Versuchsdaten zeigen, daß diese Unterschiede sich tatsächlich immer im selben Sinne ändern. — Sauerstoff tritt anscheinend als regelmäßiger Bestandteil der Anodengase, aber immer in sehr geringer Menge auf; er entsteht vielleicht bei der B. von Essigsäureanhydrid:



Die Lsgg. von *Propionaten* in *Propionsäure* besitzen eine beträchtlich geringere Leitfähigkeit als gleichkonz. Lsgg. von Acetat in Essigsäure. Die gasförmigen Prodd. der Elektrolyse sind CO_2 , O, C_2H_4 , Butan und H, wahrscheinlich auch etwas Butylen; in der Lsg. läßt sich Propionsäureäthylester nachweisen. Zus. der Gase aus einer Lsg. von 13% Kaliumpropionat bei 75°: 45,74% CO_2 , 8,01% C_2H_4 , 0,16% O_2 , 15,24% C_4H_{10} , 31,07% H_2 . Die ungesättigten KW-stoffe spielen also unter den gasförmigen Zersetzungsprodd. bei der Elektrolyse von Alkalipropionaten in Propionsäure eine weit wichtigere Rolle als bei den Acetaten in Essigsäure. Die B. des Butylens würde nach der Gleichung:



erfolgen, die des Äthylens nach dem einfacheren Vorgang:



Mit steigender Temp. sinkt die Äthylenmenge, und zwar ist der Einfluß der Temp. bei höherer Konzentration größer als bei geringerer. Vergrößerung der Stromdichte vermehrt die Äthylenmenge. Betrachtet man die Butanmenge als Maßstab für den Umfang des „normalen“ Vorganges, so zeigt sich Zunahme des Butans mit steigender Temp., ebenso mit steigender Konzentration unter sonst gleichen Umständen eine Annäherung an die normale Zers.; ferner bewirkt in konz. Lsgg. Vergrößerung der Stromdichte eine Vermehrung des Butans. Die Abnahme der ungesättigten KW-stoffe kommt also der Butanbildung zugute. Dieser Zusammenhang erklärt es, daß der Gang der Butanbildung mit Zunahme der Temperatur entgegengesetzt ist zu dem der B. von Äthan bei der Acetat-elektrolyse.

Ameisensäure läßt sich durch P_2O_5 nicht trocknen, da dieses unter Aufschäumen Zers. bewirkt; die Reinigung erfolgte durch 2-maliges Ausgefrieren. Formiatlsgg. in Ameisensäure leiten besser als Acetate in Essigsäure. An Gasen entstanden z. B. bei einer Konzentration von 4,1% *Natriumformiat*, Temp. 17°, Stromdichte 0,51 Amp./qdm: 48,83% CO_2 , 0,23% O_2 , 0,24% CO , 50,73% H_2 . Die Wrkg. einer Abänderung von Konzentration (4,1—11,2%), Temp. (17—59°) und Stromdichte (0,51—1,05 Amp./qdm) auf die Zus. des Gasgemisches ist nur gering. Ein Anodenvorgang nach der Formel $2H \cdot CO_2 = H_2 + 2CO_2$ findet nicht statt, da H unter den Anodengasen fehlt. Die annähernde Gleichheit der Volumina von CO_2 und H erklärt sich durch folgende Wechselwrkg. zweier entladener Formiatanionen an der Anode: $2H \cdot CO_2 = H \cdot CO_2H + CO_2$. — Bei der Elektrolyse von wss. angesäuerten Formiatlsgg. ist ebenfalls die Menge des H annähernd gleich der des CO_2 ; der O-Gehalt der Gase nimmt mit steigender Konzentration in wss. Lsg. sehr rasch ab, in Ameisensäure nur unbedeutend. (Monatshefte f. Chemie 32. 523 bis 561. 29/7. [11/5.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

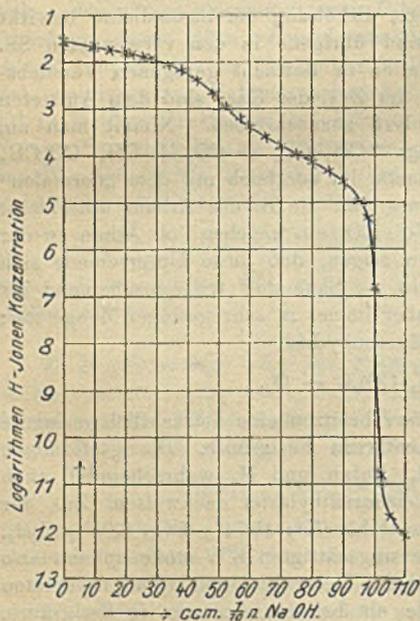


Fig. 30.

J. E. Enklaar, *Die Neutralisationskurve der Oxalsäure*. Mittels der früher (S. 196) mitgeteilten Methode wurde die Konzentration der H-Ionen bei der stufenweisen Neutralisation von Oxalsäure durch Natronlauge bestimmt. Die erhaltenen Werte sind tabellarisch und graphisch aufgezeichnet. Bei der graphischen Darst. (Fig. 30) sind auf der Abszissenachse die Anzahl zugefügter ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, auf der Ordinatenachse die Logarithmen der H⁺-Ionenkonzentration angegeben. Bei Zusatz von ca. 35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH kommt die Dissoziation des Ions HC_2O_4' in den Vordergrund. Die B. des normalen Salzes $Na_2C_2O_4$ beginnt kurz vor Zusatz von 100 ccm NaOH. Das Auftreten der zweiten Dissoziationsstufe wird auch durch ein Anwachsen der Dissoziationskonstante K

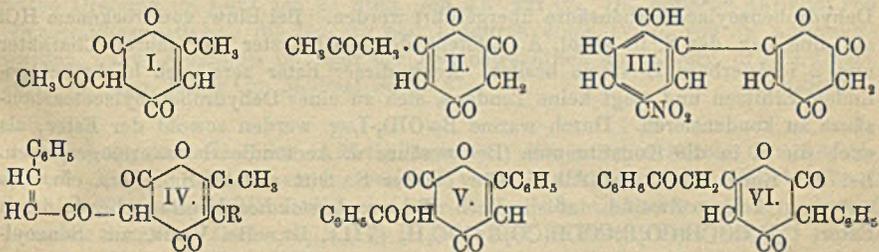
angezeigt; sie ist nach Zusatz von 38 ccm NaOH gleich 0,048, nach Zusatz von 43 ccm gleich 0,051. (Chemisch Weekblad 8. 487—92. 1/7. [15/6.] Utrecht.)

LEIMBACH.

G. Massol und A. Faucon, *Über die latente Schmelzwärme und die spezifische Wärme der Fettsäuren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 345; C. 1909. II. 1422.) Die spezifische Wärme der *Laurinsäure*, F. 43,62°, wurde bei -22,4° zu 0,388, bei 0° zu 0,430, bei +34,8° zu 0,540 Cal., in fl. Zustande bei +57,25° zu 0,515 Cal. gefunden. Die latente Schmelzwärme der Säure betrug 46,68 Cal., die latente Erstarrungswärme 37,42 Cal. — Die Laurinsäure und die von den Vf. studierten Fettsäuren im allgemeinen besitzen die Eigenschaften der von TAMMANN und dessen Schülern untersuchten festen Körper, welche aus einem deutlich kristallinischen und einem amorphen, festen Anteil zu bestehen scheinen. Auf die gleiche Ursache ist auch die Eigenschaft der Fettsäuren u. anderer fester Körper, in festem Zustande in der Nähe des F. eine höhere spezifische Wärme als in fl. Zustande zu zeigen, zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 268—70. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

William J. Hale, *Die Konstitution der Dehydracetsäure.* Nach FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 342; C. 92. I. 480) entspricht die Konstitution der *Dehydracetsäure* der Formel I., nach COLLIE (Journ. Chem. Soc. London 59. 179. 617) dagegen der Formel II., bezw. deren tautomeren Formen.

Die Unterss. verschiedener anderer Autoren (DIECKMANN und BREEST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3387; C. 1904. II. 1220; STOLLÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3026; C. 1905. II. 1324; BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4161; C. 1909. I. 156; BENARY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1070; C. 1910. I. 1463) bestätigen, daß dieser Verb. eine der beiden Strukturformeln besitzen muß, u. sprechen mehr zugunsten der FEISTSchen Annahme. Wenn Dehydracetsäure entsprechend der COLLIESchen Formel eine Acetylgruppe enthält, muß sie sich mit *Nitromalonaldehyd* zu einer Verb. von der Formel III. kondensieren lassen, da nach den Unterss. von HILL u. deszen Mitarbeitern (Amer. Chem. Journ. 22. 89; 24. 1; 33. 1; C. 99. II. 609; 1900. II. 560; 1905. I. 508) alle die Gruppe $-\text{CH}_2\text{COCH}_3-$ enthaltenden Verbb. eine starke Tendenz besitzen, sich mit Nitromalonaldehyd zu kondensieren. In der Tatsache, daß nach dieser Richtung hin ausgeführte Verss. vollkommen negativ verliefen, erblickt Vf. eine weitere Bestätigung der FEISTSchen Formel.



Um weiteres Material zur Sicherstellung der FEISTSchen Formel zu gewinnen, wurde die *Einw. von Benzaldehyd* bei Ggw. von S. oder Alkali geprüft. GOLDSCHMIEDT (Monatshefte f. Chemie 18. 437; 19. 461; 22. 659; C. 97. II. 744; 98. II. 978; 1901. II. 1054), HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 966. 3088; C. 1902. I. 870; II. 1110) und andere haben gezeigt, daß gesättigte unsymm. Ketone mit aromatischen Aldehyden in zweierlei Weise reagieren, und zwar bei Ggw. von Alkali vorzugsweise mit der Methylgruppe des Ketons, bei Ggw. von S. dagegen mit der Methylengruppe. STOERMER u. WEHLN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3649; C. 1902. II. 1310) haben gezeigt, daß der Verlauf der Kondensation wesentlich von der Art der substituierenden Gruppen beeinflußt wird. Da Benzaldehyd nur

dann die Tendenz besitzt, sich mit einer Methyl- oder Methylengruppe zu kondensieren, wenn sich eine CO-Gruppe in Nachbarschaft befindet, kann nach den FEISTSchen Formeln für Dehydracetsäure und Dehydraceticarbonsäure bei der Einw. von Benzaldehyd auf diese SS. nur je ein Benzalderivat (IV. R = H oder CO₂H) entstehen, und diese Kondensation wird nur in alkal. Lsg. leicht verlaufen. Bei der COLLIESchen Formel dagegen ist zu erwarten, daß in saurer Lösung sowohl die Methylengruppe des Acetonkernes, als die des Pyrononringes sich mit Benzaldehyd kondensieren. Da bei der COLLIESchen Formel für Dehydraceticarbonsäure die CO₂H-Gruppe sich am Ende der Acetylgruppe befindet, müßte bei der dieser stark sauren Gruppe benachbarten Methylengruppe die Neigung, sich mit Benzaldehyd zu kondensieren, besonders stark sein. Auch sind die Bedingungen für die Kondensation mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd besonders günstig; denn sowohl in Nachbarschaft des Pyrononringes, als auch im Ringe selbst, befindet sich je eine Methylengruppe. In Wirklichkeit kondensiert sich aber sowohl Dehydracetsäure als auch Dehydraceticarbonsäure nur mit einem Mol. Benzaldehyd, und zwar nur in alkal., nicht in saurer Lsg. Das Ausbleiben der Kondensation in saurer Lsg. zwingt zu der Annahme, daß bei der Dehydraceticarbonsäure sich eine Methylengruppe, nicht, wie es die COLLIESche Formel verlangt, in Nachbarschaft zur CO₂H-Gruppe befinden kann. Mit *Dehydrobenzoylacetsäure* kondensiert sich Benzaldehyd überhaupt nicht. Dies entspricht der FEISTSchen Formel (V.), während die COLLIESche Formel (VI.) eine Methylengruppe enthält, die zur Kondensation besonders befähigt sein müßte. Mit den bei den Verss. mit Benzaldehyd erhaltenen Resultaten stehen demnach nur die FEISTSchen Formeln im Einklang.

V. PECHMANN u. NEGER (LIEBIGS Ann. 273. 186; C. 93. I. 721) haben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäure Dehydraceticarbonsäure und aus dieser Dehydracetsäure selbst erhalten. V. PECHMANN nimmt bei dieser Reaktion die Bildung einer symmetrischen Diacetylaceticarbonsäure als hypothetisches Zwischenprodukt an. Verwendet man an Stelle von Essigsäureanhydrid in der V. PECHMANNschen Rk. *Benzoessäureanhydrid*, so entsteht ein gut kristallisierendes Prod., das auch mit Benzoylchlorid erhalten werden kann. Dieses Prod. enthält 2 CO₂H-Gruppen und 4 ionisierbare H-Atome. Da es sich beim Erhitzen noch vor dem Schmelzen zersetzt, konnte es nicht, wie erwartet wurde, in Dehydrobenzoylaceticarbonsäure übergeführt werden. Bei Einw. von trockenem HCl auf eine Lsg. der S. in absol. A. entsteht der Diäthylester, der sauren Charakter und 2 ionisierbare H-Atome besitzt. Auch dieser Ester zers. sich leicht bei gelindem Erhitzen und zeigt keine Tendenz, sich zu einer Dehydrobenzoylaceticarbonsäure zu kondensieren. Durch warme Ba(OH)₂-Lsg. werden sowohl der Ester, als auch die S. in die Konstituenten (Benzoessäure u. Acetondicarbonsäure) gespalten. Bei der Einw. von konz. Alkali oder starker S. tritt vollständige Zers. ein. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Verb. *Dibenzoylaceticarbonsäure*, bezw. deren Ester, C₆H₅COCH(CO₂R)COCH(CO₂R)COC₆H₅ (VII.), ist. Bei Verss. mit Benzoylessigsäureanhydrid an Stelle von Benzoessäureanhydrid wurde ein äußerst unbeständiges Prod. erhalten. Alle Verss., eine partielle Kondensation der Dibenzoylaceticarbonsäure zu bewirken, verliefen negativ. Auffallenderweise entsteht aber die V. PECHMANNsche Dehydraceticarbonsäure bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf Dibenzoylaceticarbonsäure. Dazu ist langandauerndes Kochen erforderlich, wenn das Anhydrid allein verwendet wird, während bei Zusatz von 1—2 Tropfen konz. H₂SO₄ die Einw. in wenigen Minuten beendet ist. Diese Rk. beweist, daß die Konstitution der hypothetischen Diacetylaceticarbonsäure dieselbe sein muß, wie die der Dibenzoylverb. Ein weiterer Beweis besteht darin, daß bei Einw. von Propionsäureanhydrid auf Dibenzoylaceticarbonsäure V. PECHMANNs Dehydropropionylaceticarbonsäure, F. 114—115° (l. c.) entsteht. Auf den

Diäthylester wirkt Essigsäureanhydrid nicht ein. Verss. mit anderen Anhydriden, insbesondere auch mit Phenylessigsäureanhydrid, zeigen übereinstimmend, daß die v. PECHMANNsche Interpretation des Reaktionsverlaufes richtig ist. Daraus ergibt sich aber, daß die FEISTSche Formel der Dehydracetsäure die einzig mögliche ist.

Experimentelles. *Benzaldehydracetsäure*, $C_{16}H_{12}O_6$ (IV., $R = CO_2H$). B. aus Dehydracetsäure u. frisch destilliertem Benzaldehyd bei 2—3-tägigem Schütteln der wss., etwas Alkali enthaltenden Lsg. Krusten citronengelber Nadeln (aus A.), F. 147—148° (korr.), ll. in Chlf., Bzl., Essigester, Aceton; h. A., zl. in Lg., wl. in Ä., unl. in W. Gibt bei 2—3-mal wiederholtem Sublimieren Dehydracetsäure (F. 109°). Zers. sich in alkoh. Lsg. bei Ggw. einer geringen Spur Alkali sehr schnell. In entsprechender Weise erhält man *Benzaldehydracetsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$ (IV., $R = H$). Krusten unregelmäßiger, fast farbloser Nadeln (aus W.), F. 105 bis 106° (korr.), sll. in Bzl., A., Chlf., Aceton, Ä., zl. in h. Lg. und h. W. Geht beim Sublimieren leicht wieder in Dehydracetsäure über. — *s-Dibenzoylacetondicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_7$ (VII., $R = H$). B. 32 g Benzoesäureanhydrid bringt man in einer Flasche auf dem Wasserbade zum Schmelzen, löst darin unter starkem Rühren 4 g rohe Acetondicarbonsäure (v. PECHMANN, l. c.) setzt etwas Ä. hinzu, um das Gemisch homogen zu machen, und füllt dann durch Zusatz einer größeren Menge Ä. Farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 162° (korr.) unter geringer Zers., l. in k. Aceton, Essigester, zl. in h. Chlf., Eg., A., Bzl., unl. in Ä., Lg., CCl_4 , W. Wird durch schwache Alkalien leicht in Benzoesäure und Acetondicarbonsäure gespalten. — *s-Dibenzoylacetondicarbonsäurediäthylester*, $C_{22}H_{22}O_7$ (VII., $R = C_2H_5$). Lange, farblose Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 70,5° (korr.), sll. in Essigsäure, Aceton, A., Chlf., Bzl., zl. in Lg., fast unl. in W. Zers. sich beim Erhitzen über den F. unter B. von Benzoesäure. Wird durch h. $Ba(OH)_2$ leicht unter B. von Acetondicarbonsäure verseift. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1119—35. Juli. Ann Arbor. Chem. Lab. of the Univ. of Michigan.)

ALEXANDER.

Lawrence J. Henderson, *Über die Unbeständigkeit der Glucose bei Körpertemperatur und Körperalkalität.* Wurden Lsgg., die ca. 2,4% Glucose u. außerdem ein Gemisch von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 enthielten, erhitzt, so sank die optische Drehung im Lauf von 24 Stdn. von 2,5° auf 0°. Die optische Aktivität von Glucose-Phosphatlsgg., die längere Zeit hindurch einer Temp. von 38° ausgesetzt wurden, nahm gleichfalls im Lauf der Zeit beträchtlich ab. (Journ. of Biol. Chem. 10. 3—7. Aug. HARVARD Medical School.)

HENLE.

R. Locquin, *Über das α -Methylauren.* Ein neucs sich vom Campher ableitendes Keton. Erhitzt man das von v. BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3625; C. 1900. I. 295) bei der Einw. des CAROSchen Reagenses auf Campher erhaltene Lacton, $C_{10}H_{16}O_4$, F. 189—191°, im Rohr 6 Stdn. mit der 16- bis 20-fachen Menge 20%ig. H_2SO_4 auf 160—165° oder, besser, mit 20%ig. Phosphorsäure auf 190—200°, so verwandelt sich dieses Lacton in CO_2 u. α -Methylauren. *α -Methylauren* (2,3,3,4-Tetramethylcyclopenten-4,5-on-I), $C_9H_{14}O$ (nebenstehend),

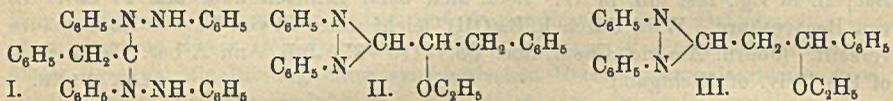
$CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot CH$
 $(CH_3)_2 \cdot \overset{\text{C}}{\text{C}} \text{---} \overset{\text{C}}{\text{C}} \cdot CH_3$

bewegliches, nahezu farbloses, opt.-inakt. Öl von campherartigem Geruch, Kp_{10} 82—86°, Kp_{18} 95—96°, D_4 1,062, fixiert in Chloroformlsg. in der Kälte Brom, bildet ein aus absol. A. in Blättchen krystallisierendes Semicarbazon vom F. 198°, swl. in sd. absol. A., und ein aus Bzl. krystallisierendes vom F. 150°, ll. in absol. A. Oxim, $C_9H_{15}ON$, Kp_{10} 122—128°, scheidet allmählich Krystalle vom F. 95—96° ab. Carb-anilidoxim, F. 101—102°, swl. in den organischen Lösungsmitteln.

Durch wss. 4%ig. $KMnO_4$ -Lsg. wird das α -Methylauren in der Kälte zu

γ -Keto- α, β, β -trimethylvaleriansäure oxydiert. γ -Keto- α, β, β -trimethylvaleriansäure-äthylester, $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Kp.₁₂ 105–107°; Semicarbazon, Krystalle aus absol. A., F. 158–159° (Hg-Bd), ll. in Ä. Die durch Verseifen des Esters gewonnene freie S. liefert bei der Einw. von NaOCl Trimethylbernsteinsäure. — 2,3,3,4-Tetramethylcyclopentanol-1, $C_9H_{18}O$, durch Reduktion des α -Methylaurenons mittels Na und A., Kp.₁₀ 87°, Geruch schwach minzenartig; Phenylurethan, Krystalle aus Lg., F. 113–114°. — 2,3,3,4-Tetramethylcyclopentanon, $C_9H_{16}O$, durch Oxydation des 2,3,3,4-Tetramethylcyclopentanol-1 mittels CrO_3 oder durch Reduktion des α -Methylaurenons mittels H in Ggw. von Pd, Kp. 178–180°, bildet zwei Semicarbazone, von denen das eine vom F. 232° in A. wl., das andere vom F. 182° in A. leichter l. ist und aus Bzl. krystallisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 284–87. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

B. Rasso, Studien über Hydrazoverbindungen. V. Über die Reaktion des Hydrazobenzols mit gemischten Aldehyden. (Gemeinsam mit Fritz Burmeister.) Wie die bisherigen Verss. (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 511; C. 1910. I. 171) ergeben haben, reagieren aliphatische Aldehyde leicht mit Hydrazobenzol unter B. farbloser „Hydrazoine“, während die früher aus aromatischen Aldehyden angeblich erhaltenen farbigen Hydrazoine sich als Gemische von Aldehyd mit Azobenzol erwiesen haben. Die Vff. untersuchen nun, ob die Hydrazoimbildung bei allen Aldehyden der aromatischen Reihe ausbleibt. Es ergab sich, daß die eigentlichen aromatischen Aldehyde keine Verkettungsprodd. mit Hydrazobenzol liefern, wohl aber trat mit Phenylacetaldehyd und Zimtaldehyd Kondensation ein.

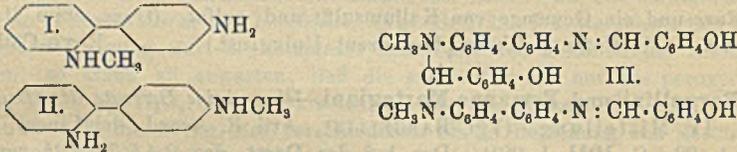


Experimentelles. Phenylacetaldehyd liefert beim Schütteln mit Hydrazobenzol in absoluten A. Phenyläthylidenbishydrazobenzol, $C_{22}H_{30}N_4$ (I.). Hellgelbe Nadelchen aus A. + W. F. 93–95°. Sehr unbeständig; ll. in A., Ä. u. Bzl. — Zimtaldehyd liefert beim Erhitzen mit Hydrazobenzol in absol. A. 1,2-Diphenyl-3-äthoxy- α -phenyläthylhydrazimethylen, $C_{23}H_{24}ON_2$ (II. oder III.). Weiße, prismatische Nadeln aus A. F. 135°. Der in die Verb. übergegangene A. wird bei 145° nicht abgegeben, ist also nicht als Krystallalkohol vorhanden. Liefert beim Erwärmen mit SS. Zimtaldehyd und Benzidin. Analog entsteht aus denselben Komponenten in methylalkoh. Lsg. 1,2-Diphenyl-3-methoxy- α -phenyläthylhydrazimethylen, $C_{22}H_{22}ON_2$ (analog II. oder III.). Weiße, rhombische Blättchen aus Methylalkohol. F. 163°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 249–59. 10/8. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ. Technol. Abteilung.) POSNER.

B. Rasso, Studien über Hydrazoverbindungen. VI. Über Methylhydrazobenzol und Monomethylbenzidin. (Gemeinsam mit Kurt Berger.) Die Vff. konnten in Hydrazobenzol mit Hilfe von Dimethylsulfat in benzolischer Lsg. und unter sofortiger Bindung der bei der Rk. freiwerdenden S. eine Methylgruppe einführen. Das zweite Wasserstoffatom konnte weder durch Methyl noch durch Säurereste ersetzt werden. Durch Umlagerung des erhaltenen Methylhydrazobenzols entstand nebeneinander Methylbenzidin und ein Methyl-diphenylin. Von beiden Körpern wurden verschiedene Derivate hergestellt und dadurch ihre Struktur bewiesen.

Experimentelles. Der F. des reinen Hydrazobenzols liegt bei 127°, nicht bei 131°. Hydrazobenzol liefert beim Kochen mit Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in Bzl. Monomethylhydrazobenzol, $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadel-

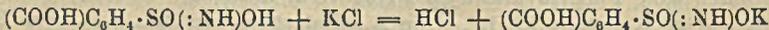
chen oder Prismen aus Lg. F. 75°; l. in A. und Ä., unl. in W. Sehr beständig. Färbt sich an der Luft nicht rot. Liefert mit Salzsäure, am besten in alkoh. Lsg. neben etwas Methylphenylin (s. unten) *Monomethylbenzidin*, $C_{13}H_{14}N_2 = (CH_3 \cdot NH)^4 C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot (NH_2)^4$. Krystalle aus Ä. + PAe. F. 83°; l. in Ä., A. u. Bzl. — $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Farblose, mkr. Blättchen aus A. Zers. sich bei 250–300°; sl. in W. — $C_{13}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbbrauner Nd.; zll. in W. Zers. sich in der Wärme Pikrat, $C_{13}H_{14}N_2 \cdot C_8H_3O_7N_3$. Mkr., gelbe Nadeln aus W. Zers. sich bei 167–169°; l. in W., A. und Bzl. — *Diacetylverb.*, $CH_3 \cdot CON(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Weiße, dreikantige Prismen aus A. F. 238–239°; l. in A., unl. in Ä., unl. in verd. Salzsäure. — *Dibenzoylverb.*, $C_{27}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Mkr., weiße Nadeln aus A. F. 231–233°; l. in A. und Bzl., unl. in Ä., unl. in verd. SS. — *o-Oxybenzalmethylbenzidin*, $C_{20}H_{18}ON_2 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$. Aus Methylbenzidin u. Salicylaldehyd in A. beim Erwärmen. Krystalle aus Bzl. F. 194°; l. in verd. H_2SO_4 . Methylbenzidin liefert beim Erhitzen

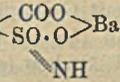


mit Methyljodid das bekannte *Tetramethylbenzidin*. — *Methylbiphenylin* (I. oder II.) entsteht ebenfalls aus Methylhydrazobenzol und Salzsäure in alkoh. Lsg. u. findet sich als Chlorhydrat in der Mutterlauge vom Methylbenzidinchlorhydrat. Die Base bildet eine zähe, gelbe, stark lichtbrechende M. vom Kp_{25} ca. 255°. — *Diacetylverb.*, $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (analog I. oder II.). Rhombische Blättchen aus absol. A. F. 327°; unl. in verd. Salzsäure, l. in A., unl. in Ä. — *Verb.* $C_{17}H_{16}O_2N_4$ (III). Aus Methylbiphenylin und Salicylaldehyd beim Erwärmen in alkoh. Lsg. Rötlichgelbe Krystalle aus Xylol. F. 255°; unl. in verd. SS. und Alkalien. Methylbenzidin liefert beim Diazotieren und darauffolgendem Kuppeln mit Dimethylanilin *Nitrosomethylbenzidinazodimethylanilin*, $C_{21}H_{21}ON_5 = NO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Orangefarbiger Nd. Mkr. Blättchen aus Aceton. Zers. sich bei 243°; unl. in A. Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure *Methylbenzidinazodimethylanilin*, $C_{21}H_{22}N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Mkr. Nadeln aus Aceton. F. 234°. — Dihydrochlorid, $C_{21}H_{22}N_4 \cdot 2HCl$. Krystalle aus A. + HCl. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 260–77. 10/8. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ. Technol. Abt.)

POSNER.

P. Bertolo, *Einwirkung von nascierendem Chlor auf das Saccharin*. Bei längerer Einw. von aus HCl und $KClO_3$ entwickeltem Chlor auf Saccharin entsteht anscheinend *o-Chlorbenzoesäure*. Dagegen bildet sich bei vorsichtiger Einw. von nascierendem Chlor eine Verb. der Formel $(COOH)C_6H_4 \cdot SO(:NH)OK$, indem zunächst Hydrolyse nach der Gleichung: $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle NH + H_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} COOH \\ SO(:NH)OH \end{smallmatrix} \right\rangle$ eintritt, u. dann durch Einw. der Sulfogruppe auf das während der Cl-Entw. entstandene KCl:

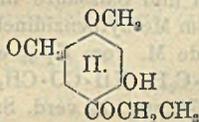
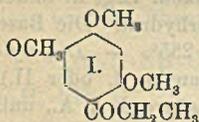


sich die K-Verb. bildet. Diese K-Verb. gibt mit $BaCO_3$ das Ba-Salz $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} COO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle Ba$,


aus dem aber die entsprechende freie S. noch nicht rein erhalten werden konnte.

Experimenteller Teil. 20 g Saccharin in 400 cem verd. HCl (1 Tl. mit 2 Tln. W.) wurden vorsichtig mit kleinen Mengen KClO₃ versetzt, dann und wann geschüttelt u. etwa 1 Stde. erhitzt, worauf alles Saccharin gel. ist. Das so erhaltene K-Salz, (COOH)C₆H₄·SO:(NH)OK, bildet farblose, durchscheinende, trimetrische (S. DI FRANCO) Krystalle, F. 285—286°, l. in W., unl. in wasserfreien organischen Solventzien. a : b : c = 1,46335 : 1 : 1,79093 · (001) : (101) = 50° 45'; (001) : (111) = 65° 15'. Liefert in wenig W. mit frisch gefälltem BaCO₃ das Ba-Salz, C₇H₅O₄NSBa, 1½ H₂O, weiße Nadeln, bei 110° wasserfrei. Bei Einw. von etwa 300 cem einer w. 50% ig. KOH auf das K-Salz (10 g) in möglichst wenig W. entsteht das Monokaliumsalz der *o*-Benzolsulfonsäure, (COOH)C₆H₄·SO₂OK, aus dem mittels BaCO₃ das entsprechende Ba-Salz, C₆H₄ <math>\begin{matrix} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2\text{O} \end{matrix}> \text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}, bei 110° wasserfrei, beim Erhitzen oder beim längeren Kochen seiner wss. Lsg. sich zers., gewonnen wurde. Mit Benzoylchlorid liefert die K-Verb. (COOH)C₆H₄SO:(NH)OK, eine noch näher zu untersuchende Benzoylverb. Beim Schmelzen mit KOH gegen 360° liefert das K-Salz *Salicylsäure* und ein Gemenge von Kaliumsulfat und -sulfat. (Gazz. chim. ital. 41. I. 698—705. 30/8. Catania. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTM-Cöthen.

G. Bargellini und Ermanno Martegiani, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinons*. IV. Mitteilung. (Vgl. BARGELINI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 22; C. 1911. I. 981). Der bei der Darst. des 2,4,5-Trimethoxypropio-



phenons (Formel I.) als Nebenprod. auftretende Dimethyläther entspricht wohl der Formel II. des 4,5-Dimethoxy-2-oxypropio-phenons, wenn sich auch ein direkter Beweis dafür bisher nicht erbringen ließ. — Zur Darst. des 1,2,4-Trimethoxybenzols wurden 20 g Oxyhydrochinontriacetat in 40 cem Methylalkohol

und 70 cem Dimethylsulfat allmählich mit 60 g NaOH in 60 cem W. unter Rühren und Kühlen u. dann noch mit 200 cem W. versetzt. (Ausbeute aus 100 g Chinon, 200 g Triacetat und daraus 120 g Trimethyläther). Dieser Trimethyläther (30 g) auf dem Wasserbade, in CS₂ gelöst, mit 18 g Propionylchlorid und 25 g sublimiertem AlCl₃ erwärmt, ergab 24 g Trimethoxypropio-phenon und 11 g 4,5-Dimethoxy-2-oxypropio-phenon, C₁₁H₄O₄, weiße Nadeln (aus verd. A.), bei 120° erweichend u. bei 124—126° geschmolzen, ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton und Essigester, l. in sd. W.; die wss. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ grün, in konz. H₂SO₄ grüngelb. *Acetylprod.*, C₁₃H₁₆O₆. B. aus 2 g Dimethyläther, 4 g geschm. Natriumacetat u. 20 cem Acetanhydrid. Weiße Nadelchen (aus verd. A.), F. 117—118°, l. in sd. W. u. A., ll. in Bzl., Chlf. und Aceton, l. in konz. H₂SO₄ mit gelbgrüner Färbung. *Benzoylprod.*, C₁₈H₁₈O₆. B. aus einer Lsg. des Dimethyläthers in NaOH durch überschüssiges Benzoylchlorid. Lange, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 110—111°, unl. in W., ll. in A., Aceton, Bzl. und Chlf., l. in konz. H₂SO₄ mit gelbgrüner Färbung. — In alkal. Lsg. geht der Dimethyläther bei Behandlung mit etwas überschüssigem Dimethylsulfat in das Trimethoxypropio-phenon, F. 106—108°, über, das noch durch das bereits beschriebene Semicarbazon, F. 166—167°, identifiziert wurde. Das entsprechende Phenylhydrazon, C₁₈H₂₂O₃N₂, aus der alkoh. Lsg. des Trimethyläthers (1,2 g) durch 0,6 g Phenylhydrazin in wenig verd. Essigsäure bereitet, bildet (aus verd. A.) weiße Krystalle, F. 113°, ll. in A., Essigsäure und Bzl., l. in konz. H₂SO₄ mit Gelbgrünfärbung. *Monoxim*, C₁₂H₁₆O₅N. B. aus 2 g Trimethoxypropio-phenon in 15 cem Amylalkohol und 1,1 g Amylnitrit durch 5 cem konz. HCl. Gelbgrüne Blättchen (aus wss. A.), F. 146—148°, ll. in A., Aceton, Chlf., sd. W., weniger l. in Bzl., l. in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe; die alkoh. Lsg. färbt sich mit einer alkoh.

Nickelacetatlg. rotbraun. Gibt (0,8 g) in 40 cem A. mit 0,25 g Hydroxylaminchlorhydrat und einem Tropfen HCl das entsprechende *Dioxim*, $C_{12}H_{10}O_5N_2$, gelbliche Nadeln (aus sd. W.), F. 206—207°, ll. in A. und Aceton, weniger l. in Bzl. und Chlf. Die alkoh. Lsg. gibt mit einer w., alkoh. Nickelacetatlg. einen roten, kristallinen Nd., der aus sd. A. oder Essigsäure unverändert kristallisiert. Liefert in alkoh. Lsg. mit überschüssigem Pyridin und wss. $FeSO_4$ einen roten Nd. Mit Phenylhydrazin (0,35 g) in wenig verd. Essigsäure gibt das *Monoxim* (0,7 g) in wenig A. bei kurzem Erhitzen das *Oxim-Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{21}O_4N_3$, weißes Krystallpulver (aus wss. Essigsäure), F. 246—248°, wl. in W. und A., ll. in Aceton und Bzl., weniger l. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit Grünfärbung. Verss., diese Verb. sowie die Oxime zu verseifen, führten bisher nur zu geringen Mengen einer Verb., F. 133°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 18—25. 2/7. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

H. Colin und A. Sénéchal, *Einwirkung der Säuren auf die katalytische Oxydation der Phenole durch die Ferrisalze*. (Vgl. S. 673.) Da die schwachen SS. eine sehr große Neigung zur B. komplexer Salze mit den Metallen der Eisengruppe besitzen, so stand zu erwarten, daß die schwachen SS. auf das peroxydatische System $FeCl_3 + H_2O_2$ viel stärker wirken als die starken SS., wie H_2SO_4 und HCl, und daß die Wrkg. der verschiedenen SS. in Beziehung zur Beständigkeit der komplexen Salze steht, welche dieselben zu bilden vermögen. Die in der l. c. angegebenen Weise mit Essig-, Milch-, Äpfel-, Wein-, Citronen- und Oxalsäure in Konzentrationen von 0,04-, 0,2- und 0,4-normal angestellten Verss. bestätigten die obigen Erwartungen. — Unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen dürfte die B. komplexer Salze nicht die einzige Erscheinung sein, welche die peroxydatische Wrkg. des Fe beeinflusst. Obgleich nämlich das Fe gegenüber dem KCNS durch einige der untersuchten SS. in gleicher Weise maskiert wird, ist die Oxydationsgeschwindigkeit in Ggw. dieser SS. nichtsdestoweniger eine sehr verschiedene. Ferner verzögern verschiedene organische Verbb., welche, wie Zucker, Glycerin, Acetylaceton, mit dem Fe komplexe Verbb. eingehen, die Oxydationsgeschwindigkeit des Hydrochinons nur wenig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 282—83. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Einwirkung des Anisaldehyds und Piperonals auf die Natriumverbindung des Benzylcyanids*. (Vgl. S. 202.) Beide Aldehyde reagieren mit der Na-Verb. des Benzylcyanids energisch unter B. ungesättigter Nitrile, wobei ein Teil des Aldehyds zur korrespondierenden S. oxydiert wird. *α -Phenyl-p-methoxyzimsäurenitril*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$, weiße Nadeln, F. 93°. Ausbeute 50%. *α -Phenyl-3,4-methylenedioxyzimsäurenitril*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$; Ausbeute 71%. Durch Erhitzen mit amylalkoh. Natronlauge werden die beiden Nitrile zu *α -Phenyl-p-methoxyzimsäure*, weiße Nadeln, F. 188°, bezw. *α -Phenyl-3,4-methylenedioxyzimsäure*, weiße Nadeln, F. 233°, hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 350—51. [31/7.*].) DÜSTERBEHN.

Michael Pfannl, *Über den Austausch primärer, sekundärer und tertiärer Alkyle bei den Estern organischer Säuren*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 301; C. 1910. II. 460; KOMNENOS, Monatshefte f. Chemie 32. 77; C. 1911. I. 973.) Zweck der Arbeit war, festzustellen, ob auch sekundäre und tertiäre Alkyle in Säureestern mit primären in Wechselwirkung treten, und in welcher Weise Länge und Struktur des Alkyls, insbesondere sein sekundärer oder tertiärer Charakter die Umsetzungsgeschwindigkeit beeinflussen. Als Alkohole von steigendem Kohlenstoffgehalt wurden angewandt Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylalkohol, als Alkohol mit ver-

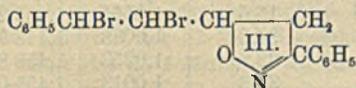
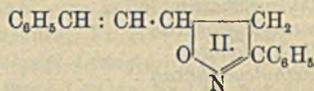
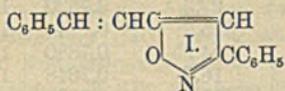
zweiter Kette Isobutylalkohol, als sekundärer Alkohol Isopropylalkohol, als tertiärer Trimethylcarbinol, als S. Terephthalsäure, in einem Fall Benzoesäure. Die Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte nach der l. c. angegebenen Methode. Wurde jeweils die 0,5 g *Terephthalsäuredimethylester* entsprechende Menge des höheren Esters in 10 ccm absol. CH_3OH dem Umwandlungsprozeß unterzogen, so verstrichen zwischen dem Zufügen der zur Verseifung einer Alkylgruppe ausreichenden Methylatmenge und der Dimethylesterabscheidung bei Verwendung von *Diäthylester* 1 Min. 40 Sek., *Di-n-propylester* 3 Min. 50 Sek., *Di-n-butylester* 3 Min. 30 Sek., *sekundärer Diisobutylester* 5 Min. 40 Sek., *Diisopropylester* 14 Min. 10 Sek.; bei *Ditertiärbutylester* erfolgte innerhalb 48 Stdn. keine krystallinische Abscheidung. Diese Daten zeigen, daß die Länge des Alkyls die Umwandlungsgeschwindigkeit nur wenig beeinflußt, daß jedoch die Verzweigung der Kette und insbesondere der sekundäre und tertiäre Charakter des Alkyls verzögernd wirken. — Der Austausch von Methyl gegen die sekundäre Isopropylgruppe erfolgt in den Estern der Terephthalsäure ebenso glatt wie der gegen primäre Alkyle, schon bei gewöhnlicher Temp. und mit sehr geringen Alkalimengen; gegen die tertiäre Butylgruppe hingegen wird Methyl nur bei Anwendung beträchtlicher Alkalimengen und in der Hitze, aber selbst dann noch nicht quantitativ, ausgetauscht. — Die Methode des Alkylaustausches in den Estern organischer SS. durch Alkylat eignet sich sehr gut zur *Darst. schwer erhältlicher Ester* von einem leichter zugänglichen aus.

Benzoessäuremethylester setzt sich mit Trimethylcarbinol bei Ggw. von $\frac{1}{10}$ der zur Verseifung nötigen Menge tertiären Kaliumbutylats auch bei 24-stdg. Stehen nicht um; dagegen erfolgt bei 1-stdg. Kochen mit der zur Verseifung nötigen Menge Butylats in tertiärbutylalkoh. Lsg. zum größten Teil Austausch des Methyls gegen Tertiärbutyl, und nur ca. 20% des verwendeten Alkylats werden zur Verseifung verbraucht. — *Benzoessäuretertiärbutylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{10} 94°; beginnt unter gewöhnlichem Druck bei 213° zu sd., wobei er sich in Benzoessäure und *Butylen*, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, spaltet. — *Terephthalsäure-n-butylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, entsteht quantitativ aus Terephthalsäuredimethylester in n-Butylalkohol mit $\frac{1}{5}$ der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen Menge n-Butylat bei 24-stdg. Stehen; stark lichtbrechendes Öl, bezw. weiße Nadeln, F. 16°. — Ebenso leicht und quantitativ erfolgt die Umsetzung des Dimethylesters zum *Diisobutylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$, mit $\frac{1}{10}$ der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen Menge Isobutylat; nur ca. 30% des Alkalis werden zur Verseifung verbraucht. F. 55°.

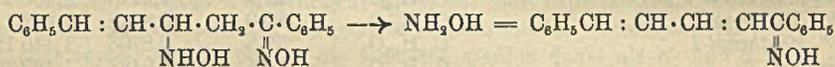
Der durch Austausch von Methyl gegen Isopropyl erhältliche *Terephthalsäure-diisopropylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$, F. 55°, zeigt eine auffallende Tendenz zur Verseifung zu Isopropylestersäure. Verwendet wurde die zur Verseifung einer Methylgruppe nötige Isopropylatmenge, von der ca. 30% zur Verseifung verbraucht wurden. Der ganze nicht verseifte Anteil geht in Diisopropylester über. — *Terephthalsäureisopropylestersäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$, feine, weiße Nadeln (aus h. Bzn.), F. 166°; unl. in W., sl. in A. und Ä. Das Na-Salz ist ll. in W. — Verss. zur Überführung des Terephthalsäuredimethylesters in den Tertiärbutylester mit unzureichenden Mengen Kaliumtertiärbutylats verliefen in der Kälte und beim Kochen erfolglos. Bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Tertiärbutylalkohol unter Zusatz der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen Menge tertiären Butylats sind 50% des Dimethylesters verseift, 25% in Ditertiärbutylester und 25% in Methyltertiärbutylester übergegangen. Menge des noch vorhandenen Alkalis ca. 48%. — *Terephthalsäureditertiärbutylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$, dicke Prismen (aus CH_3OH , Löslichkeit 1:40), F. 118°; durch KOH 1:1 nicht verseifbar. (Monatshefte f. Chemie 32. 509—22. 29/7. [18/5.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

R. Ciusa und A. Terni, *Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone vom Typus RCH:CH:CH:CHOC₆H₅*. (Vgl. CIUSA und BERNARDI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 58; C. 1910. II. 882.) *Benzal- α -cinnamalacetophenonhydroxylaminnoxim*, C₂₄H₂₂O₂N₂. B. bei 1-stdg. Kochen alkoh. Lsgg. von Benzaldehyd (1 Mol.) und α -Cinnamalacetophenonhydroxylaminnoxim (1 Mol.) am Rückflußkühler. Krystallinische M. (aus A.), F. 175°, wl. in organischen Solvenzien. Liefert (14 g) in 100 ccm 10% ig. KOH beim Erhitzen mit 31 g KMnO₄ in möglichst wenig W. auf dem sd. Wasserbade unter Entw. nitroser Dämpfe Benzoesäure und *Styrylphenylisooxazol*, C₁₇H₁₃ON (Formel I.), farblose Blättchen, F. 138°, wl. in k. A. und Essigsäure, zl. in w. A., sl. in Ä., Chlf. und Bzl., unl. in Alkalien, entsprechend



der B. des Diphenylisooxazols aus Benzalacetophenonhydroxylaminnoxim (CLAUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 54. 505). Mit NaNO₂ (1 Mol.) in möglichst wenig W. liefert das α -Cinnamalacetophenonhydroxylaminnoxim in Eg. in der Kälte eine bereits von CIUSA u. TERNI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 724; C. 1908. II. 711) bei der Rk. zwischen Cinnamalacetophenon und Hydroxylaminchlorhydrat in Ggw. von Natriumacetat als Nebenprod. erhaltene Verb. C₁₇H₁₅ON, das *Styryldihydroisooxazol* (Formel II.), F. 124°, sl. in Ä., Chlf., Aceton, w. A. u. Essigsäure. Dieses addiert in Chlf.-Lsg. Brom zur *Dibromverb.* (Formel III.), farblose Nadeln (aus A.), C₁₇H₁₅ONBr₂ (Formel III.), F. 145°. Bei kurzem Kochen mit 90% ig. Essigsäure oder mit n-HCl bildet das α -Cinnamalacetophenonhydroxylaminnoxim nach der Gleichung:



unter Abspaltung von 1 Mol. Hydroxylamin das α -Oxim, F. 135°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 25—30. 2/7. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. F. Eijkman, *Refraktometrische Untersuchungen*. (Forts. von Chemisch Weekblad 6. 699; C. 1909. II. 2146.) Für 28 organische Verbb. wurden die Werte von D, n_a, n _{β} , n, und die Brechungsindices für die rote, gelbe, grüne, blaue und dunkelblaue Linie des Heliumspektrums bestimmt, und es wurden aus diesen Werten die Molekularrefraktionen nach GLADSTONE und DALE, nach LORENZ und nach EIJKMAN berechnet. Die für D. u. n_a ermittelten Zahlen sind in der nachfolgenden Tabelle mitgeteilt, wogegen bezüglich der übrigen optischen Konstanten und bezüglich der bei Berechnung der Dispersion sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten auf das Original verwiesen werden muß.

Die Darst. von 1,4- und 1,2-Dimethyl- und von 1,3,5- und 1,2,4-Trimethylcyclohexan geschah durch Hydrierung der entsprechenden aromatischen KW-stoffe mittels H in Ggw. von Ni. 1,4-Dimethylcyclohexan hatte E. —32 bis —33°, Kp.₇₆₃ 120—120,2°, 1,3,5-Trimethylcyclohexan E. ca. —50°, Kp. 136—140°; 1,2-Dimethylcyclohexan Kp.₇₃₁ 124,5°; 1,2,4-Trimethylcyclohexan Kp.₇₆₉ 141,5—144°. — Pulegan (1-Methyl-3-isopropylcyclopentan) wurde bei Hydrierung von Pulegensäure als Nebenprod. gewonnen und zeigte Kp.₇₆₈ 141,5—142°. — Cyclopentylcarbonsäure wurde in der Weise bereitet, daß man aus α -Oxycyclopentylcarbonsäure H₂O abspaltete und die resultierende Cyclopentencarbonsäure bei 170—175° mit Ni und

H hydrierte; sie zeigte F. 3,5°, Kp.₇ 92—93°. — Die Darst. der Cyclobutylcarbon-
säure, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (F. —2°, Kp._{2-2,5} 74—75°), geschah durch Kon-
densation von Dinatriummalonensäureester mit Trimethylenbromid, Verseifung des
gebildeten Cyclobutyldicarbonsäureesters und Dest. der resultierenden Cyclobutyl-
dicarbonensäure.

	Formel	Be- obachtung- temp. °	D.	n _a
1,4-Dimethylcyclohexan	C ₈ H ₁₆	22,2	0,7620	1,418 35
1,3,5-Trimethylcyclohexan	C ₉ H ₁₈	15,7	0,7744	1,426 83
1,2-Dimethylcyclohexan	C ₈ H ₁₆	14,25	0,7880	1,431 34
1,2,4-Trimethylcyclohexan	C ₉ H ₁₈	16,7	0,7848	1,430 54
Pulegan	C ₉ H ₁₈	15,2	0,7799	1,427 44
Cyclopentylcarbonensäure	C ₆ H ₁₀ O ₂	15,5	1,0555	1,453 29
Cyclopentyllessigsäure	C ₇ H ₁₂ O ₃	34,0	1,0083	1,445 79
Cyclohexylcarbonensäure	C ₇ H ₁₂ O ₂	33,8	1,0253	1,452 82
Cyclohexyllessigsäure	C ₈ H ₁₄ O ₃	33,3	1,0013	1,455 01
Heptylsäure	C ₇ H ₁₄ O ₂	34,0	0,9056	1,415 80
Cyclobutylcarbonensäure	C ₆ H ₈ O ₂	14,4	1,0656	1,444 56
Pinsäure	C ₉ H ₁₄ O ₄	109,4	1,0925	1,445 81
Azelainsäure	C ₉ H ₁₆ O ₄	110,6	1,0291	1,428 07
l-Pinonsäure	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	110,7	1,0257	1,446 21
α-Pinonsäure	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	109,1	0,9975	1,438 12
α-Thujaketonsäure	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	79,6	1,0115	1,447 47
Pulegensäure	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	17,5	1,0036	1,479 89
Pulegansäure	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	20,2	0,9618	1,452 01
Pulegansäureäthylester	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	11,8	0,9178	1,440 47
Pulegannitril	C ₁₀ H ₁₇ N	16,2	0,8814	1,447 51
Puleganolacton	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	21,0	1,0146	1,460 48
Δ ^{4,8} -Menthenol-1	C ₁₀ H ₁₈ O	80,0	0,8948	1,462 77
Δ ^{8,9} -Menthenol-1	C ₁₀ H ₁₈ O	79,8	0,8703	1,446 12
Fenchon	C ₁₀ H ₁₆ O	14,5	0,9488	1,462 32
α-Fencholenamid	C ₁₀ H ₁₇ ON	117,9	0,9331	1,462 16
β-Fencholensäure	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	76,1	0,9638	1,455 61
β-Fencholsäureamid	C ₁₀ H ₁₇ ON	108,2	0,9072	1,446 83
β-Fencholsäure	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	18,9	0,9698	1,454 69

Pulegensäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wurde durch
Hydrierung von Pulegensäure erhalten; sie hat F. —13 bis —19°, Kp.₁₁ 138°,
Kp.₂₅ 152°. — Chlorid, Kp.₁₁ 89—90°. — Amid, C₁₀H₁₆ON, Krystalle aus verd. A.,
F. 147°. — Anilid, Krystalle aus verd. A., F. 149—150°. — Nitril, Kp.₁₃ 103°. —
Äthylester, Kp.₄ 145°. — β-Fencholensäure hat E. 68°; β-Fencholsäure E. 18,8°,
Kp.₁ 119—120°; β-Fencholsäureamid E. 95,3°. (Chemisch Weekblad 8. 651—77. 2/9.)

HENLE.

William Henry Perkin jun. und William Jackson Pope, *Optisch-aktive
Derivate der 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure*. Der neue Typus enantiomorpher
Verbb., bei denen die Asymmetrie der Molekel nicht auf die Anwesenheit eines
bestimmten asymm. Atoms zurückgeführt werden kann, wofür bisher die 1-Methyl-
cyclohexyliden-4-essigsäure (PERKIN, POPE, WALLACH, Journ. Chem. Soc. London
95. 1789; C. 1910. I. 177) und die 4-Oximinocyclohexancarbonsäure (MILLS, BAIN,
Journ. Chem. Soc. London 97. 1866; C. 1910. II. 1705) als Beispiele bekannt ge-
worden sind, soll zum Unterschied von den Verbb. mit bestimmten asymm. Atomen
centrosymmetrisch genannt werden. EVERESTS (Chem. News 100. 295; C.
1910. I. 440) Vers., in der 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure ein asymm. C nach-

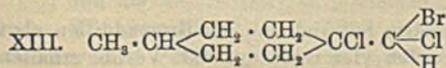
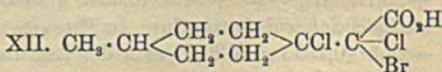
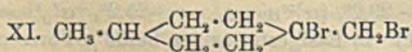
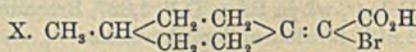
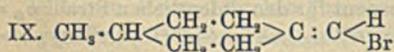
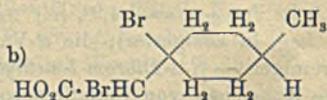
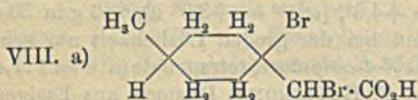
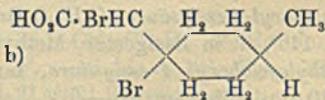
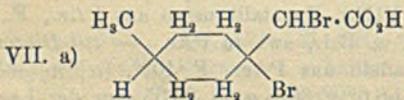
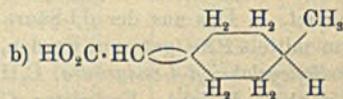
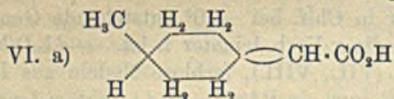
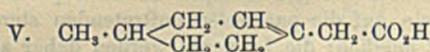
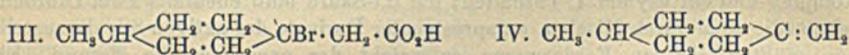
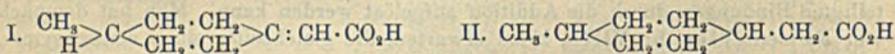
zuweisen, also den Fall der Centroasymmetrie auf den des asymm. Atoms zurückzuführen, muß als mißlungen angesehen werden; denn einmal wird dabei übersehen, daß *optische Aktivität* eine Folge *molekularer Enantiomorphie*, nicht aber *asymm. Atome* ist, die doch nur einen besonderen Fall der ersteren bilden, und zweitens muß selbstverständlich jede asymm. Molekel von jedem Standpunkt aus asymm. erscheinen, d. h. mit anderen Worten, daß in jeder asymm. Molekel nach der EVERESTSchen Betrachtungsweise jedes Atom als asymm. erscheint, womit dann der Begriff eines asymm. Atoms im bisherigen Sinne überhaupt ganz aufgehoben wäre.

Der Theorie entsprechend entsteht aus d,l-, d- und l-1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure (I.) bei der Addition von H in Ggw. von kolloidalem Pd 1-Methylcyclohexyl-4-essigsäure (II.), Tafeln aus Ameisensäure, F. 71—73°; analog führt die Addition von HBr zur 4-Brom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure (III.), Prismen aus Ameisensäure, F. 87°, die beim Erwärmen ihrer Lsg. in Na₂CO₃ auf 40° rasch in 4-Methylen-1-methylcyclohexan (IV.), Kp. 122°, D₁₀¹⁹ 0,7923, n_D¹⁸ = 1,4465, übergeht. Beim Erhitzen der l-1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure mit alkoh. H₂SO₄ entsteht der Ester der d,l-1-Methyl-Δ³-cyclohexen-4-essigsäure (V.); bei diesem Übergang der centroasymm. Verb. in eine Verb. mit asymm. C erhält man also die d,l-Verb., was so erklärt werden kann, daß bei der Rk. die nichtenantiomorphe 4-Oxysäure als Zwischenprod. auftritt.

Nun verlangt aber die Theorie, daß bei der Anlagerung von Br an die Doppelbindung der d- und l-1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure (VIa, b) je zwei stereoisomere Dibromide entstehen müssen, da ja jede der an der Doppelbindung beteiligten Bindungen durch die Addition aufgelöst werden kann. Man hat demnach vier Formen (VIIa, b; VIIIa, b) zu erwarten, die gleichzeitig einen centroasymm. Komplex und ein asymm. C enthalten; die d,l-Säure muß ebenfalls zwei Dibromide geben, die auch durch Mischen entsprechender Derivate der aktiven SS. darzustellen sein müßten. Diesen Forderungen entspricht der experimentelle Befund. Eine Verteilung der Formeln auf die paarweise auftretenden stereoisomeren Dibromide ist aber zurzeit nicht möglich; die Isomeren werden daher als α- und β-Verb. bezeichnet. — Das aus der d,l-Säure und Br in Chlf. bei -10° entstehende Gemisch kann mittels PAe. getrennt werden, worin die α-Verb. leichter l. ist. α-d,l-Dibrom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, C₈H₁₄O₂Br₂ (VII., VIII.), farblose Nadeln aus PAe., F. ca. 106°, ll. in A., Essigester, Chlf., Bzl., zwl. in PAe. — β-d,l-Dibrom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, C₈H₁₄O₂Br₂ (VII., VIII.), Krystallkrusten aus PAe., F. 145 bis 146°, ll. in Essigester, Methylalkohol, w. Bzl., swl. in PAe. — α-l-Dibrom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, farblose Nadeln aus PAe., F. 102°, [α]¹⁶_{Hg} grün = +10,3°, [α]¹⁶_{Hg} gelb = +9,3°, [α]_D¹⁶ = +8,6° (0,3015 g in 20,05 ccm der Lsg. in Bzl.); [α]¹⁶_{Hg} grün = +4,9°, [α]¹⁶_{Hg} gelb = +4,3°, [α]_D¹⁶ = +3,9° (0,9986 g in 30 ccm der Lsg. in Essigester); die α-Verbb. sind bei der großen Löslichkeit nur schwer zu reinigen. — β-d-Dibrom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, tetragonale (a:c = 1:1,452; ohne Anzeichen von Enantiomorphie; A. F. HALLIMOND) Prismen aus Essigester, F. 154°, wl. in PAe., D₂₁ 1,827, Brechungsexponent für den ordentlichen Strahl n_D = 1,612, für den außerordentlichen n_D = 1,584; [α]¹⁷_{Hg} grün = +29,0°, [α]¹⁷_{Hg} gelb = +25,1°, [α]_D¹⁷ = +24,3° (0,4545 g in 30 ccm der Lsg. in Bzl.). — β-l-Dibrom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, [α]¹⁶_{Hg} grün = -29,2°, [α]¹⁶_{Hg} gelb = -25,2°, [α]_D¹⁶ = -24,5° (0,2983 g in 20,05 ccm der Lsg. in Bzl.). In Essigester zeigen beide β-Formen anomale Dispersion.

Die Centroasymmetrie hat sich bei der Bromaddition als vollkommen beständig erwiesen, denn es wurden vier reine opt.-akt. Verbb. erhalten; sie bleibt auch bei der Umwandlung der Dibromsäuren in die 1-Methyl-4-brommethylencyclohexane (IX.) und 1-Methylcyclohexyliden-4-bromessigsäuren (X.) bestehen. + d,l-1-Methyl-

4-brommethylencyclohexan, $C_6H_{11}Br$ (IX.), aus α - oder β -d,l-Dibrom-1-methylcyclohexan-4-essigsäure beim Erwärmen der Lsg. in Na_2CO_3 , schweres Öl, Kp.₆₀ 112 bis 113°, Kp.₁₀₀ 128°, Kp. 192°, leicht mit Wasserdampf flüchtig; addiert in Chlf. bei $-10^\circ Br_2$; beim Schütteln mit rauchendem HBr entsteht 4-Brom-4-brommethyl-1-methylcyclohexan, $C_6H_4Br_2$ (XI.), schweres Öl, Kp.₂₅ 120–125° (unter teilweiser Zers.) — d-1-Methyl-4-brommethylencyclohexan (IX.), aus α - oder β -d-Dibrom-1-methylcyclohexan-4-essigsäure beim Erwärmen mit wss. Na_2CO_3 , schweres Öl, Kp.₆₀ 112–113°, $[\alpha]^{16}_{Hg}$ grün = $-59,37^\circ$, $[\alpha]^{16}_{Hg}$ gelb = $-52,34^\circ$, $[\alpha]^{16}_D$ = $-50,39^\circ$ (3,0051 g in 30 ccm der Lsg. in PAe.); $[\alpha]^{16}_{Hg}$ grün = $-62,24^\circ$, $[\alpha]^{16}_{Hg}$ gelb = $-55,38^\circ$, $[\alpha]^{16}_D$ = $-50,4^\circ$ (1,0158 g in 30 ccm der alkoh. Lsg.). — l-1-Methyl-4-brommethylencyclohexan (IX.), $[\alpha]^{16}_{Hg}$ grün = $+59,11^\circ$, $[\alpha]^{16}_{Hg}$ gelb = $+52,17^\circ$, $[\alpha]^{16}_D$ = $+50,18^\circ$ (3,0579 g in 30 ccm der Lsg. in PAe.). — l-1-Methylcyclohexyliden-4-bromessigsäure, $C_6H_{11}O_2Br$ (X.), aus α - oder β -l-Dibrom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure bei kurzem Kochen mit 10 Tln. 50%ig. KOH und Zers. des abgeschiedenen K-Salzes mit HCl, Kristalle, F. ca. 50°, sl. in organischen Fll., $[\alpha]^{16}_{Hg}$ grün = $-12,4^\circ$, $[\alpha]^{16}_{Hg}$ gelb = $-11,0^\circ$, $[\alpha]^{16}_D$ = $-10,4^\circ$ (0,4906 g in 30 ccm der alkoh. Lsg.). — Es ist bemerkenswert, daß die Molekularrotation der 1-Methylcyclohexyliden-4-bromessigsäure in A. sehr angenähert die algebraische Summe der Rotationen der 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure, $[\alpha]^{16}_{Hg}$ grün = $+95,8^\circ$, $[\alpha]^{16}_{Hg}$ gelb = $+83,7^\circ$, $[\alpha]^{16}_D$ = $+81,1^\circ$ (0,2608 g in 30 ccm der alkoh. Lsg.) und des 1-Methyl-4-brommethylencyclohexans derselben Reihe ist; die Änderungen der Molekularrotation durch Substitutionen in dieser Reihe sind angenähert proportional dem Atom- oder Molvolumen der substituierenden Gruppe.

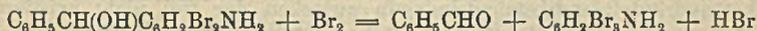


Es ist oft behauptet worden, daß neben der molekularen Enantiomorphie eine

gewisse Komplexität der *molekularen Konstitution* für das Auftreten einer *beständigen optischen Aktivität* erforderlich sei (vgl. POPE, READ, Journ. Chem. Soc. London 93. 794; C. 1908. II. 295). Nun kann man aber durch Anlagerung von Chlor an aktives 1-Methyl-4-brommethylencyclohexan oder an aktive 1-Methylcyclohexyliden-4-bromessigsäure Verbb. mit einem aktiven C erhalten, das mit drei, bezw. zwei einfachen Atomen verbunden ist, die dennoch, wenn auch nur in geringem Maße, optisch-aktiv sind, wobei es sehr wohl möglich ist, daß die Drehung nur deshalb so gering ist, weil vielleicht bei der Addition α - und β -Isomere von entgegengesetzter Drehungsrichtung entstanden sind. — 1-4-Chlor-1-methylcyclohexyl-4-chlorbromessigsäure, $C_9H_{13}O_2Cl_2Br$ (XII.), zäher, zum Teil langsam krystallisierender Sirup, $[\alpha]^{17}_{D} \text{Hg grün} = -1,32^\circ$, $[\alpha]^{17}_{D} \text{Hg gelb} = -1,12^\circ$, $[\alpha]^{17}_D = -1,05^\circ$ (0,9485 g in 25 ccm der alkoh. Lsg.). — d-4-Chlor-1-methyl-4-chlorbrommethylencyclohexan, $C_8H_{13}Cl_2Br$ (XIII.), Öl, $Kp_{760} 171-173^\circ$, $[\alpha]^{17}_{D} \text{Hg grün} = +0,39^\circ$, $[\alpha]^{17}_{D} \text{Hg gelb} = +0,35^\circ$, $[\alpha]^{17}_D = +0,35^\circ$ (1,0710 g in 30 ccm der alkoh. Lsg.). (Journ. Chem. Soc. London 99. 1510 bis 1529. August. Manchester. Univ. Chem. Department. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

F. Bodroux und F. Taboury, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf Cyclohexanol und Cyclohexanon*. (Vgl. S. 23.) Wird Cyclohexanol tropfenweise in überschüssiges Brom, welches 1% $AlBr_3$ enthält, eingetragen, so bildet sich im Laufe von 6 Stdn. in lebhafter Rk. etwas Hexabrombenzol neben einem farblosen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Gemisch von Bromderivaten, welches bei erneuter Behandlung mit Brom und $AlBr_3$ Hexabrombenzol liefert. — Cyclohexanon bildet bei der gleichen Behandlung u. a. Tetrabromcyclohexanon, farblose Prismen aus sd. A., F. 117° unter geringer Zers., geht zwischen 120 und 125° unter Entw. von Brom und HBr in eine schwere, in W. unl. Fl. über, welche den Geruch und die Eigenschaften der Bromderivate des Phenols besitzt. Je länger die Bromierung des Cyclohexanons dauert, um so weniger Tetrabromcyclohexanon und um so mehr eines öligen Prod. bildet sich. Handelt es sich um die Darst. von Tetrabromcyclohexanon, so muß das überschüssige Brom 15 Minuten nach beendigtem Eintragen des Cyclohexanons entfernt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 349-50. [31/7.*]) DÜSTERBEHN.

Latham Clarke und Gustavus J. Esselen jr., *Die Bildung von Benzaldehyd und 2,4,6-Tribromanilin aus 3,5-Dibrom-4-aminobenzhydrol bei der Einwirkung von Brom*. Bei der Einw. von Brom auf 4-Aminobenzhydrol in Chlf. erhielten Vf. ein aus gelben Krystallen und einer teerigen M. bestehendes Reaktionsgemisch, aus dem kein reines Prod. gewonnen werden konnte. Vf. nahmen an, daß bei der Rk. Benzaldehyd, HBr und p-Bromanilin entsteht, doch gelang es nicht, die Ggw. von p-Bromanilin nachzuweisen. Sie stellten deshalb 2,5-Dibrom-4-aminobenzhydrol dar u. prüften dessen Verhalten gegen Brom in Chlf. Es zeigte sich, daß entsprechend der Gleichung:



Benzaldehyd, 2,4,6-Tribromanilin und HBr gebildet werden. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich der, daß das Hydrol zunächst in Tribromanilin u. Bromphenylhydroxymethan, $C_6H_5CH(OH)Br$, gespalten wird, welches letzteres in Benzaldehyd u. HBr zerfällt. Vf. beabsichtigen, noch andere Benzhydrolerivate zu untersuchen, um festzustellen, ob die Rk. eine allgemeine ist.

Experimentelles. p-Aminobenzophenon. B. In 100 g Anilin, die sich in einer mit Luftpumpen versehenen 2-Literflasche befinden, läßt man 330 g Benzoylchlorid eintropfen, erhitzt dann 15 Min. lang im Ölbad auf $170-180^\circ$, setzt 5 g

gepulvertes entwässertes ZnCl_2 hinzu und erhitzt 10 Stdn. lang im Ölbade auf $200\text{--}210^\circ$. Nach je 2 Stdn. werden noch je 3 g ZnCl_2 zugefügt. Man gießt dann in eine emaillierte Eisenschale, krystallisiert nach dem Erkalten zweimal aus A. u. verseift das entstandene *Benzoyl-p-aminobenzophenon* (85–90 g) mit alkob. NaOH nach DÖBNER (LIEBIGS Ann. 210. 271). Ausbeute 90–95% der Theorie. Zur Überführung in *3,5-Dibrom-4-aminobenzophenon*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ONBr}_2$, wird eine Lsg. von 10 g p-Aminobenzophenon in 100 cem Chlf. mit 16,2 g Brom 2 Stdn. lang unter Rückfuß gekocht. Feine, weiße Nadeln (aus A.), lange, flache Platten (aus Naphtha), F. 146° , l. in Aceton, Bzl., h. A., Chlf., Eg., unl. in W., k. Naphtha. Wird bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf $105\text{--}110^\circ$ nicht verändert. Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in verd. A. wird es in *3,5-Dibrom-4-aminobenzhydrol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONBr}_2$, übergeführt (Natriumamalgam entfernt Halogen aus dem Ring). Nadeln (zuerst aus Chlf., dann aus A.), F. $147,5^\circ$, l. in Ä., Aceton, h. Bzl., Eg., unl. in W. Die Stellung der Br-Atome ergibt sich daraus, daß bei der Einw. von Br in Chlf. *2,4,6-Tribromanilin* entsteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1135 bis 1140. Juli. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

Siegfried Ruhemann, *Triketohydrindenhydrat*. Teil V. *Die Analogen des Uramils und der Purpursäure*. Die Reduktion des 2-Oximino-1,3-diketohydrindens (vgl. S. 609) zum *1,3-Diketohydrindamin*, $\text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{CH}\cdot\text{NH}_2$, gelingt, wenn man das feingepulverte Oxim in eine Lsg. von SnCl_2 in konz. HCl einträgt und die wss. Lsg. des sich abscheidenden Zinndoppelsalzes mit H_2S entzinnt u. darauf mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ neutralisiert; man erhält gelbe Krystalle, die an der Luft äußerst schnell braun u. dann blau werden, so daß die Substanz nicht analysiert werden konnte; die Base ist unl. in Chlf.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. in gelinder Wärme; gibt mit aromat. Aldehyden gefärbte Kondensationsprodd. — *1,3-Diketo-2-benzalhydrindamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{CH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus dem Amin u. Benzaldehyd, orange Nadeln, F. 196° (Zers.), wl. in Ä., k. A.; zerfällt in h. A. in die Komponenten; wird auch durch k. W. gespalten. — *1,3-Diketo-2-salicalhydrindamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{CH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, orange Krystalle, F. $248\text{--}249^\circ$ (Zers.). — *1,3-Diketo-2-anisalhydrindamin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{CH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, orange Nadeln aus A., F. $215\text{--}216^\circ$ (Zers.). — *1,3-Diketo-2-p-dimethylaminobenzalhydrindamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{CH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus p-Dimethylaminobenzaldehyd und Diketohydrindamin in A., himbeerrote Nadeln aus Eg., F. 239° (Zers.), wl. in sd. A.

Diketohydrindylidendiketohydrindamin, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\langle(\text{CO})_2\rangle\text{CH}\cdot\text{N}:\text{C}\langle(\text{CO})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_4$, entsteht aus Diketohydrindamin bei der Oxydation oder aus Hydrindantin und Ammoniumcarbonat als NH_4 -Salz, aus dem es durch verd. HCl als rotes, metallisch glänzendes Pulver erhalten wird; wird durch KOH oder Mineralsäuren leicht zers. Das NH_4 -Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$, das Analogon des Murexids, bildet dunkelblaue, wss. Lsgg., aus denen es durch Aussalzen mit NH_4Cl in metallisch glänzenden Krystallen erhalten wird. Hinsichtlich der Beständigkeit steht das Diketohydrindylidendiketohydrindamin zwischen der frei nicht existierenden Purpursäure u. der relativ beständigen Rubazonsäure (KNORR, LIEBIGS Ann. 238. 189), die ihm analog konstituiert sind. — *Diketohydrindylidenuramil*, $\text{CO}\langle(\text{NH}\cdot\text{CO})_2\rangle\text{CH}\cdot\text{N}:\text{C}\langle(\text{CO})_2\rangle\text{C}_6\text{H}_4$, entsteht als K-Salz, $\text{K}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$, bei Zusatz einer Lsg. von Uramil in verd. KOH zu einer wss. Lsg. von Triketohydrindenhydrat; das in braunen Nadeln krystallisierende Salz gibt eine tief rotviolette wss. Lsg., die durch verd. HCl sofort unter Abscheidung von Uramil zers. wird.

Das Auftreten der blauen Farbe bei der Rk. des *Triketohydrindenhydrats mit Aminosäuren* (Journ. Chem. Soc. London 99. 793; C. 1911. I. 1845) beruht auf der B. des NH_4 -Salzes des Diketohydrindylidendiketohydrindamins; die Rk. entspricht

vollständig dem Verhalten des Alloxans gegen Aminosäuren (vgl. HURTLEY, WOOTTON, Journ. Chem. Soc. London 99. 288; C. 1911. I. 1350). Für analytische Zwecke ist das Triketohydrindenhydrat dem Alloxan wegen der größeren Empfindlichkeit der Farbrk. vorzuziehen; auch reagiert jenes nicht mit NH_3 , was bei diesem anwesendes Alloxantin zurückzuführen sein dürfte. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1486—92. August. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Georges Dupont, Über die katalytische Darstellung einiger substituierter Ketohydrofurane. (Forts. von S. 149.) Die Isomerisierung der γ -Acetylglykole zu den Ketohydrofuranen mittels verd. Mercurisulfatlsg.: $\text{RR}'\text{COH}\cdot\text{C}:\text{COHR}' =$

$\text{RR}'\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CRR}'\cdot\text{O}$ verläuft sehr rasch und quantitativ, wenn R und R' gesättigte Fettradikale von niedrigem Mol.-Gew. sind, sie geht dagegen langsam und unter Nebenrkk. vor sich, wenn Radikale von höherem Mol.-Gew., ungesättigte oder aromatische Radikale vorliegen. Außerdem scheint die Isomerisierung bei den tertiären Glykolen leichter zu erfolgen als bei den sekundären. — Dargestellt wurden folgende Verb. Dimethyl- α,α' -ketohydrofuran, aus Diäthanalacetylen, sehr bewegliche Fl. von kräftigem Geruch, Kp. 143° , D_{15}^{20} 0,9894, $n_D = 1,4267$, Mol.-Refr. 29,557, ber. 29,486, zl. in W., reduziert FEHLINGSche Lsg., was die übrigen hier genannten Verb. nicht tun. Semicarbazon, F. $168-170^\circ$. — Dimethyl- α,α' -diäthyl- α,α' -ketohydrofuran, aus Dimethyläthylketonacetylen, farblose, bewegliche Fl. von kräftigem Geruch, Kp. 192° , D_{15}^{20} 0,9317, $n_D = 1,4368$, Mol.-Refr. 47,782, ber. 47,898; Semicarbazon, F. $136-138^\circ$. — Tetraäthyl- α,α' -ketohydrofuran, aus Dipropionacetylen, farblose, bewegliche Fl., Kp.₁₈ 110° , D_{15}^{20} 0,9275, $n_D = 1,4486$, Mol.-Refr. 57,230, berechnet 57,104. — Dipentamethylen- α,α' -ketohydrofuran,

$\text{C}_6\text{H}_{10}\langle\overset{\text{O}}{\text{C}}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\rangle\text{C}_6\text{H}_{10}$, aus Dicyclohexanonacetylen, farblose, bewegliche Fl., Kp.₁₈ $152-154^\circ$, D_{15}^{20} 1,0268, $n_D = 1,4904$, Mol.-Refr. 62,540, ber. 62,106; Semicarbazon, F. 216° . — Diisobutyl- α,α' -ketohydrofuran, aus Diisovaleralacetylen, gelbliche Fl., Kp.₁₅ $112-114^\circ$, D_{15}^{20} 0,9066, $n_D = 1,4385$, Mol.-Refr. 57,387, ber. 57,104.

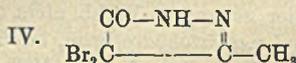
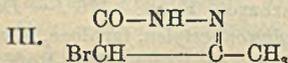
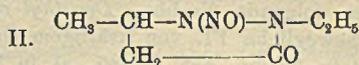
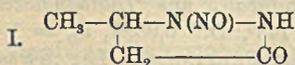
In den meisten Fällen und unter gewissen Bedingungen ist die Isomerisierung von einer reichlichen Abscheidung gelber Krystallblättchen begleitet. Beim Dimethylketohydrofuran entspricht der Nd. der Formel $(\text{SO}_4\text{Hg}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_6$. Die gleiche Fällung erhält man, freilich in amorpher Form, aus dem Acetylglykol mit Hilfe des DENIGÈSschen Reagenses, während das gewöhnliche Pinakon einen Nd. von der Zus. $(\text{SO}_4\text{Hg}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_{10}$ liefert. Man kann daher annehmen, daß bei der obigen Isomerisierung die Alkoholgruppen zuerst in Rk. treten, und daß diese Verb. bei der Hydratation der Acetylbindung eine Rolle spielt.

Vf. hat bei dieser Gelegenheit folgende γ -Acetylglykole nach dem Verf. von JOZITSCH dargestellt. Diacroleinacetylen, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, gelbe, sehr dickliche, ziemlich unbeständige Fl., Kp.₁₅ 146° , D_{15}^{20} 1,0341, $n_D = 1,5040$, Mol.-Refr. 39,515, ber. 39,30; fixiert 4 Atome Brom. — Dicrotonalacetylen, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, F. $90-92^\circ$; Tetrabromid, F. 137° . — Diisovaleralacetylen, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, gelbe, sehr dickliche Fl., Kp.₁₅ $158-160^\circ$, D_{15}^{20} 0,92475, $n_D = 1,4614$, Mol.-Refr. 58,797, ber. 58,495. — Dibutyronacetylen, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Blättchen, F. 120° . (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 275—77. [24/7.*]) DÜSTERBEHN.

Ernst Muckermann, Bildung von 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon aus Crotonsäurehydrazid. (Forts. v. S. 216.) Crotonsäureester liefert ein normales Hydrazid, das aber, ebenso wie das Zimtsäurehydrazid, mit salpetriger S. kein Azid liefert, sondern ein Nitrosomethylpyrazolidon (I.) dasselbe wird von Brom erst in Mono-

brommethylpyrazolon (III.) und dann in 3-Methyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon (IV.) übergeführt. Die von v. ROTHENBURG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 37) unter letzterem Namen beschriebene Verb. ist das 3-Methyl-4-monobrom-5-pyrazolon (III.) gewesen.

Experimentelles. Crotonsäurehydrazid, $C_4H_5ON_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus Crotonsäureester in absol. A. mit Hydrazinhydrat. Sirup. — $C_4H_5ON_2, HCl$. Farblose Nadeln aus A., F. 173° unter Zers., zll. in W. Zersetzlich. — Benzalcrotonsäurehydrazid, $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus Crotonsäurehydrazid und Benzaldehyd ohne Lösungsmittel. F. 72° . Läßt sich nicht umkrystallisieren, sll. in A. u. W., zll. in h. Ä. — o-Oxybenzalcrotonsäurehydrazid, $C_{11}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OH$. Aus Crotonsäurehydrazid und Salicylaldehyd. Hellgelbe Krystalldrusen aus A. + Ä., F. 190° . — p-Methoxybenzalcrotonsäurehydrazid, $C_{12}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4OCH_3$. Aus Crotonsäurehydrazid u. Anisaldehyd. Gelbliche Nadeln aus A. + Ä., F. 99° . — Crotonylsemicarbazid, $C_5H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Crotonsäurehydrazid und Kaliumcyanat. Prismen. F. 171° , sll. in W., zwl. in A. und Äther.

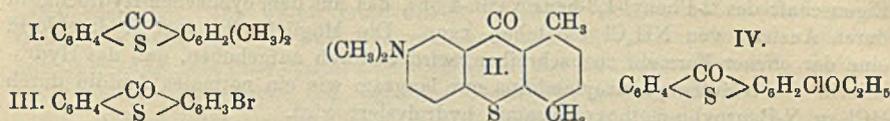


Mit salpetriger S. liefert Crotonsäurehydrazid 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidon, $C_4H_5O_2N_3$ (I.). Weiße Blättchen. F. 131° , ll. in W., zwl. in A. u. Ä., ll. in NaOH und NH_3 . $FeCl_3$ gibt Kirschrotfärbung. — $NH_3, C_4H_7O_2N_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln; ll. in W., F. 144° unter Zers. — $AgC_4H_5O_2N_3$. Farblose Nadeln. Wird am Licht rasch braun. F. $148-149^\circ$ unter Zers., zll. in W. und A. — $Cu(C_4H_5O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue, wahrscheinlich monokline Prismen. Stark pleochroitisch. — 1-Nitroso-2-äthyl-5-methyl-3-pyrazolidon, $C_8H_{11}O_2N_3$ (II.). Aus dem Silbersalz der vorigen Verb. mit Äthyljodid. Farblose, monokline Tafelchen aus Ä., F. 83° . — Pikrinsäureverb. des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidonammoniums, $C_4H_7O_2N_3, NH_3, C_6H_3O_7N_3, C_2H_5OH$. Aus den Komponenten in A. Krystallalkoholhaltige, goldgelbe, monokline Säulen. F. ca. $162-164^\circ$, wl. in h. W. Dunkelrot l. in NaOH unter NH_3 -Entw. — 3-Methyl-4-brom-5-pyrazolon, $C_4H_5ON_2Br$ (III.). Aus Nitrosomethylpyrazolidon in Eg. mit Brom in Eg. Farblose, sechsseitige Tafelchen aus verd. Eg., F. 182° . Entsteht auch aus 3-Methylpyrazolon in gleicher Weise. — 3-Methyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon, $C_4H_4ON_2Br_2$ (IV.). Aus Nitrosomethylpyrazolidon in Eg. mit überschüssigem Brom. Weiße Nadeln oder monokline Säulen aus verd. Eg., F. 132° . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 278—92. 10/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Effie Gwendoline Marsden und Samuel Smiles, Über die Synthese von Thioxanthonderivaten aus aromatischen Disulfiden. Die von PRESCOTT u. SMILES (Journ. Chem. Soc. London 99. 640; C. 1911. I. 1820) angegebene Bildungsweise von Thioxanthon aus Thiosalicylsäure (Thiobenzoessäure), Benzol und H_2SO_4 (unter Annahme der Disulfide und Sulfoxylsäure als Zwischenprodd.) kann zur Synthese komplexerer Derivate benutzt werden. Die Methode läßt 2 Typen zu: 1. bei einem Typus ist die Carboxylgruppe, welche das Carbonyl des Thioxanthon entstehen läßt, im ausgewählten Disulfid enthalten; das Ausgangsmaterial ist dann Di-o-thiobenzoessäure oder deren Derivate, welche mit beliebigen geeigneten aromatischen Verb. kondensiert werden können. Beim zweiten Typus ist das Carboxyl in der zur Kondensation gewählten aromatischen Verb. enthalten. Jede dieser Methoden

kann in großem Umfang variiert werden. Als Vertreter des ersten Typus haben die Vff. *Di-o-thiobenzoessäure* (*Dithiosalicylsäure*) mit disubstituierten Derivaten des Benzols (Halogen-, Phenolverbb. und KW-stoffen) kondensiert; die so gewinnbaren Thioxanthere enthalten einen Benzolkern nicht substituiert, z. B. I. Zur Illustration des zweiten Typus wurde *p-Dithiodimethylanilin* mit *m-Oxybenzoessäure* kondensiert; hier besteht der größere Teil des Reaktionsprod. wie bei der Umsetzung mit Phenol nicht aus dem erwarteten Oxydimethylaminothioxanthon, sondern aus komplizierten Substanzen, dem Dimethylaminophenylthioetherivat der erwarteten Verb. (II.), sowie aus einem Isomeren der Verb. II., welches sich wahrscheinlich durch andersartige Stellung der $\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe davon unterscheidet.



1,4-Dimethylthioxanthon, C₁₅H₁₂OS (I); aus *Di-o-thiobenzoessäure*, konz. H₂SO₄ und *p*-Xylol bei nicht über 50°; gelbe Nadelchen (aus h. A.); F. 112°; l. in den meisten organ. Lösungsmitteln mit Fluorescenz, in konz. H₂SO₄ mit gelber Fluorescenz. Steigt die Temp. über 50°, so entstehen unl. Prodd., wahrscheinlich Bisthioxanthere. — In gleicher Weise entsteht mit *m*-Xylol *1,3-Dimethylthioxanthon*; seidenartige, gelbe Nadeln (aus h. A.); F. 127°; fluoresciert in alkoh. Lsg. blau, in konz. H₂SO₄ grün. — *Bromthioxanthon*, C₁₅H₇OBrS (III.); entsteht mit Brombenzol; gelbe Nadelchen (aus A.); F. 141°. — *Chloräthoxythioxanthon*, C₁₅H₁₁O₂ClS (IV.); entsteht mittels *p*-Chlorphenetol; gelbe Nadeln (aus h. A.); F. 144°. — *Chloroxythioxanthon*, C₁₃H₇O₂ClS; entsteht mit überschüssigem *p*-Chlorphenol auf dem Wasserbad; gelbe Nadeln (aus A.); F. 253°; l. in wss. Alkalihydroxyd, aus der Lsg. durch CO₂ fällbar. — Na-Salz; orangegelbe Nadelchen, wl. in k. W.; die orange Lsg. in H₂SO₄ fluoresciert schwach grün. — *Dimethylaminophenylthioetherivat des Oxydimethylaminothioxanthers*, C₂₃H₂₂O₂N₂S₂ (II.); ist das in h. A. unl. Rk.-Prod.; granatrote, wl. Prismen (aus Phenetol); F. 250°; fluoresciert in Chlf.-Lsg. grün. — C₂₃H₂₂O₂N₂S₂·H₂PtCl₆; gelbes Pulver. — Na-Salz; unl. in k. W. — Der in h. A. l. Teil des Rk.-Prod. fällt auf Zusatz von W. und wenig Eg. wieder aus u. hat die Zus. C₂₃H₂₂O₂N₂S₂·H₂O; hellorangegelbes, löslicheres Pulver; auch das Na- und HCl-Salz sind in W. leichter l. als beim Isomeren. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1353—58. Juli. Organ. Chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Arthur Walsh Titherley und Ernest Chislett Hughes, *Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on*. Ebenso wie Anilin (Journ. Chem. Soc. London 97. 200; C. 1910. I. 1263) addiert 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on (I.) auch NH₃ u. andere Amine. Mit NH₃ liefert es oranges Salicylbenzamidin, dessen Konstitution durch die Synthese aus Salicylsäurephenylester und Benzamidin bewiesen wird. Bei dieser Rk. entsteht durch weitere Einw. von Benzamidin auf Salicylbenzamidin eine Verb. C₂₁H₁₅ON₃ (PINNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3824), die nach ihrer leichten B. aus Salicylbenzamidin und bei dem Fehlen basischer Eigenschaften nicht die von PINNER aufgestellte Konstitution haben kann, sondern vielmehr Oxytriphenylcyanidin (Oxykyaphenin) (II.) ist, dessen phenolische Natur durch sterische Einflüsse stark vermindert ist.

Die bei der Addition primärer Amine entstehenden gelben monosubstituierten Salicylbenzamide unterscheiden sich von der Stammverb. durch die Neigung, wieder in ihre Komponenten zu zerfallen, wobei ziemlich sicher ein hypothetisches cyclisches Zwischenprod. (III.) eine große Rolle spielt, so daß diese Körper neben

der gewöhnlichen Amidin- auch die Metoxazontautomerie zeigen. Nach dem Verhalten des Salicylbenzamidins gegen SS. und Basen wird es nun sehr wahrscheinlich, daß die reinen, gefärbten, festen Substanzen offene Amide sind; doch ist hiermit das Auftreten von Farbe noch nicht erklärt, da das zweifellos offene *o*-Methoxybenzoylbenzamidin farblos ist, es ist hier vielmehr noch ein Zusammenwirken zwischen dem freien Hydroxyl und der Amidgruppe anzunehmen. Eine sehr labile, in NH_3 l., saure Form könnte dann das offene Imid repräsentieren, während schließlich ein farbloses, in Ggw. von HCl äußerst leicht in *N*-Benzoylsalicylamid übergehendes Hydrochlorid von der cyclischen Form abzuleiten ist; denn dieser Übergang in *N*-Benzoylsalicylamid in Ggw. von H^+ -Ionen ist eine charakteristische Eigenschaft des 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-ons, das aus dem cyclischen Hydrochlorid durch Austritt von NH_4Cl entstehen kann. Die Möglichkeit, dem Hydrochlorid eine der offenen Formeln zuzuschreiben, wird dadurch aufgehoben, daß das Hydrochlorid des *o*-Methoxybenzoylamidins nur langsam wie ein normales Amidin durch HCl zu *N*-Benzoyl-*o*-methoxybenzamid hydrolysiert wird.

Die Addition von sekundären Aminen führt zu schwer krystallisierbaren Gemischen labiler isomerer Formen. Es gelang jedoch, das 2-Diäthylamino-2-phenyldihydro-1,3-benzoxazin-4-on (IV.) als eine farblose, sehr labile, schon im festen Zu-



stande gelb werdende Substanz zu isolieren; hier ist also die cyclische Form die stabilere. Mit Diphenylamin wurde unter geeigneten Bedingungen ein gelbes Prod. erhalten, das aber weder in NaOH l. ist noch mit FeCl_3 reagiert; dennoch dürfte es sich, der Farbe entsprechend, um eine offene Verb. handeln, da das Ausbleiben der Phenolrkk. bei der großen *o*-ständigen Amidgruppe leicht verständlich wird.

Experimentelles. *Salicylbenzamidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$, aus 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on in A. und gasförmigem oder konz. wss. NH_3 ; oder aus 2 g Salicylsäurephenylester und 1 g Benzamidin beim Erhitzen mit 20 ccm A., wobei als Nebenprod. *o*-Oxytriphenylcyanidin entsteht; orangegelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 136—137°, ll. in A., Aceton, Chlf., zl. in Ä., Bzl., unl. in PAe.; gibt mit FeCl_3 purpurrote Färbung; ll. in verd. NaOH ; aus der alkal. Lsg. fällt verd. HCl einen gelben Nd., der in NH_3 l. ist, woraus sich bald Salicylbenzamidin abscheidet, u. der auch in verd. HCl l. ist. Das Hydrochlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, erhält man bei Zusatz von konz. HCl zu einer Lsg. des Amidins in Aceton; farblose Nadeln, die bei 120° teilweise schm. unter Zerfall in NH_4Cl und 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on; wird durch W. partiell hydrolysiert; der gel. bleibende Teil, oder in Ggw. von überschüssiger HCl das ganze, verwandelt sich schnell in *N*-Benzoylsalicylamid, die alkoh. Lsg. gibt in Ggw. von etwas überschüssigem HCl keine FeCl_3 -Rk. mehr; das Hydrochlorid leitet sich also von 2-Amino-2-phenyldihydro-1,3-benzoxazin-4-on ab.

Salicylmethylbenzamidin, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, aus 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on in gesättigter alkoh. Lsg. und 33% ig. wss. Methylamin, gelbe Nadeln aus PAe., F. 95°, ll. in Aceton, Bzl., zl. in k. A., Ä.; gibt mit FeCl_3 starke Rotfärbung; zerfällt bei 90—100° in $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ und 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on; die Lsg. in NaOH ist gelblich; aus der farblosen Lsg. in verd. HCl scheidet sich bald *N*-Benzoylsalicylamid ab. — *Salicyläthylbenzamidin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on in A. und 33% ig. wss. Äthylamin, gelbe Krystalle aus PAe., F. 118—119°, swl. in Ä., PAe.,

ll. in Aceton, Bzl., zl. in k. A.; ist der Methylverb. sehr ähnlich. — Aus Dimethylamin und 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on entstehen unter verschiedenen Bedingungen sirupöse Gleichgewichtsgemische von *Salicyldimethylbenzamidin* und *2-Dimethylamino-2-phenyldihydro-1,3-benzoxazin-4-on* der Zus. $C_{10}H_{18}O_2N_2$, die nicht zerlegt werden konnten; sie geben mit $FeCl_3$ rotviolette Färbungen u. werden durch verd. HCl schnell zu Dimethylamin und N-Benzoylsalicylamid zers. — *2-Diäthylamino-2-phenyldihydro-1,3-benzoxazin-4-on*, $C_{18}H_{30}O_2N_2$ (IV.), erhält man, wenn man das nach mehrtägigem Stehen zum Teil krystallisierende, aus 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on und Diäthylamin in Bzl. gewonnene Gleichgewichtsgemisch durch Waschen mit 5% ig. wss. NaOH vom amorphen gelben Salicyldiäthylbenzamidin befreit; farblose Nadeln, aus A. durch W. abgeschieden, F. 81° , ll. in Bzl., Aceton, Chlf. zu gelblichen Lsgg., aus denen man wieder Gemische erhält, wobei die Lage des Gleichgewichtes, nach der Farbe zu schließen, deutlich von der Natur des Lösungsmittels abhängt; die Base spaltet leicht $(C_2H_5)_2NH$ ab. Das Hydrochlorid, $C_{18}H_{30}O_2N_2 \cdot HCl$, aus der benzolischen Lsg. der Base durch HCl gefällt, wird durch W. sofort zers. — *Salicyldiphenylbenzamidin*, $C_{26}H_{20}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$, aus 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on und Diphenylamin in Bzl., gelbes Krystallpulver aus Bzl., F. 92° , wl. in PAe., zl. in k. A., Ä., ll. in Aceton, Bzl.; die Lsgg. sind gelb; die Lsgg. in Bzl. u. PAe. werden in der Hitze entfärbt, da die Substanz in 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on u. Diphenylamin zerfällt, u. beim Abkühlen wieder gelb wird; gibt keine $FeCl_3$ -Rk.; ist in NaOH unl. — Aus Piperidin u. 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on wurde nur ein gelber Sirup erhalten, ll. in Bzl., Aceton, unl. in Alkali; wird durch SS. in N-Benzoylsalicylamid verwandelt.

o-Methoxybenzamid, aus Salicylamid in A., alkoh. Natriumäthylat und CH_3J bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen, Krystalle aus W., F. 128° , gibt bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 10% ig. NaOH *o-Methoxybenzoesäure*, Krystalle aus W., F. 93° . — *o-Methoxybenzoesäurephenylester*, aus *o-Methoxybenzoesäure* und Phenol in Ggw. von $POCl_3$ bei 75° in 4 Stdn., farblose, sechsseitige Prismen aus A., F. 59° . — *o-Methoxybenzoylbenzamidin*, $C_{18}H_{14}O_2N_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : C(C_6H_5) \cdot NH_2$, aus *o-Methoxybenzoesäurephenylester* und Benzamidin in A. bei 50° in 10 Minuten, farblose Nadeln aus A., F. 128° , wl. in k. A., Ä., Bzl., ll. in Aceton; ll. in verd. HCl; wird durch HCl langsamer als *Benzoylbenzamidin*, aus Benzoesäurephenylester und Benzamidin bei 50° in 3 Stdn., farblose Nadeln aus PAe., F. 98° , zum Diacylamid hydrolysiert; die Differenz wird auf sterische Wrkgg. zurückzuführen sein; beide sind aber viel beständiger als das Salicylbenzamidin, dessen Zers. durch HCl nicht als Hydrolyse angesehen werden kann, da die Rk. durch größere Mengen HCl verzögert wird; die praktisch momentan erfolgende Aufspaltung des intermediär entstehenden 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-ons zum N-Benzoylsalicylamid hat keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit, die allein durch den Verlauf der Abspaltung von Ammoniak oder Amin aus den cyclischen Hydrochloriden bestimmt ist.

o-Oxytriphenylkyanidin (II.), aus 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on und Benzamidin in A. oder aus Salicylbenzamidin und Benzamidin bei mehrstündigem Erhitzen in A., gelblicher, mikrokrystallinischer Nd., F. 245° ; gibt mit alkoh. Natriumäthylat eine durch W. sofort zers. Na-Verb. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1493—1510. August. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

Samuel Amberg und Walter Jones, Über die Anwendung der optischen Methode zum Studium der Zersetzung von Nucleinsäuren durch Enzyme. Während *Thymusnucleinsäure*, wenn sie mit dem Blutserum vom Ochsen, Hund oder Kaninchen digeriert wird, ihr Drehvermögen nicht ändert, erleidet *Hefenucleinsäure* unter Einw. des Blutserums vom Pferd oder Kaninchen eine Verminderung ihres Drehvermögens; doch ist damit ein Freiwerden von Phosphorsäure oder Purinbasen

noch nicht bewiesen. — Das Drehvermögen der Thymus-, sowie auch der Hefenucleinsäure ändert sich in beträchtlichem Maße mit der Konzentration, Acidität und Temp. der Lsg. (Journ. of Biol. Chem. 10. 81—87. August. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

Physiologische Chemie.

W. W. Lepeschkin, *Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Plasmamembran.* (Vgl. Ber. Dtsch. Bot. Ges. 28. 383; C. 1911. I. 328.) Nach Ansicht des Vfs. ist die Grundsubstanz der Plasmamembran eine kolloidale (zum Teil wohl auch molekulare) Lsg. verschiedener Stoffe, unter anderem auch von W., in einem Medium, das einen temporär fl. Charakter besitzt, und dessen chemische Natur bis jetzt unbekannt ist. In dem vorliegenden Aufsatz teilt nun Vf. einige Tatsachen mit, die zur Förderung unserer Kenntnisse dieses Mediums (also der zusammenhängenden Phase oder des Dispersionsmittels im kolloidalen System) dienen sollen. In Übereinstimmung mit RÜHLAND (Jahrb. f. wiss. Bot. 46. Heft 1. [1908]) spricht sich Vf. gegen die Theorie der nur aus Lipoiden bestehenden Plasmahaut (vgl. OVERTON, Jahrb. f. wiss. Bot. 34. 670. [1900]) aus. Wenn OVERTON das Eindringen nur basischer Farbstoffe in die Zelle beobachten konnte, so ist das leicht erklärlich, weil der Zellsaft gewöhnlich organische SS. (z. B. Gerbsäure) enthält, welche sich nur mit basischen Farbstoffen zu unl. oder doch kolloidal l. und daher schwer permeierenden Salzen verbinden können, während saure Farben nur mit Basen reagieren und daher nicht gespeichert werden können. Es scheint daher die Annahme berechtigt, daß die Diffusion der Farbstoffe in die lebende Zelle nicht durch die Ggw. von Lipoiden in der Plasmamembran hervorgerufen, sondern durch die gleiche Ursache bedingt wird, welche auch die Diffusion von Salzen, SS. und anderen in W. ll. Stoffen durch die Plasmamembran ermöglicht.

Um ins Zellinnere zu gelangen, müssen diese Stoffe vor allem im Dispersionsmittel der Plasmamembran l. sein. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die Löslichkeit dieser gut wasserlöslichen Stoffe in der Plasmamembran (und daher auch die Permeabilität der letzteren für diese Stoffe) hauptsächlich auf der Ggw. von molekular gel. W. im Dispersionsmittel der Plasmamembran beruht, in ähnlicher Weise wie z. B. die Löslichkeit von K_2CO_3 in wasserhaltigem A. — Um nun die chemische Zus. des Dispersionsmittels der Plasmamembran zu erforschen, bediente sich Vf. der Methode, die Permeabilitätsänderungen der Plasmamembran für gut wasserlösliche Stoffe unter der Einw. verschiedener Chemikalien u. anderer Mittel zu beobachten. Schon früher (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 91; C. 1910. II. 323) hatte Vf. das Plasma der koagulierenden Wrkg. hoher Temp. und von Wasserstoffionen ausgesetzt und aus diesen Verss. den Schluß gezogen, daß Eiweißkörper oder deren lockere Verbb. am Aufbau des Dispersionsmittels der Plasmamembran wichtigen Anteil nehmen. Diese Verss. wurden nun durch solche ergänzt, bei denen die Wrkg. verschiedener organischer Stoffe auf die Plasmamembran mit derjenigen auf Eiweißkörper verglichen wurden. Untersucht wurde die Wirkung von Methylalkohol, A., Acetaldehyd, Aceton und Chloralhydrat. Es ergab sich eine große Übereinstimmung in der Konzentration dieser Stoffe, die für eine vollständige u. irreversible Koagulation von Hühnereiß und für die der Plasmamembran von *Spirogyra crassa*, *Tradescantia discolor* und *Saccharomyces cerevisiae* ausreichte. Eine gleiche Analogie ergab sich hinsichtlich der Erniedrigung der Koagulationstemp. nach Behandlung mit A.

Außer Eiweißkörpern müssen nun aber auch noch in der Plasmahaut, wie die Unters. OVERTONS zeigen, Lipoiden vorkommen. Ist dies der Fall, so müssen sich

alle in Lipoiden gut l. u. in W. swl. Stoffe in Dispersionsmittel der Plasmamembran einer lebenden Zelle, die sich in einer wss. Lsg. solcher Stoffe befindet, ansammeln. Solche Stoffe sind nun nach OVERTON die anästhesierenden Stoffe. Ihre Ansammlung in der Plasmamembran kann schließlich zur Koagulation der hier gleichfalls vorhandenen Eiweißkörper führen. Die dazu ausreichende Konzentration des anästhesierenden Stoffes im Dispersionsmittel müßte sich dabei, dem Teilungskoeffizienten entsprechend, bei einer für die Eiweißkoagulation durchaus nicht genügenden Konzentration dieses Stoffes in der wss. Außenlösung einstellen. Das ist nun tatsächlich nach den Verss. des Vfs. über die Wrkg. von Äther, Chlf., Thymol u. Benzol der Fall. Bei einem Vergleich der Konzentrationen von wss. Lsgg. dieser Stoffe, die zur Koagulation der Plasmamembran lebender Zellen ausreichen, mit denjenigen, welche Hühnereiweiß koagulieren, zeigte sich, daß die ersteren Konzentrationen stets viel kleiner sind als die letzteren. Das spricht also deutlich für die Ggw. von Lipoiden in der Plasmamembran. Die erwähnten anästhesierenden Stoffe bewirken zwar in wss. Lsg. keine Koagulation des Hühnereiweißes, da ihre Konzentration darin zu gering ist. Durch Anwendung von wss. A. jedoch konnte Vf. zu brauchbaren Vergleichswerten gelangen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 247—61. 29/6. [1/5.] Kasan.)

KEMPE.

W. W. Lepeschkin, *Über die Einwirkung anästhesierender Stoffe auf die osmotischen Eigenschaften der Plasmamembran.* Da schlecht wasserlösliche und gut öllösliche Körper (von OVERTON als Narcotica, vom Vf. als Anästhetica bezeichnet) im Dispersionsmittel der Plasmamembran gespeichert werden (cf. vorsteh. Ref.), so müssen sich die osmotischen Eigenschaften der Plasmamembran unter dem Einfluß anästhesierender Stoffe in der Weise verändern, daß alle Stoffe, die in diesen Anästheticis swl., in W. aber ll. sind, während der Narkose langsamer in das Zellinnere permeieren u. umgekehrt. Tatsächlich konnte nun Vf. nachweisen, daß die in Chlf. swl., in Ä. unl., Anilinfarbstoffe Methylenblau und Methylgrün in die Zellen von mit Ä. oder Chlf. narkotisierten Spirogyrafäden schwerer eindringen als in normale Fäden, was sich durch eine geringere Farbtintensität der narkotisierten Fadenstücke bemerkbar machte. Für Bismarckbraun, das sich etwas besser in Ä. als in W. löst, ergab sich dagegen kein Unterschied in der Färbung ätherisierter und normaler Zellen. Ebenso ergaben Verss. an Epidermiszellen von Tradescantia discolor, die mit Ä. oder Chlf. narkotisiert waren, daß die Permeabilität der Plasmamembran für Salpeter, der in W. ll., in Chlf. und Ä. swl. ist, durch die Narkose eine Verminderung erfährt. Die Permeabilitätsbestimmung wurde hier mittels der Methode der isotonischen Koeffizienten ausgeführt (cf. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 129; C. 1909. II. 136). Die Verss. bestätigen also die Ansicht des Vfs., daß sich im Dispersionsmittel der Plasmamembran fettähnliche Körper befinden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 349—55. 27/7. [15/6.]

KEMPE.

G. Diethelm Lieber, *Über die Zucker in den Knollen der Nephrolepis hirsutula Presl.* Die Unters., welche auf Veranlassung von E. HEINRICHER ausgeführt wurde, ergab, daß die Knollen an den Stolonen (Ausläufern) des Farns Nephrolepis hirsutula 4,3% Trockensubstanz und 1,6% Zucker enthalten. Von den im verwendeten Extraktionsmittel (50% ig. A.) l. Zuckern ist in Anbetracht der Zus. u. des F. des Osazons sowohl d-Glucose als auch d-Fructose möglicherweise vorhanden. Das Vorhandensein von Maltose ist wahrscheinlich, da die nach Reduktion der Zucker durch Kochen mit Kupferacetat abfiltrierte Lsg. noch weiter reduzierend auf Kupfertritartrat wirkte. Andere Zucker, die in 50% ig. A. l. sind, konnten nicht nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 375—80. 27/7. [18/6.] Innsbruck. Chem. Institute der Univ.)

KEMPE.

Gabriel Bertrand und Arthur Compton, *Einfluß der Reaktion des Milieus auf die Aktivität der Cellase. Neue Eigenschaft zur Unterscheidung von Emulsin.* (Vgl. S. 219.) Vff. stellten fest, daß die für die Cellase günstigste Rk. des Milieus kaum etwas saurer — Gehalt an H-Ionen = 10^{-6} — ist als diejenige, welche beim einfachen Auflösen des aus den süßen Mandeln gewonnenen Enzympräparates in destilliertem W. vorhanden ist. Im Gegensatz zur Cellase erreichen die Amygdalinase und Amygdalase das Optimum ihrer Wrkg. erst dann, wenn die Fl. Phenolphthalein gegenüber deutlich alkal. reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 360—63. [31/7.*].) DÜSTERBEHN.

Frank Tutin, *Chemische Untersuchung von Oenanthe crocata.* In getrockneter Oenanthe crocata, L. konnten Alkaloide oder Enzyme nicht gefunden werden. Aus dem alkoh. Extrakt der getrockneten Pflanze scheidet sich beim Stehen Rohrzucker krystallinisch aus, der bei der Verarbeitung des Extraktes invertiert wird. Bei der Behandlung des Extraktes mit Wasserdampf geht eine kleine Menge eines äth. Öles, Kp_{100} 180—200°, D_{15}^{20} 0,9381, $\alpha_D = +1^{\circ}16'$ (25 mm), das Furfurolrkk. gibt, über. Der Rückstand der Dest. besteht aus einer wss. Lsg., in welcher Salicylsäure nachgewiesen wurde, und einem braunen Harz. Letzterem entzieht PAe. Triacontan, $C_{30}H_{62}$, F. 65°, Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$, F. 68°, ein Phytosterin, F. 135°, das wahrscheinlich Sistolsterin ist, Ipuranol und die Fette, in denen besonders Palmitin- und Linolsäure enthalten sind. Der in PAe. unl. Anteil des Harzes gibt an Ä. eine braune, klebrige, feste M. ab, deren neutrale Bestandteile nach Verss. von H. H. DALE die Hauptträger der toxischen Eigenschaften der Pflanze sind. Es dürfte sich hier um POEHL'S Oenanthotoxin (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 258) handeln; da das Material aber kaum einheitlich ist, hat es eigentlich keinen Sinn, ihm Namen und Formel zu geben. (Pharmaceutical Journ. [4] 33. 296—98. 26/8. London. The WELLCOME Chem. Research Labb.) FRANZ.

L. Chas. Raiford, *Chemische Untersuchungen der holzigen Aster.* Während der letzten 7 Jahre sind in Wyoming Tausende von Schafen unter Erscheinungen eingegangen, die den Verdacht erregten, daß sie auf den Weiden giftige Pflanzen gefressen hatten. Vf. hat die als Ursache in erster Linie in Betracht kommende zur Gattung Xylorrhiza gehörende Pflanze (Aster Parryi Gray) eingehend untersucht und berichtet in der vorliegenden Abhandlung über die Ergebnisse der unmittelbaren Analyse des Krautes und der Wurzel, sowie über die Konstituenten der Aschenbestandteile. Für Tierversuche wurden Extrakte mit verschiedenen Lösungsmitteln (Lg., Ä., Chlf., Essigester, Alkohol) dargestellt. Von allen Lösungsmitteln extrahierte Alkohol das Meiste. Das alkoholische Extrakt ruft auch am stärksten giftige Wirkungen hervor. Bei der vorläufigen Untersuchung dieses Extraktes zeigte sich, daß noch während der Extraktion durch Oxydation oder andere Veränderungen ein beträchtlicher Teil des alkoh. Extraktes in Alkohol unl. wird. Über eine eingehendere Unters. des alkoh. Extraktes soll später berichtet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1189—95. Juli. [Mai.] Laramie. Research Lab. of the Dep. of Chemistry of the Univ. of Wyoming Exp. Station.) ALEXANDER.

Arthur W. Dox, *Die Phosphorassimilation von Aspergillus niger.* RAULINS Nährlg. ohne die vorgeschriebene Menge NH_4 -Phosphat wurde mit in bezug auf den P-Gehalt äquivalenten Mengen Na_2HPO_4 , $Na_4P_2O_7$, $NaPO_3$, NaH_2PO_2 , Na_2HPO_3 , Phytin, Na-Glycerinophosphat, Na-Nucleinat, Lecithin, Casein und Ovovitellin versetzt, das resultierende Medium aus einer Reinkultur von Aspergillus niger inokuliert und beobachtet, ob Wachstum eintrat. Na_2HPO_4 , $Na_4P_2O_7$, $NaPO_3$ u. die

organischen P-Verbb. wurden von dem Pilz assimiliert und ermöglichten ein vorzügliches Wachsen desselben; dagegen waren NaH_2PO_4 u. Na_2HPO_4 als P-Quelle für den Pilz offenbar nicht geeignet. (Journ. of Biol. Chem. 10. 77—80. August. Iowa Agricultural Experiment Station.) HENLE. A

Mazé, *Untersuchungen über die Bildung der salpetrigen Säure in der pflanzlichen und tierischen Zelle.* (Vgl. S. 221.) Die (l. c.) erwähnten Resultate machen es notwendig, sich bei Unterss. über die B. von HNO_2 in den pflanzlichen Säften solcher Säfte zu bedienen, welche von Mikroben befreit sind u. zu solchen Stoffen seine Zufucht zu nehmen, welche arm an reduzierenden Substanzen und frei von Nitraten sind. Man fällt zu diesem Zweck die frischen Säfte mit dem gleichen Volumen 95%ig. A., filtriert, befreit das Filtrat bei 30° im Vakuum vom A., filtriert die Fl. durch ein Chamberlandfilter u. bewahrt sie in sterilen Gefäßen an der Luft auf. Oder man koaguliert die Säfte bei 100°; die überstehende, klare Fl. gibt nach einigen Tagen die Rkk. der HNO_2 . Oder man filtriert den frischen Saft einfach durch ein Chamberlandfilter und bewahrt das Filtrat in sterilen Gefäßen auf. Unter diesen Arbeitsbedingungen konnte Vf. HNO_2 in dem Saft von jungen Erbsenpflänzchen und Schimmelpilzen, ferner im Blut und im Harn gesunder Menschen nachweisen, während der Harn eines schwer an Tuberkulose Erkrankten keine HNO_2 -Rkk. gab. — Die B. von HNO_2 durch die lebende Zelle ist also eine allgemeine Eigenschaft der letzteren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 357—60. [31/7.*] 440. [14/8.*]) DÜSTERBEHN. W

C. v. Seelhorst, *Die Bedeutung des Wassers im Leben der Kulturpflanzen* hat Vf. in einer großen Anzahl von schon veröffentlichten Verss. untersucht. Die vorliegende Arbeit enthält einen zusammenfassenden Überblick über diese Unterss., als deren Resultate sich folgendes ergeben hat: 1. Die Menge des den Pflanzen zur Disposition stehenden W. ist von sehr großem Einfluß auf die Zus. der Pflanzensubstanz. — 2. Der Verbrauch an W. zur Trockensubstanzproduktion hängt nicht nur von der Pflanzenart, resp. Varietät und von der den Pflanzen zur Verfügung stehenden Wassermenge, sondern auch von der Menge der in W. gel. Nährstoffe ab. — 3. Die den Pflanzen in den einzelnen Vegetationsstadien zur Verfügung stehende Wassermenge ist von großem Einfluß auf die Ausbildung der verschiedenen Pflanzenteile. Für die näheren Ausführungen, in welcher Weise diese Einww. stattfinden, muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. Landw. 59. 259—91. 31/7. Göttingen. Versuchsfeld. der Univ.) KEMPE. E

Fr. Jesenko, *Einige neue Verfahren, die Ruheperiode der Holzgewächse abzukürzen.* I. Mitteilung. Vf. untersuchte die Wirkung von verd. Alkohol und Äther und reinem Wasser auf das Austreiben der Knospen abgeschnittener Zweige. Zu diesem Zwecke wurden die Zweige mit der zu untersuchenden Lsg. injiziert oder in dieselbe eingelegt. Es zeigte sich, daß die genannten Stoffe die Ruheperiode abzukürzen vermögen, daß sie aber auf Knospen, die bereits aus der Ruhe getreten sind, schädlich wirken. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 273—84. 29/6. [7/5.] Wien. Inst. f. Pflanzenzüchtung der Hochschule für Bodenkultur.) KEMPE. E

Alfred Benrath, *Über die Oxydationswirkung verdünnter Salpetersäure im Sonnenlicht.* Im Anschluß an die vor kurzem (S. 584) besprochene Oxydationswirkung des Eisenchlorids im Licht, hat Vf. jetzt die Wrkg. des Eisennitrats in salpetersaurer Lsg. untersucht, um die Nitrataassimilation in den Pflanzen aufzuklären. Untersucht wurden die Einw. auf Essigsäure, Aminoessigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Brenzweinsäure.

Es zeigte sich, daß alle aliphatischen SS. bei derartiger Oxydation Aldehyde und Ketone und zuletzt Formaldehyd geben, und daß die salpetrige S. auf Ketone von der Konfiguration $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{R}$ unter B. von Blausäure u. Formaldehyd einwirkt. Aus der Rotfärbung der eisenhaltigen Lsgg. kann man außerdem entnehmen, daß die bei der Oxydation entstehenden Aldehyde in Hydroxamsäuren verwandelt werden. Wenn sich auch Hydroxamsäuren und Blausäure aus ihren Komponenten auch im Dunkeln bilden, so wird die Rk. doch im Lichte stark beschleunigt. Die Komponenten aber — salpetrige S., Aldehyde und Ketone — entstehen unter den in den Pflanzen gegebenen Bedingungen nur im Licht. Dies bestätigt die Annahme, daß die Stickstoffassimilation eine Lichtreaktion ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 324—28. 10/8. Königsberg. Chem. Lab. d. Univ.)
 POSNER.

Ross Aiken Gortner, *Studien über Melanin*. Teil II. *Die Pigmentierung von Tibicen septendecim L.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 7. 365; 8. 341; C. 1910. II. 897. 1925.) Wird genanntes Insekt, wenn es das Puppenstadium hinter sich hat und eben ausgekrochen ist, in W. gebracht, so tritt keine Färbung auf, sondern es bleibt farblos, bis Zers. eintritt. Wird aber das untergetauchte Insekt aus dem W. entfernt und der Einw. der Luft ausgesetzt, bevor die Zers. begonnen hat, so erfolgt sofort Pigmentierung. Wird das frisch ausgekrochene Insekt in einer CO_2 -Atmosphäre gehalten, so wird gleichfalls keine Färbung beobachtet; die Schwärzung tritt aber sofort ein, wenn das CO_2 durch O ersetzt wird. Wurde das Wasser, in welchem die Insekten untergetaucht und gewaschen worden waren, der Einw. der Luft ausgesetzt, so färbte es sich tiefschwarz; mit NH_4 -Sulfat gesättigt, gab es einen grauen Nd., der Tyrosin rasch oxydierte u. mit Guajacol eine rosa Färbung lieferte.

Die Pigmentierung von *Tibicen septendecim* beruht demnach auf der Wechselwrkg. zwischen einem Chromogen und einer Oxydase der Tyrosinasegruppe, doch ist die Oxydase nicht als solche im Körper der Puppe oder des ausgewachsenen Insekts zugegen, sondern sie wird anscheinend zugleich mit der neuen Cuticula ausgeschieden. Das Enzym bringt auch nach dem Tode des Tieres noch Färbung hervor, doch besitzt diese Färbung nicht die normale Tiefe, vermutlich, weil die Ausscheidung der neuen Cuticula und damit auch die Ausscheidung des Enzyms in Abwesenheit des Lebensprozesses aufhört. Die Tyrosinase wird durch A. und durch längere Dialyse durch Kollodium unwirksam gemacht. (Journ. of Biol. Chem. 10. 89—94. Aug. CARNEGIE Institution of Washington.)
 HENLE.

A. Bach und B. Sbarsky, *Über das Verhalten der Phenolase gegen Säuren*. Die Ergebnisse der Unters. sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Die Ggw. kleiner Säuremengen wirkt auf die Oxydation des Pyrogallols durch Phenolase unverkennbar fördernd. Mit steigendem Säurezusatz vermindert sich die Purpurogallinbildung, die Färbungsintensität des Reaktionsgemisches nimmt dagegen zu, wobei das Maximum der Färbungsintensität dem Minimum der Purpurogallinbildung entspricht. Daraus ergibt sich, daß bis zu einer gewissen Grenze (etwa 2 Gewichtsteile H_2SO_4 auf 1 Gewichtsteil Phenolase) die Purpurogallinbildung, nicht aber die Entstehung primärer Oxydationsprodd., durch SS. gehemmt wird. Nach Ausbleiben der Purpurogallinbildung beginnt auch die Färbung des Reaktionsgemisches mit steigendem Säurezusatz abzunehmen und bleibt schließlich ihrerseits völlig aus. Im Vergleich zu den angewandten Fermentmengen sind die tödlichen Säuredosen so groß, daß von einem einfachen Binden des Mangans oder irgendeines anderen Metalls durch die S. nicht die Rede sein kann. Bei wechselnden Phenolasekonzentrationen und konstantem Substrat sind die tödlichen Säuredosen nicht den absoluten Fermentmengen, sondern der Wirksamkeit der Phenolase bei

den gegebenen Konzentrationsverhältnissen proportional. Bei konstanter Phenolasekonzentration und wechselnden Substraten sind die tödlichen Säuredosen der Wirksamkeit der Phenolase den einzelnen Substraten gegenüber proportional. Bei der Unters. des Verhaltens der Phenolase gegen SS. hat man es mit sehr komplizierten Erscheinungen zu tun, für die zurzeit noch keine endgültige Erklärung möglich ist. Die BERTRANDSche Erklärungsweise ist mit den Tatsachen nicht vereinbar. (Biochem. Ztschr. 34. 473—80. 29/7. [21/6.] Genf. Privat-Lab. von A. BACH u. Universitäts-Lab.)
RONA.

Siegfried Loewe, *Über die Bindung des Tetanustoxins II.* Aus den Verss. ergibt sich, daß für das Zustandekommen der Tetanusbindung durch Gehirns-Substanz eine chemische Rk. von hoher spezifischer Affinität nicht in Frage kommen kann, daß vielmehr diesem Vorgang eine Verteilung nach Maßgabe des HENRYschen Satzes zugrunde zu liegen scheint. (Biochem. Ztschr. 34. 495—511. 29/7. [30/6.] Leipzig. Chem. Lab. der psychiatr. Klinik u. physik.-chem. Inst. d. Univ.)
RONA.

M. Cuntat-Galizka, *Untersuchungen über die Eigenschaften und die Entstehung der Lymphe. 8. Mitteilung. Untersuchungen über den postmortalen Lymphfluß und die Lymphbildung bei vermindertem Capillardruck.* Die Unterss. zeigen, daß ein Zusammenhang zwischen Höhe des Capillardruckes und der Lymphbildung nicht besteht; hingegen kann hier ein Zusammenhang zwischen Capillardruck und austreibenden Hilfskräften für die gebildete Lymphe angenommen werden. Die gewonnenen Ergebnisse machen die Annahme einer Filtration der Lymphe teils entbehrlich, teils sprechen sie stark dagegen. (Ztschr. f. Biologie 56. 309—46. 25/7. [21/5.] Bern. Physiolog. Inst. der Univ.)
RONA.

J. Straus, *Die chemische Zusammensetzung der Arbeitsbienen und Drohnen während ihrer verschiedenen Entwicklungsstadien.* Vf. stellte Unterss. an über die Zus. der Bienen im Larven-, Puppen- und Imagostadium. Die Ergebnisse sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. Biologie 56. 347—97. 25/7. [18/5.] München. Physiolog. Inst.)
RONA.

C. G. Santesson, *Toleranz, Giftsucht und Abstinenzsymptome.* Nachtrag zu dem kürzlich (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 29; C. 1911. I. 1431) veröffentlichten Aufsatz des Vfs., hauptsächlich bestehend in einer Besprechung einiger Arbeiten von L. LEWIN, die das gleiche Thema behandeln. (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 331—37. 21/8. Stockholm.)
HENLE.

G. F. Göthlin, *Die molare Absonderung der Nieren und die molare Leitfähigkeit des Harns bei verschiedenen Ernährungsweisen.* Es wurden D., Gefrierpunkt, Leitfähigkeit und Gesamt-N-Gehalt des Harns von Menschen und Hunden unter verschiedenen Ernährungsbedingungen bestimmt, und zwar wurden die genannten Konstanten ermittelt bei Personen, die von gemischter Kost lebten, bei Vegetariern, bei einer Person, die einige Tage nur von Milch lebte, bei Hunden, die eine reine Fleischdiät einhielten, und bei einer Person, die sich einer viertägigen Hungerkur unterzog. Die Verss. lehren, daß bei frei gewählter Kost die molare Absonderung durch die Nieren beim Menschen auf 9 Millimol pro kg und 24 Stdn. herabgehen und auf 26 Millimol ansteigen kann; im Durchschnitt betrug sie bei frei gewählter gemischter Kost 17,3 Millimol pro kg und 24 Stdn. Die Belastung der Nieren durch Absonderung gelöster Moleküle war im allgemeinen um so größer, je eiweißreicher die Kost war. Bei den auf reine Fleischdiät gesetzten Hunden wurde eine molare Absonderung der Nieren von mehr als 60 Millimol pro kg und 24 Stdn.

beobachtet, während sie bei zwei von vegetabilischer Kost lebenden Menschen zwischen 9 und 11 Millimol pro kg und 24 Stdn. betrug. In dem Versuch mit reiner Milchdiät lag die molare Absonderung durch die Nieren in der Nähe der oberen Grenze der bei gemischter Kost erhaltenen Werte. Bei dem Hungervers. hatte der erste Hungertag eine außerordentlich niedrige molare Absonderung durch die Nieren — 7,4 Millimol pro kg und 24 Stdn. — aufzuweisen. Nach diesem Minimum erfolgte bei fortgesetztem Hungern eine allmähliche Steigerung der molaren Absonderung durch die Nieren. — Die molare Leitfähigkeit des Harns betrug 4,5—19,5; sie zeigte hohe Werte bei vegetarischer Kost, niedrige bei reiner Fleischdiät. (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 267—90. 21/8. Upsala. Physiol. Inst. der Univ.) HENLE.

Elisabeth Koch, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Nahrungsbedarfs bei alten Männern.* Es wurden Nahrung, Faeces und Harn von 5 im Armenhaus zu Helsingfors lebenden alten Männern eine Woche hindurch analysiert. Dieselben verzehrten im Durchschnitt täglich 2453 g H₂O und 556 g Trockensubstanz, und zwar 106 g Eiweiß, 55 g Fett, 361 g Kohlenhydrate und 34 g Asche, entsprechend 435 Calorien aus Eiweiß, 515 Cal. aus Fett und 1480 Cal. aus Kohlenhydraten; insgesamt 2430 Cal. (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 315—30. 21/8. Helsingfors. Physiol. Inst. der Univ.) HENLE.

S. Baglioni, *Untersuchungen über die Wirkung der Maisernährung. Einwirkung des Pankreassaftes des Hundes auf das Zein und auf das Gliadin.* III. Mitteilung. (II. Mitt. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 512; C. 1910. II. 237.) Nach den Verss. des Vfs. setzt das Zein auch der Wrkg. des Pankreassaftes des Hundes größeren Widerstand entgegen als das Gliadin. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 36—39. 2/7. Rom. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Januszkiwicz, *Über Alkoholdiurese.* Der A. hat weder in kleinen, noch in mittleren, noch auch in großen Dosen einen anregenden Einfluß auf die Niere, er ruft im Gegenteil einen Gefäßspasmus hervor und paralyisiert die sekretorische Funktion des Nierenepithels. Die Verstärkung der Diurese, die beim Einführen von A. zusammen mit großen Wassermengen in den Magen beobachtet wird, hängt nicht von der anregenden Wrkg. des A. auf die Funktion der Nieren ab, sondern von der beschleunigten Wasserresorption und vom massenhaften Übergang des W. ins Blut. Der A. ruft, sogar in großen Mengen genossen, bei einmaligem Genuß keine Veränderungen in den Nieren hervor, die auf dem Wege der gewöhnlichen klinischen, qualitativen u. mikroskopischen Harnuntersuchung aufgefunden werden können. (Ztschr. f. Biologie 56. 401—66. 1/8. [26/4.] Kiew. Lab. d. allg. Pathol. der Kais. St. Wladimir-Univ.) ROMA.

W. Fornet und W. Heubner, *Versuche über die Entstehung des Sepsins.* 2. Mitteilung. In der 1. Mitteilung (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1908. Supplementband. SCHMEDEBERG-Festschrift. 176; C. 1908. II. 1887) war ein Mikroorganismus, Bacterium sepsinogenes, beschrieben worden, der aus faulender Hefe, die von anderen Autoren mehrfach zur Darst. reinen Sepsins verwendet worden war, gezüchtet wurde. Injektionen der Reinkulturen dieses Bacteriums vermochten dieselben Symptome wie Sepsin hervorzurufen. Wirksame Extrakte aus Agarkulturen (800 g W., 200 g Hefe, 40 g Agar, 10 g Fleischextrakt, 10 g Pepton, 5 g NaCl) des Bacteriums enthielten jedoch kein krystalloides, nach den für Sepsin üblichen Darstellungsmethoden (A-Extraktion, HgCl₂-Fällung) isolierbares Gift, sondern eine identisch wirkende, kolloidale Substanz. Diese wurde aus den

mit Sand zerriebenen Bakterienleibern mit W. extrahiert und abzentrifugiert. Sie wirkt auch bei subcutaner Applikation und ist auch für Kaninchen unter den charakteristischen Symptomen der Sepsinvergiftung (Erbrechen, Lähmung der kontraktile Elemente der Blutcapillaren) tödlich. Das Gift wird durch A. ausgeflockt und ist nicht dialysierbar. $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen wird ohne Schädigung vertragen. In mehreren subletalen Dosen ruft es eine deutliche Verminderung der Empfänglichkeit bei dem behandelten Tier hervor. Es wird der Schluß gezogen, daß das „putride Gift“ der Fäulnisgemische häufig gar nicht Sepsin gewesen sei, sondern daß eine kolloidale, eiweißartige *Vorstufe des Sepsins* vorgelegen habe. Aus dieser würde sich, sowohl in den Fäulnisgemischen, wie im Organismus das Sepsin als eigentlich wirksames Molekül abgespalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 428—53. 7/8.) GUGGENHEIM.

Georg Kinberg, *Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels bei N-Hunger*. Es wurden Stoffwechselunterss. betreffend die Eiweißumsetzung beim Menschen bei spezifischem N-Hunger nach vorhergegangener hoher Eiweißdiät, und betreffend die N-Ausscheidung zu verschiedenen Zeiten am Tage bei N-Hunger angestellt, u. zwar wurde der Gehalt der Nahrung an Eiweiß, Fett und Kohlenhydraten u. der Gehalt des Harns an N, Harnsäure, Harnstoff, NH_3 , Kreatinin, Schwefelsäure und Phosphorsäure bestimmt. Bezüglich der in Tabellen und Kurven wiedergegebenen Resultate der Unters. muß auf das Original verwiesen werden; die N-Ausscheidung sank während der N-Hungerperiode mit abnehmender Geschwindigkeit u. erreichte ihr Minimum — 5,17 g — erst am neunten N-Hungertage. (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 291—314. 21/8. Stockholm.) HENLE.

Isidor Greenwald, *Die Einwirkung der Entfernung der Nebenschilddrüsen auf den Stoffwechsel*. Bei Stoffwechselverss. an Hunden, deren Glandulae parathyroideae man exstirpiert hatte, zeigte sich eine vermehrte N-Ausscheidung erst nach dem Auftreten von Tetanie. Das Verhältnis Harnstoff-N : Gesamt-N war herabgemindert. Die Konzentration des NH_3 im Blut war nicht höher als die im Blut normaler Tiere. Die Kreatininausscheidung war annähernd die gleiche wie vor der Operation. Der Kreatingehalt des Harns war erheblich gesteigert; der Purin-N des Harns war gleichfalls vermehrt. Auch bestand eine vermehrte Ausscheidung N-haltiger Bestandteile unbekannter Natur im Harn. Die Ausscheidung von S im Harn war gesteigert; das Plus war hauptsächlich in Form von anorganischem Sulfat oder von neutralem S vorhanden. An den ersten Tagen nach Entfernung der Nebenschilddrüsen bestand eine ausgeprägte P-Retention. Erst nach dem Auftreten von Tetanie folgte eine gesteigerte Ausscheidung von Phosphor. (Amer. Journ. Physiol. 28. 103—32. 1/5. New York. Columbia Univ.) HENLE.

S. J. Meltzer, *Über die Verteilung und Wirkung löslicher Substanzen bei Fröschen, die ihres Zirkulationsapparats beraubt sind*. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 84. 98—101. 20/7. [18/5.*]. — C. 1911. II. 96.) HENLE.

Hermann Fühner, *Über den Angriffsort der peripheren Guanidinwirkung*. Entgegen den Angaben von CAMIS (Journ. of Physiol. 39. 73; C. 1909. II. 1264) wird durch Verss. an Grasfröschen und Kröten in Übereinstimmung mit früheren Verss. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 58. 1.; C. 1908. I. 750) an Wasserfröschen gezeigt, daß Gastrocnemien und Ischiadicus nach Degeneration des Nervus ischiadicus nicht mehr auf Guanidinapplikation reagieren. Der Angriffsort der peripher erregenden *Guanidinwirkg.* ist darum das motorische nach Nervendurchschneidung degenerierende Nervenende. Nachdem die operierten Tiere einen Zeitraum durch-

laufen haben, in welchem Guanidineinw. auf die Muskeln der operierten Seite vollkommen erfolglos bleibt, kann die Guanidinreizung der Muskeln wieder mehr oder weniger wirksam werden. Diese erneute Reaktionsfähigkeit ist entweder auf Nervenregeneration zurückzuführen, oder sie stellt eine pathologische Erscheinung des degenerierenden Muskels dar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 401—27. 7/8. Freiburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. Honda, *Über Fliegenpilzalkaloide und das „künstliche“ Muscarin*. Die Wrkgg. des natürlich vorkommenden, cholinfreien Muscarins sollten mit denen des synthetischen, durch Oxydation von Cholinplatinchlorid erhaltenen Muscarins verglichen werden. Bei der Darst. des Muscarins aus Fliegenpilzen (vgl. unten) wurden zwei einander nahestehende, *Myketosine* genannte Alkaloide gefunden. Die an überlebenden Froschherzen ausgeführten Verss. ergaben für die beiden Muscarine eine verschiedene Wirksamkeit auf die nervösen Hemmungsvorrichtungen (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 64. 72; C. 1911. I. 410). Vom synthetischen *Muscarin* waren 0,0013 mg von natürlichen 0,0007 mg nötig, um das Froschherz (R. temporaria und esubenta) zum Stillstand zu bringen. Die Wirksamkeit war zu verschiedenen Jahreszeiten verschieden. Auch bei subcutaner Injektion differierte die Wirksamkeit beider Prodd.; beide zeigten sich jedoch hierbei wirksamer an R. temporaria als an R. esculenta, was wahrscheinlich mit den Resorptionsverhältnissen zusammenhängt. Nach Ausschaltung der Hemmungsvorrichtungen im Herzen verursachten 0,090 mg salzsaures synthetisches Muscarin vollständige curarinartige Lähmung der motorischen Nervenendigungen von 50 g R. esculenta, während bei Injektion von 9,35 mg natürlichem Muscarin noch keine Lähmung nachweisbar war.

Zur Darst. des Muscarins und der Myketosine wurden die getrockneten und gepulverten Pilze wiederholt mit verd. A. extrahiert, die Auszüge mit Pb-Essig + Barytwasser gefällt, und das alkoh. Filtrat vom Pb-Nd. nach Neutralisation mit H_2SO_4 im Vakuum bei 20° eingeengt. Dann setzt man einen Überschuß von H_2SO_4 zu und filtriert. Indem man zum Filtrat so lange abwechselnd Phosphorwolframsäure und H_2SO_4 setzt, als sich noch ein Nd. bildet und 24 Stdn. stehen läßt, erhält man die unl. Phosphorwolframate der Myketosine. Diese werden mit $Ba(OH)_2$ zers., Ba-frei gemacht und mit H_2SO_4 neutralisiert. Die Sulfate der Myketosine hinterbleiben als sirupöse M. Verunreinigendes Muscarin entfernt man durch Auskochen mit 95%ig. A., dem man gleichzeitig mitgelöstes Myketosinsulfat durch erneuten Zusatz Phosphorwolframsäure entzieht. Die Myketosinsulfate sind eine hellgelbliche, gummiartige nicht krystallisierende M. Auch die Chloride konnten nicht krystallisiert erhalten werden. Die Trennung der beiden Myketosine erfolgt durch ihre Pt-Verbb., die in A.-Ä.-Mischung hergestellt und aus verd. A. umkrystallisiert wurden. Die Pt-Verb. des α -Myketosins fällt dabei in hellgelben, krystallinischen Krusten aus. Man zers. sie mit KCl, filtriert vom K_2PtCl_6 ab und fällt unter Zusatz von Na_2CO_3 mit Kaliumquecksilberjodid. Aus der HgJ_2 -Verb. wird die freie Base und daraus das Hydrochlorat dargestellt. Dieses krystallisiert in Nadelchen, ll. in W. β -Myketosin wird aus dem Platinat über das Phosphorwolframat in das Carbonat, eine gelblich gefärbte, gummiartige M. verwandelt.

Aus dem Filtrat der Myketosinphosphorwolframate wird das *Muscarin* u. das Cholin nach Entfernung der Phosphorwolframsäure mit Bariumquecksilberjodid gefällt und die Fällung durch verd. $HgCl_2$ -Lsg. vervollständigt. Der gelbe Nd. ausgewaschen und mit Ag_2CO_3 zers. Cholin und Muscarin trennt man durch Überführung in saure, weinsaure Salze. Das Cholinsalz ist in absol. A. unl. Das Muscarin wurde abermals mit Bariumquecksilberjodid + $HgCl_2$ gefällt, in das Hydrochlorat verwandelt und daraus das Au-Salz dargestellt. Aus diesem wurde das

cholinfreie Muscarin gewonnen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 454—66. 7/8. Straßburg. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Ivar Bang und E. Overton, *Studien über die Wirkungen des Crotalusgiftes*. Als die wichtigsten Ergebnisse sind von Vff. folgende hervorgehoben. Eine Lsg. von getrocknetem *Crotalusgift* (Klapperschlangengift) in reinem W. wirkt auf Kaulquappen erst bei Konzentrationen von 1‰ und darüber. Durch Zusatz einer geringen Menge hämolysierter Blutkörperchen zu wss. Lsgg. von Crotalusgift wird die Toxicität derselben um mehr als das 300-fache erhöht, so daß sie dann nur etwa 3-mal schwächer als Kobragift wirken. Innerhalb gewisser Grenzen steigt die Toxicität von Crotalusgiftlsg. mit der Menge der zugesetzten Blutkörperchen. Ein Zusatz von weniger als 0,1 cem Blutkörperchenbrei zu 25 cem Crotalusgiftlsg. hat nur noch wenig Wrkg., ein Zusatz von 1 cem zu derselben Menge Lsg. wirkt schon fast maximal. Diese stark erhöhte Wirksamkeit wird wahrscheinlich durch die Phosphatide der Blutkörperchen oder durch eines der Spaltprodd. dieser Phosphatide bedingt, da Zusatz von MERCK'S Lecithin zu Crotalusgiftlsgg. qualitativ u. quantitativ eine ähnliche Zunahme der Toxicität verursacht. Kurzes Aufkochen der wss. Crotalusgiftlsg. mit nachfolgendem Zusatz hämolysierter Blutkörperchen ergibt stark erniedrigte toxische Wrkg. Eine Crotalusgiftlsg. im Blutserum wirkt nur 4—5-mal stärker als Lsgg. in reinem W. — Die Vergiftung durch Crotalusgift unterscheidet sich von der durch Kobragift durch die deletäre Wrkg. des ersteren auf die Zirkulation. Diese, sowohl wie auch die lokalen Wrkgg. auf die Haut-epithelien (vgl. Original) sind nach Überführung der Kaulquappen in reines W. oder Ringerlsg. oft teilweise reversibel. — Ein Zusatz von CaCl₂ zu Lsgg. von Crotalusgift + hämolysierten Blutkörperchen hebt die Giftwrkg. der Lsgg. auf Kaulquappen vollständig auf oder (bei konzentrierteren Giftlsgg.) schwächt ihre Wrkgg. sehr stark ab, immerhin weniger stark als die von Kobragiftlsgg. — Obgleich das Antimon des Handels nur durch Vorbehandlung von Pferden mit dem Gifte von *Naja tripudians*, von *Naja haje* und von *Bungarus fasciatus* gewonnen wird, heben Lsgg. von Antivenin die Wrkgg. von Crotalusgift (+ hämolysierten Blutkörperchen) auf oder (bei konzentrierteren Giftlsgg.) schwächen dieselbe sehr stark ab, ungefähr ebenso stark wie die von Kobragift. Näheres vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 34. 428—61. 29/7. [12/6.] Lund. Med.-chem. u. pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

Matthew Steel, *Über die Resorption von Aluminium aus aluminiumhaltiger Nahrung*. Wurde Hunden mit der Nahrung pulverisierter Alaun verabreicht, oder fütterte man sie mit Kuchen, die mit Alaunbackpulver gebacken waren, so gingen verhältnismäßig große Mengen Al ins Blut über; indes zeigte das Al keine Tendenz, sich im Blut anzuhäufen. — Wurde den Hunden AlCl₃ intravenös injiziert, so gingen im Laufe von 3 Tagen nach der Injektion 5,6—11% des verabfolgten Al aus dem Blute in die Faeces über. Ob das Al direkt die Darmwand passierte oder durch die Leber ausgeschieden wurde, oder ob es auf beiden Wegen zur Ausscheidung gelangte, ist noch nicht festgestellt worden. (Amer. Journ. Physiol. 28. 94—102. 1/5. New York. Columbia University.) HENLE.

Gunnar Forssner, *Über die Einwirkung des Alanins auf die Acetonkörperausscheidung*. Unter Anwendung der früher (Skand. Arch. f. Physiol. 23. 305; C. 1910. II. 821) beschriebenen Methode wurde die Einw. des Genusses von Alanin auf die Ausscheidung von Acetonkörpern im Harn untersucht. Während bei der gewählten Kost unter normalen Umständen nach Muskularbeit eine Acetonurie erfolgte, die mehr als 12 Stdn. lang sehr gleichmäßig ca. 0,06 g pro Stde. betrug,

wurde nach Genuß von Alanin unter sonst gleichen Umständen viel weniger Aceton ausgeschieden, und der genannte Grenzwert erst am folgenden Nachmittag um 3 Uhr erreicht. Die antiketogene Wrkg. des Alanins dürfte durch die Verss. mit hinreichender Sicherheit erwiesen sein. (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 338—42. 21/8. Stockholm. Carolinisches medico-chirurgisches Inst.) HENLE.

Jos. Schüller, *Über Phlorrhizin- und Phloretinglucuronsäure. I. Mitteilung.* Wie Unterss. des Vfs. zeigen, wird nach *Phlorrhizinzufuhr* im tierischen Organismus eine gepaarte Glucuronsäure, *Phlorrhizinglucuronsäure*, ausgeschieden. Die neue gepaarte S. enthält, wie aus der hydrolytischen Spaltung hervorgeht, außer der Dextrose des Phlorrhizins noch eine Glucuronsäure in glucosidartiger Bindung. Sie gehört demnach dem Typus der Diglucoside an u. kann aufgefaßt werden als ein halbseitig oxydiertes *Phloretinglucosid*, deren ersten bekannten Vertreter sie darstellt. An welchen der vier aromatischen OH-Gruppen im Phloretinkern die Kohlenhydratgruppen sitzen, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Das Vorhandensein des unveränderten Dextroserestes im Molekül des Phlorrhizins zeigt an die glatte Abspaltung desselben in unveränderter Form durch Brom. Man kann annehmen, daß dabei primär ein bromiertes Phlorrhizin entsteht, das so labil ist, daß schon geringe Säuremengen seine Hydrolyse enorm beschleunigen. Vermeidet man bei dem Prozeß großen Bromüberschuß und höhere Temp., so krystallisiert eventuell direkt Tetrabromphloretin aus; läßt man diese Kautelen außer acht, so resultiert ein Gemenge von Bromkörpern. Die unveränderte Abspaltung der Kohlenhydratgruppe ist jedoch nicht an so enge Grenzen geknüpft. — Bei der Bromspaltung in absol. methylalkoh. Lsg. konnte Bromphloretin isoliert werden; die resultierende rechtsdrehende, nicht reduzierende Lsg. enthält wohl Methylglucosid. — Die unter denselben Bedingungen angestellte Bromspaltung verlief mit derselben Leichtigkeit bei Arbutin, dem Hydrochinonglucosid, sie mißlang bei Euxanthinsäure, Quercitrin, Äsculin, Salicin und Campher-glucuronsäure. Auch bei dem Phenolschwefelsäure-ester ist in derselben Zeit und unter denselben Bedingungen keine nennenswerte Spaltung zu konstatieren. — Die Bromspaltung wurde auch auf den aus dem Harn isolierten Körper übertragen. Die nach den quantitativ durchgeführten Spaltungen erhaltenen Rechtsdrehungen waren auch unter Berücksichtigung des hohen $[\alpha]$ des Glucurons in saurer Lsg. noch größer als die berechneten; das Plus ergab bei verschiedenen Spaltungen einen konstanten Quotienten zwischen gefundener und berechneter Rechtsdrehung. Dies findet eine Erklärung in der Annahme eines Dextroserestes neben der Glucuronsäurekomponente. Der Nachweis des Zuckers als Osazon erfolgte nach Fällung der Glucuronsäure mit basisch-essigsäurem Blei; das Vorhandensein der Glucuronsäure beweisen die gefundenen Eigenschaften der Verb. (vgl. Original); das Phloretin wurde als solches identifiziert. — Die Befunde sprechen für die Möglichkeit, daß gepaarte Glucuronsäuren durch direkte Kuppung mit fertiger Glucuronsäure entstehen können. — Die Linksdrehung in den zuckerfreien Phlorrhizinharnen ist mitunter größer (bis um 37%) wie die des injizierten Körpers, was durch die größere spezifische Drehung der Phlorrhizinglucuronsäure im Vergleich zu der des Phlorrhizins bedingt ist. Eine quantitative Ausscheidung von Phlorrhizin als Phlorrhizinglucuronsäure findet aber nicht statt, sondern es ist außerdem eine weitere Veränderung am Molekül als sicher anzunehmen. — Phlorrhizinglucuronsäure besitzt (wenigstens beim Kaninchen) keine diabetischen Eigenschaften mehr; auch das Umsetzungsprodukt von diazotierter Sulfanilsäure mit Phlorrhizin ist ohne diabetische Wrkg.

Bromspaltung von Phlorrhizin. 1,6613 g Phlorrhizin werden im Schütteltrichter mit 50 ccm Ä.-gesättigtem W. versetzt u. 50 ccm feuchtem Ä. überschichtet, dann sukzessive Brom ($\frac{1}{2}$ —1 ccm) bis zur bleibenden Rotfärbung des Ä. hinzuge-

fügt, die wss. Lsg. abgelassen, mit Ä. extrahiert, polarisiert u. zur Reduktion verwendet. Zur Gewinnung des Bromphloretins wird die von Br befreite äth. Lsg. eingedunstet, wobei schöne Nadeln von Tetrabromphloretin (F. 204°) sich abscheiden. Bei längerer Einw. von Brom entstehen höher bromierte Prodd. — Über Bromspaltung in anderen Lösungsmitteln und an anderen Glucosiden vgl. Original.

Drehungsänderung von Glucuron in mineral-saurer Lsg. 0,3075 g Glucuron in 25 cem n. HBr gleich 0,35% nach rechts, nach 1½ Stdn. 0,4%, nach 15 Stdn. 0,7%, nach 40 Stdn. 0,8%; daraus $[\alpha]_D = +34,2^\circ$; 0,1791 g Glucuron in 10 cem n. HCl drehen im 2 dm-Rohr nach 2 Tagen 0,6%, daraus $[\alpha]_D = +35,5^\circ$. Durch überschüssiges Bariumcarbonat geht die Drehung von 0,6 auf 0,32 zurück. — 0,571 g Glucuron in 25 cem n. H₂SO₄ drehen nach 8 Tagen 1,52% Dextrose entsprechend; daraus $[\alpha]_D = 34,92$. — 0,1791 g Glucuron in 20 cem n. HCl drehen im 2 dm-Rohr 0,22%, nach 24 Stdn. 0,5%, nach 2 Tagen 0,6% rechts; daraus $[\alpha]_D = 35,5^\circ$. — Bei der Darst. der Phlorrhizinglucuronsäure wurde der vergorene, mit neutralem Bleiacetat versetzte Harn filtriert, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der abgesaugte Nd. mit H₂S entbleit, aufgeköcht, heiß abgesaugt. Das von Phlorrhizin durch kurzes Ausschütteln mit Essigester befreite, entbleite Filtrat wird im Vakuum bei 60° eingeeengt, bei 0° der Krystallisation überlassen, wobei zuerst Gelatinieren eintritt. In h. W., Aceton, A. ll., wl. in Ä., Essigester, unl. in Chlf. u. Bzl. Zus. C₂₇H₃₂O₁₈. Für die frisch neutralisierte S. in 2,63%ig. Lsg. $[\alpha]_D = -113,7^\circ$; $[\alpha]_D$ der freien S. ist $-102,2^\circ$. Über die quantitative Spaltung der Phlorrhizinglucuronsäure vgl. Original. — Bei der Darst. der *Phloretin-glucuronsäure* werden 1,7 g Phlorrhizinglucuronsäure in 7 cem W. u. 3 cem 20%ig. H₂SO₄ 30 Minuten lang gekocht. Die am nächsten Tage ausgeschiedenen Blättchen werden aus wenig W. umkrystallisiert. Sie sind ll. in h. W., A., Eisessig, Aceton, Essigester, unl. in Ä., Bzl., Chlf. — Gegen 110—120° beginnende Gasentw., bei 170° Braunfärbung. Über Darst. einiger Azophlorrhizine, sowie die direkte Bromierung von Phlorrhizinharnen vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 56. 274—308. 11/7. [23/5.] Köln. Physiolog. Inst. d. Akad. f. prakt. Med.) RONA.

Ernst J. Lesser, *Das Verhalten des Glykogens der Frösche bei Anoxybiose und Restitution*. Bei allen an Fröschen angestellten Verss. fand nach 2—5 Stdn. Anoxybiose bei Temp. zwischen 9 und 18° eine sehr starke Abnahme (9,4—30,7% des Anfangsglykogens) des Glykogens statt. Vergleichende Verss. zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des zum Glykogenschwund führenden Prozesses während der Anoxybiose um das 22fache gegenüber der Glykogenabnahme bei oxybiotischen Tieren steigt. Dabei wird wahrscheinlich wohl Leber- und Muskelglykogen in gleicher Weise beeinflußt. Ein Teil des hydrolytisch entstehenden Zuckers wird in noch unbekannter Weise weiter verändert, ein Teil bleibt zunächst auf der Zuckerstufe stehen und kann, wenn 3—5 Stdn. nach Beginn der Anoxybiose Restitution auftritt, wieder in Glykogen zurückverwandelt werden. (Ztschr. f. Biologie 56. 467—504. 1/8. [30/5.] Mannheim. Lab. der städt. Krankenanstalten.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Karaschanow, *Zur Frage nach der Bedeutung des Dioxyacetons als eines intermediären Produktes der alkoholischen Gärung*. Vf. prüfte Verss. von BOYSEN JENSEN (Sukkersenderdelingen under Respirationsprocessen hos højere Planter, København 1910) nach, welche die *katalytische Spaltung des in Glycerose befindlichen Dioxyacetons mittels Knochenkohle* in A. und CO₂ betreffen, die aber mit un-

genauen Untersuchungsmethoden ausgeführt waren. Es ergab sich tatsächlich, daß bei der Einw. von Knochenkohle auf Glycerose CO_2 entsteht. Dagegen konnte hierbei keine B. von A. beobachtet werden. Es handelt sich bei den Verss. von BOYSEN JENSEN also wahrscheinlich nur um eine Zers. der in der Knochenkohle enthaltenen Carbonate durch SS. , die sich in der Glycerose befinden. Die Schlußfolgerungen, die BOYSEN JENSEN aus diesen Verss. zieht, sind also als der Revision bedürftig zu betrachten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 322—27. 27/7. [8/6.] Odessa. Botanisches Lab. der Univ.)

KEMPE.

Malméjac, *Wirkung der Ausscheidungs- und Abbauprodukte des Tuberkelbacillus auf den Micrococcus Ureae*. Eine Lsg. von 10 g Harnstoff, 10 g Pepton, 7 g NaCl, 1000 g W. wurde mit *Tuberkelbacillen*, bezw. mit verschiedenen Mengen *Tuberkulin* geimpft, bei 31° gehalten und nach 30 Tagen mit *Micrococcus Ureae* besät. Dieser wurde durch die Ggw. der Tuberkelkulturen, bezw. deren Abbauprod. in seiner Entw. und in seiner Wrkg. auf den Harnstoff nicht behindert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 112—13. 1/8.)

GUGGENHEIM.

A. J. Lebedew, *Über die Bildung des Stickoxyds bei dem durch Bac. Hartlebi eingeleiteten Denitrifikationsprozeß*. Vorläufige Mitteilung. Die Entw. des Bac. Hartlebi (aus der Sammlung Král) ist von der Ausscheidung von NO begleitet. Bedingung hierfür ist, daß sich der Organismus anaerob entwickelt, und daß man eine Nährlsg. verwendet, die schwach alkal. reagiert und 1,0% weinsaures Kalium-Natrium oder milchsäures Natrium, 0,3% KNO_3 , 0,05% KH_2PO_4 , 0,02% MgSO_4 u. Spuren FeCl_3 enthält. Kultiviert man den Bac. Hartlebi in dieser Nährlsg. im evakuierten, zugeschmolzenen Kolben bei 26° , so entwickeln sich reichliche Mengen von Gas, das hauptsächlich aus CO_2 (ca. 80%) besteht, daneben aber auch ziemlich viel (bis ca. 11%) NO enthält. Die Reduktion des Salpeters bis zum Stickoxyd ist also sehr intensiv. Sie scheint unabhängig von dem energetischen Material fortzuschreiten. Auch Bac. pyocyaneus kann die geschilderte Reduktion bewirken, und zwar bei Züchtung auf milchsäurem Na. Die hierbei entwickelte NO-Menge ist aber ziemlich gering und läßt sich nur qualitativ nachweisen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 327—29. 27/7. [9/6.] Odessa. Agikulturchem. Lab. d. Univ.)

KEMPE.

E. Voisenet, *Über eine Mikrobe der Bitterkeit der Weine, ein Mittel zur Dehydratation des Glycerins*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 518; C. 1910. II. 1493.) Vf. hat aus bitter gewordenem Wein eine fakultativ aerobe Mikrobe isoliert, welche in der Regel Einzelstäbchen von ca. 1μ Breite und 4—5 μ Länge bildet, sehr beweglich ist, leicht gezüchtet werden kann, verschiedene Zucker und mehrwertige Alkohole, insbesondere Glycerin vergärt, Milch koaguliert und gegen Austrocknen und trockne Hitze von 100° beständig ist. In LAURENTScher Pepton-nährlsg., die mit 10% Glycerin versetzt ist, wird pro l Lsg. das Wachstum der Mikrobe u. die Gärung zum Stillstand gebracht durch: 100 g A., 3,50 g Weinstein, 1,10 g Weinsäure, 0,40 g Ameisensäure, 1,20 g Essigsäure, 1,0 g Buttersäure, 1,60 g Milchsäure, 1,40 g Acrylsäure, 1,50 g NaOH. Acrolein hemmt das Wachstum der Mikrobe in einer Menge von 0,15 g pro l, ohne sie jedoch in Mengen bis zu 1 g und mehr pro l zu töten. — Diese Mikrobe vergärt das Glycerin in LAURENTScher Nährlsg. (mit oder ohne Zusatz von Pepton) unter B. von Acrolein, ohne daß Zwischenprod. dieser B. auftreten. Die Acroleinmenge erreicht nach einiger Zeit ihr Maximum (0,10—0,15 g pro l), bleibt dann längere Zeit konstant, um weiterhin wieder abzunehmen. Schließlich verschwindet das Acrolein völlig und die Gärung hört infolge von Säurebildung auf. — Auch aus W. von Dijon ließ sich die obige Mikrobe isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 363—65. [31/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Barillé, *Einwirkung des Selterwassers auf Blei, Zinn und Antimon. Vergiftungsursachen durch chemische Veränderungen.* Vf. hat die Einw. des Selterwassers auf die Zinnköpfe der Syphons, die in Frankreich 10% Blei, in Deutschland 1% Blei oder 10% Sb enthalten dürfen, studiert und folgendes gefunden. In Paris sind noch heute Syphons in Gebrauch, deren Köpfe bis zu 40% Blei enthalten. Reines Pb und reines Sn geben an das Selterwasser weniger Metall ab, als Legierungen aus Pb u. Sn, infolge des Fehlens jeglicher elektrolytischen Wrkg. Nach 6-monatlicher Einw. des Selterwassers ist die durch das W. gel. Blei- u. Zinnmenge konstant geworden, gleichgültig wie die Legierung prozentual zusammengesetzt ist. Im übrigen greift das Selterwasser das Blei in seinen Legierungen stärker an, als das Zinn. — Das zinnhaltige Selterwasser ist nicht weniger schädlich, als das bleihaltige. Während zinnhaltiges W. einen unangenehmen Metallgeschmack besitzt, macht sich bleihaltiges W. durch den Geschmack nicht bemerkbar. — Auch das Sb wird von dem Selterwasser gel.; nach 2-monatlicher Einw. konnten im l W. 0,157 g nachgewiesen werden. Gleichzeitig fanden sich im W. Pb u. Spuren von As. Bei den Sb-freien Legierungen wurden im Mittel pro l W. 0,035 g SnO₂ und 0,1 g PbSO₄ gefunden. — Vf. knüpft an diese Befunde einige Bemerkungen für die Praxis. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 351—53. [31/7.*].)

DÜSTERBEHN.

A. J. J. Vandevelde, *Internationales Verzeichnis der während des Jahres 1909 veröffentlichten Arbeiten über Zusammensetzung, Analyse und Verfälschung der Lebensmittel.* Zusammenstellung der wichtigsten nahrungsmittelchemischen Publikationen des Jahres 1909. (Ann. des Falsifications 3. 1—8. Sept.; 9—24. Nov. 1910; 4. 25—32. Jan. 1911. 33—40. Febr. 41—48. März. 49—64. Mai. 65—72. Juni. 73—88. Juli. 89—104. August. Gent.)

DÜSTERBEHN.

G. F., *Abriß der von den portugiesischen Staatslaboratorien angewandten offiziellen Methoden zur Analyse der Weine, Essige und Öle.* Kurze Aufzählung der für die Beurteilung der portugiesischen Weine, Essige u. Öle maßgebenden Grenzwerte. (Ann. des Falsifications 4. 399—403. Juli.)

DÜSTERBEHN.

Filandeau, *Die nach Frankreich eingeführten spanischen Weine.* Auszug aus dem Bericht des Vf. an den Landwirtschaftsminister über die Ergebnisse seiner Studienreise in Spanien. Vf. berichtet über den Weinbau in Spanien und gewisse Mißbräuche in der Weinbereitung und im Weinhandel in diesem Lande. Studiert wurden speziell die Weine aus den Provinzen Gerona, Barcelona, Tarragona, Valencia und Alicante. Die Schlußfolgerungen lauten wie folgt. Mit wenig Ausnahmen sind die Weine des vom Vf. bereisten Teiles von Spanien schwere, gut ausgebaute Weine, welche im allgemeinen den von den französischen Untersuchungslaboratorien angewandten Methoden zum Nachweis von Wässerungen entsprechen. Alle vom Vf. untersuchten Weine besaßen eine genügend hohe, fixe Acidität, die niemals unter 2,20 (ber. als H₂SO₄) sank. Die spanischen Weine sind reich an Mineralstoffen. Eine ganz allgemein beobachtete Anomalie war die Erhöhung des Verhältnisses A.:Extrakt. — Zur Beurteilung eines spanischen Weines ist es durchaus notwendig, seine Herkunft oder doch wenigstens den Hafen zu kennen, aus welchem er ausgeführt worden ist. (Ann. des Falsifications 4. 362—80. Juli.)

DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Über das Fluor im Wein*. Vf. führt aus, daß es durchaus unstatthaft sei, dem Wein Fluoride zuzusetzen. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 296 bis 299. 15/8.)
DÜSTERBEHN.

W. Freund, *Einwirkung von Ozon auf Milch und Molkereiprodukte*. Aus Anlaß der Unterss. von WIENER (Wien. klin. Wchschr. 1911. Nr. 26), bei denen Milch in feinsten Zerstäubung in eine Ozonatmosphäre geblasen und nach kurzer Einw. mit steriler Luft entlüftet wird, werden die nachstehenden Unterss. veröffentlicht. Dabei ließ Vf. in Gemeinschaft mit Rütters u. v. Kupffer Ozonluft verschiedener Konzentration auf rohe Vollmilch, auf Rahm, auf fertige Butter u. auf Weichkäse einwirken und stellte den Einfluß von Ozonluft auf den Butterungsvorgang fest. Die Verss. (vgl. Original) zeigen, daß Ozonluft zwar den Säuerungsprozess etwas verlangsamt, daß aber daneben eine die Marktfähigkeit der Milch vernichtende chemische Umsetzung der organischen Bestandteile u. eine Geschmacksveränderung der Milch vor sich geht, die entgegen der Ansicht von WIENER (l. c.) nicht rückgängig zu machen geht. Infolgedessen ist das Ozonsterilisationsverf. für die Molkereipraxis nicht zu verwenden. (Chem.-Ztg. 35. 905—6. 19/8. Berlin. Lab. der Meierei C. BOLLE A.-G.)
RÜHLE.

G. Magini, *Über die Büffelzucht und über den Nährwert von Büffel Fleisch im Vergleich mit Rindfleisch*. Vf. tritt für eine intensivere Zucht von Büffeln in Italien ein, da der Nährwert des Büffel Fleisches dem von Rindfleisch überlegen ist. Denn Büffel Fleisch enthält größere Mengen Eiweißsubstanzen, mehr Nuclein u. ist auch infolge seines größeren Gehalts an Myohämatin eisenreicher. Vf. beschreibt eingehend, unter Beigabe von Photogrammen, die morphologischen Unterschiede von Büffel- u. Rindfleisch, bezüglich deren aber auf das Original verwiesen sei. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 40—46. 2/7. Rom. Allgem. histolog. u. physiol. Univ.-Inst.)
ROTH-Cöthen.

Medizinische Chemie.

C. G. L. Wolf und Emil Osterberg, *Eiweißstoffwechsel bei Phlorrhizindiabetes*. Fastende Hunde wurden zunächst in normalem Zustande und sodann, nachdem sie durch Injektion von Phlorrhizin diabetisch gemacht worden waren, auf ihren Stoffwechsel untersucht, und zwar wurde der Gehalt des Harns an Kreatinin, Kreatin, NH_3 , Acetonverbb. u. Gesamt-S bestimmt. Die Menge des ausgeschiedenen Kreatinins nahm während der Glucosurie zu, aber keineswegs proportional der Menge des abgebauten Eiweißes. Die Kreatinausscheidung nahm bei Phlorrhizindiabetes in der Weise zu, daß das Verhältnis Kreatin-N:Gesamt-N während der Vergiftung stetig anstieg. — Die Prozesse, welche die B. von Acetonverbb. veranlassen, sind offenbar von denen, die zur Ausscheidung von Kreatin führen, verschieden. Zwischen dem Gesamt-S-Stoffwechsel und der Menge der ausgeschiedenen Acetonverbb. oder des ausgeschiedenen Kreatins ergaben sich keine Beziehungen. (Amer. Journ. Physiol. 28. 71—80. 1/5. New York. CORNELL University.)
HENLE.

Roberto Ricciardelli, *Cholera und Tomate*. Vf. bespricht die gebräuchlichsten Antidiarrhoeica und empfiehlt als Vorbeugungsmittel den Genuß von Tomaten. Nach den beigegebenen Analysen enthalten sie bei einem Wassergehalte von ca. 90%, 3,73% Glucose und 0,81% Citronensäure, außerdem Spuren von Wein-, Apfel- und Oxalsäure neben den gewöhnlichen Bestandteilen wie Protein,

Fett, Cellulose und Mineralsubstanzen. (Boll. Chim. Farm. 50. 573—75. Juli. Atripalda.) GRIMME.

E. Baroni, *Durchsichtige Cellulose oder in dünne Blätter gewalzte, künstliche Seide*. Vf. empfiehlt zwei als Verbandmaterial verwendete durchsichtige Celluloseprodukte, Gaudafil u. Aseptafil, auf Grund ihrer physikalischen u. chemischen Eigenschaften zur Verwendung in der chirurgischen Praxis. (Giorn. Farm. Chim. 60. 289—95. Juli.) GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Impfungsmethoden am Menschen, angewandte Serumimpfung im Seruminstitut von Sassari*. Die vom Vf. angewandte Methode der *Antiwutgiftbehandlung*, Injektion einer 5%ig. Emulsion von fixem Virus, sterilisiert durch 1%ig. Carbolsäure, ist infolge der absolut sicheren Asepsis und des hohen Immunisierungsvermögens des verwendeten Serums der Methode von PASTEUR u. anderen bisher angewandten Verf. (vgl. Original) überlegen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 54—66. 15/7. Sassari. Antiwutgiftabteil. am hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENH.

L. Lannoy und C. Levaditi, *Über die Quecksilbertherapie der experimentellen Syphilis und der brasilianischen Spirillose*. Das von FOURNEAU (S. 198) dargestellte *K-Hg-Salz der Phenylmethyldithiocarbaminoessigsäure*, $[C_6H_5 \cdot CH(COOK) \cdot N(CH_3) \cdot CS_2]_2Hg$, besitzt eine deutliche Heilwirkung auf syphilitisch infizierte Kaninchen und auf die Hühnerspirillose. Beim Kaninchen verschwanden nach intravenöser Eingabe von 0,01 g pro kg = die innert 12—15 Tagen tödliche Dosis, die beweglichen Spirochäten nach 2 Tagen, die Geschwüre nach 13. Hühner ertragen 0,015 g pro kg. Werden diese gleich nach dem Auftreten der Spirillen eingegeben, so verschwinden die Parasiten innerhalb 24 Stdn., später sind zwei aufeinanderfolgende Injektionen nötig. Auf dem Höhepunkt der Krankheit ist das Präparat ohne Einfluß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 304—6. [24/7.*]) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Norman Roberts, *Die Definition der amerikanischen Pharmakopöe über farblose Flüssigkeiten*. Farblose Fl. sollen im Farbenton nicht intensiver sein wie eine wss. Lsg. von Kaliumbichromat 1 : 1000000. Der Vergleich findet am besten in Colorimetern statt. Die Versuchsanordnung wird beschrieben. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 45. 285—86. Juli.) GRIMME.

Maria Bruzzone, *Herstellung von Pillen aus durch Gerbsäure gehärtetem Glycerin*. Die Methode beruht auf dem Vermögen, der Gerbsäure, mit Gelatine unl. Verb. einzugehen. Gerbsäure wird in Glycerin gel. und die Lsg. mit einer Lsg. von Gelatine in W. gemischt. (Boll. Chim. Farm. 50. 514—15. Juli [Februar] Turin. Farmacia Martinotti.) GRIMME.

Albert E. Parkes und John D. Roberts, *Bemerkung zur Zusammensetzung von Blands Pillen*. Die Pillen, pilula ferri, sollen nach dem Britischen Arzneibuch aus 150 Tln. getrocknetem $FeSO_4 \cdot H_2O$ und 95 Tln. wasserfreiem Na_2CO_3 bestehen; als Bindemittel dienen Akaziengummi, Traganth, Sirup, Glycerin. Von 30 Proben enthielten viele bereits $FeCO_3$ u. zum Teil sehr wenig Na_2CO_3 , 5 Proben enthielten zu wenig Eisen u. 2 Proben K_2CO_3 . Wenngleich anzuerkennen ist, daß die $FeCO_3$ enthaltenden Pillen wirksam sind, so entsprechen sie doch nicht den Anforderungen des Arzneibuchs (vgl. nachfolg. Ref.). (The Analyst 36. 387—88. August. [3/5.*]) RÜHLE.

Albert E. Parkes und John D. Roberts, *Bemerkung zu dem Perlüberzug von Pillen*. Die Mehrzahl der vorstehend untersuchten Pillen (vgl. vorst. Ref.) gehört zu der Art, die bekannt ist, als mit Perlüberzug (pearl coated) versehen. Es zeigte sich, daß der Überzug hauptsächlich aus Magnesiumsilicat (Speckstein, Talk) bestand. Die Meinungen über die Zulässigkeit der Verwendung von Talk als Überzugmittel von Pillen sind geteilt; Vf. stehen der Verwendung ablehnend gegenüber und wünschen, daß sie, wenn sie gestattet werden sollte, auf das geringst mögliche Maß beschränkt würde. Während in den meisten der Proben Talk nur als Überzugmittel verwendet worden war und sich in der Pillenmasse nur in ganz geringfügiger Menge vorfand, war er in einigen Fällen unzweifelhaft der Pillenmasse zugesetzt worden, und zwar war dies im besonderen bei denjenigen Pillen der Fall, die zu wenig Alkalicarbonat enthielten. (The Analyst 36. 389—90. August. [3/5.*]) RÜHLE.

P. Guigues, *Neue Verfälschung des Scammoniaharzes*. Ein als reines Alepharz von 87% Gehalt bezeichnetes Prod. erwies sich bei näherer Unters. als ein Gemisch von rohem Harz mit sehr feinem Scammoniumwurzelpulver. Der Gehalt an reinem Harz betrug nicht 87, sondern 84,02%. (Ann. des Falsifications 4. 397—98. Juli. Beirut.) DÜSTERBEHN.

Eugen Seel und Albert Friederich, *Über die Zusammensetzung und den Wert des Hydropyryns*. Vf. haben 2 Muster des *Hydopyrin-L*, welches nach Angabe der Fabrik (GEDEON RICHTER in Budapest) aus dem Li-Salz der Acetylsalicylsäure besteht, näher untersucht u. gefunden, daß das Präparat zwar in der Hauptsache aus acetylsalicylsaurem Li besteht, daneben aber noch andere Li- und Na-Salze, sowie freie Essigsäure u. freie Salicylsäure als Zersetzungsprodd. enthält, also ein unreiner Körper ist. Auch das *Hydopyrin Grifa* ist kein einheitliches Produkt, sondern enthält höchstens 90% acetylsalicylsaures Li neben variablen Mengen freier Essigsäure und Salicylsäure, salicylsauren Lithiums und Natriums. (Berl. klin. Wchschr. 1911. Nr. 27. Stuttgart. Sep. von Vf.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Eilhard Alfred Mitscherlich, *Über das Gesetz des Minimums und die sich aus diesem ergebenden Schlußfolgerungen*. In einer früheren Mitteilung (vgl. Landw. Jahrb. 38. 537) hatte Vf. das Gesetz des Minimums in die mathematische Form $\frac{dy}{dx} = (A - y) \cdot k$ gekleidet, welche aussagt, daß der Geschwindigkeitszuwachs im Pflanzenertrage (y) mit dem im Minimum vorhandenen Vegetationsfaktor (x) dem jeweiligen, an dem Höchstertrage (A) fehlenden Ertrage proportional ist. Diese Gleichung läßt sich in die praktisch brauchbarste Form $\log(A - y) = \log(A - a) - k \cdot x$ überführen. Hier ist außer den erwähnten Größen a der Ertrag, der ohne besondere Zufuhr des im Minimum vorhandenen Faktors erreicht wurde. Existierte dieser überhaupt nicht, so ist $a = 0$, d. h. die Kurve geht durch den Koordinatenanfangspunkt; k ist der Differentialfaktor, der eine ganz besondere Bedeutung, z. B. in der Düngerlehre, beansprucht. Die Richtigkeit seiner mathematischen Formulierung hat Vf. nun durch Gefäßvegetationsversuche nach dem Muster der HELLRIEGELSchen Sandkulturen bestätigt. Bei den Verss. befand sich die Phosphorsäure im Minimum. Sie wurde als einbasisch-, zweibasisch- und dreibasischphosphorsaurer Kalk angewendet. Für die verschieden basischen Salze ergaben sich auch

verschiedene Werte für den Faktor k der zweiten Gleichung, den Vf. als Wirkungswert bezeichnet.

Die Best. des Wirkungswertes oder Wirkungsfaktors k gibt nun einen objektiven, allgemein gültigen Maßstab für die *Bewertung der Düngemittel*. Voraussetzung ist dabei, daß die Verss. in Gefäßen ausgeführt werden, bei welchen Verluste an dem zu prüfenden Düngemittel ausgeschlossen sind (Vf. benutzte mit Paraffin überzogene Zinkgefäße), und daß man ein Bodenmedium (Quarzsand) und eine Grunddüngung benutzt, die keinen besonderen Einfluß (z. B. festlegender Art) auf das Düngemittel ausüben. Der Wirkungswert k wird sofort ein anderer, sobald das Düngemittel von dem Boden beeinflußt wird. Diesbezügliche Verss. des Vfs. mit Ackerboden ergaben aber, daß die Gültigkeit der mathematischen Formulierung auch in diesem Falle bestehen bleibt. Auch aus den Versuchsergebnissen anderer Forscher läßt sich, wie Vf. zeigt, die Richtigkeit der angegebenen Formeln beweisen. — Eine Bewertung der Düngemittel nach der Methode WAGNERS (Die Bewertung der Thomasmehle, Berlin 1899) ist theoretisch unzulässig. Denn das Gesetz des Minimums ist keine geradlinige Funktion, wie es bei WAGNERS Verss. vorausgesetzt ist, sondern eine logarithmische Funktion. Nach WAGNERS geradliniger Funktion ist das Mehrertragsverhältnis maßgebend für den Wirkungswert des Düngemittels, wobei vorausgesetzt ist, daß dieses Verhältnis konstant ist. Das ist nun nicht der Fall; es variiert vielmehr nach der Gabe der Düngung. Konstant ist dagegen nach der logarithmischen Funktion das Verhältnis der Wirkungsfaktoren. Setzt man nun den Wirkungsfaktor des als Vergleichsdüngemittel gewählten Salzes (z. B. einbasischphosphorsaurer Kalk für Phosphorsäure, K_2SO_4 für Kali, $NaNO_3$ für N) gleich 1, so lassen sich im Vergleich hierzu ganz bestimmte konstante Wirkungsfaktoren finden, die als allgemein gültige Vergleichswertzahlen anzusehen sind. (Landw. Vers.-Stat. 75. 231—63. 10/7. Königsberg i. Pr. Landw. Institute d. Univ. Abt. für Pflanzenbau.)

KEMPE.

A. Morgen, C. Beger und F. Westhausser, *Weitere Untersuchungen über die Verwertung des Ammoniumacetats und des Asparagins für die Lebenserhaltung und Milchbildung*. Die Arbeit enthält eine umfangreichere Wiederholung der im Vorjahre ausgeführten Verss. (vgl. Landw. Vers.-Stat. 73. 285; C. 1910. II. 1082). Es wurden mit 7 Schafen Ausnutzungsverss. und Verss. über den Einfluß des Futters auf den Milchertrag in derselben Weise wie früher angestellt. Eingeschaltet wurde noch eine Periode, in welcher die gleiche Menge Eiweiß, statt durch Nichteiweißstoffe wie in den Perioden mit Ammoniumacetat oder Asparagin, durch Kohlenhydrate ersetzt wurde. Diese Periode lieferte die Grundlage für die Berechnung des zur Lebenserhaltung verwendeten N. Die Ergebnisse der vorjährigen Verss. wurden bestätigt. Vor allem ergab sich mit Bestimmtheit, daß in einem sehr eiweißarmen, im Stärkewert aber ausreichenden Futter das Ammoniumacetat und das Asparagin in nicht unerheblichem Maße nicht nur für die Lebenserhaltung, sondern auch für die Produktion von Milch oder Fleisch oder Wolle verwertet werden können. — Um die aus den gefundenen Zahlen gezogenen Schlüsse noch mehr zu sichern, haben Vff. bei den wichtigsten Zahlenreihen den wahrscheinlichen Fehler berechnet und den Vergleich der in Betracht kommenden Zahlenreihen mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung ausgeführt. (Landw. Vers.-Stat. 75. 265 bis 320. 10/7. Hohenheim. Landw. Versuchsstation.)

KEMPE.

Franz Lehmann, *Über den Futterbedarf und die Leistung des säugenden Mutterschweins* ergaben die Verss. des Vfs. als Hauptresultat, daß eine Anreicherung des Futters an Protein bei säugenden Schweinen eine bedeutende Steigerung des Ferkelgewichts bedingt, und daß auch schon bei tragenden Sauen eine Zulage von

proteinreichem Futter erhöhend auf die Lebendgewichtsproduktion einwirkt. (Journ. f. Landw. 59. 317—63. 31/7.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Beckenkamp, *Grundzüge einer kinetischen Krystalltheorie*. Schreitet man innerhalb eines homogenen Körpers auf irgend einer geraden Linie fort, so müssen sich auf derselben alle Verhältnisse periodisch wiederholen, solange die Homogenitätsgrenze nicht überschritten wird. Bei einem Krystall besitzt diese Periode so geringe räumliche Dimensionen, daß nur das Mittel aus den Eigenschaften der verschiedenen Teile der Periode der Beobachtung zugänglich ist. Daher wird ein *Krystall* als ein Körper mit einer Periode von submikroskopischen Dimensionen definiert. Die Massenteile einer Periode sind die chemischen Einheiten (Moleküle), u. die Bausteine eines homogenen Krystalls sind die untereinander gleichen Perioden oder Gruppen (Krystallmoleküle.) Als *System der möglichen Krystallstrukturen* wird die Gesamtheit aller physikalisch möglichen homogenen Gleichgewichtslagen der chemischen Einheiten bezeichnet. Nach Besprechung der bisherigen geometrischen Strukturtheorien weist Vf. darauf hin, daß die geometrische Möglichkeit einer Krystallklasse für die Erklärung der tatsächlichen Existenz derselben noch nicht genügt. Ein Beweis hierfür ist die bekannte Tatsache der sehr ungleichen Verteilung der krystallisierten Körper auf die 32 Symmetrieklassen. Zu den Kräften, welche bei der *Krystallbildung* in Frage kommen, gehören die magnetische und die elektrische Polarität der Moleküle, welche veranlassen, daß sie sich in Reihen anordnen, und daß die Linien der maximalen magnetischen und elektrischen Polarität mit diesen Reihen, den Netzlinsen der Krystalle, möglichst übereinstimmen. Je zwei benachbarte parallele Netzlinsen müssen den Gesetzen des Magnetismus und der Elektrostatik entsprechend entgegengesetzt orientiert sein. Zur vollen Erklärung der Krystallstruktur genügt die Polarität aber noch nicht, da sie kein Moment enthält, welches die gegenseitigen Abstände der Molekularebenen regeln könnte.

Den Krystallen der „*hexagonalen Syngonie*“ liegt das hexagonale und das rhomboedrische BRAVAISSche Raumgitter zugrunde. Auch die Atomgewichte der Mineralien der hexagonalen Syngonie lassen dieselbe Zweiteilung erkennen. Bei den hexagonalen Mineralien besteht das Atomgewichtsverhältnis $(n \cdot 1) : (m \cdot \text{Ag}30^\circ)$, wo n und m annähernd einfache ganze Zahlen sind. Für die rhomboedrischen Krystalle dagegen gilt $(l \cdot 1) : (m \cdot 1) : (n \cdot 1)$, wo l , m und n entweder Null oder einfache ganze Zahlen sind. Die Tatsache nun, daß das einfache numerische Verhältnis der Atomgewichte Gleichheit der drei Achsen des Parallelepipeds des Raumgitters nach sich zieht, daß ferner auch bei dem Tangentenverhältnis die Werte m und n veränderlich sein können, wenn sie nur in einem einfachen Verhältnis stehen, ferner die Tatsache, daß bei einem und demselben Element bei der einen Anordnung das einfache numerische Verhältnis, bei einer anderen Anordnung das Tangentenverhältnis zur Geltung kommt, schließlich die Reziprozität zwischen den Werten der Hauptachsen der Dioxyde der Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems und dem Atomgewicht beweisen, daß die Krystallisation nicht in einer bestimmten Anordnung unabänderlicher starrer und undurchdringlicher Volumina besteht. Es wird angenommen, daß von den einzelnen Atomen Wellen ausgehen, deren Schwingungszahlen den Atomgewichten proportional sind. Die Moleküle befinden sich in stationären Gleichgewichte, wenn sie sich in solchen gegenseitigen Abständen angeordnet haben, daß die von den gleichartigen Atomen ausgehenden Oszillationen miteinander *stehende Wellen* bilden. Die Längen der stehenden Wellen sind den Atomgewichten umgekehrt proportional. Die richtende Wrkg. der Wellen-

bewegung kann man als primäre *Krystallisationskraft* bezeichnen, die magnetische und elektrische als sekundäre. Die primären Kräfte verschiedener Atome stören sich gegenseitig um so weniger, je genauer die Abstände den Anforderungen der Resonanz entsprechen, und wirken im übrigen nach allen Richtungen des Raumes in gleicher Weise im umgekehrten quadratischen Verhältnis der Entfernung. Die Wrkg. der sekundären Kräfte dagegen hat nach einer Richtung einen maximalen, positiven, nach der entgegengesetzten Richtung einen maximalen, negativen Wert und ändert nach den Zwischenrichtungen ihren Wert mit dem Winkel gegen jene Hauptrichtung. Es gilt ferner das Gesetz: Je genauer die Resonanz der von den Atomen ausgehenden Wellen erfüllt ist, um so häufiger und um so inniger sind Zwillingsbildungen, um so mehr nähert sich also die Klasse, welcher der Krystall eingereiht wird, der Holoedrie. Ganz entsprechende Betrachtungen wie bei der hexagonalen Syngonie werden über die Systeme der *regulären* und der *tetragonalen Syngonie* angestellt. Es ergibt sich weiter, daß diejenigen Symmetrieklassen am häufigsten vorkommen, deren Symmetrie dem von den Schwerpunkten der Massenteile gebildeten Punktsysteme entspricht.

Die *Theorie der stehenden Wellen* wird zum Schluß auf das Wachstum und die Auflösung der Krystalle, auf die Elastizität, den Krystallmagnetismus, die Piezo- und Pyroelektrizität, die Krystalloptik, den Wärmehalt der Krystalle u. auf das periodische System der Elemente angewendet. (Sitzungsber. d. Phys.-Med. Gesellschaft zu Würzburg 1911. Sep. vom Vf.) MEYER.

Arthur L. Day, *Die Untersuchung von Silicaten*. (18. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellsch. f. angew. physik. Chem. 25—28. Mai in Kiel.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der petrographisch interessanten Resultate der Arbeiten des geophysikalischen Laboratoriums der CARNEGIE-Institution (vgl. besonders DAY, ALLEN, SHEPHERD, WHITE, WRIGHT, TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 26. 169; C. 1907. II. 1110; DAY, SHEPHERD, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 22. 265; Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 1089; C. 1906. II. 1730; SHEPHERD, RANKIN, WRIGHT, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 293; C. 1909. II. 1790; Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 211; C. 1911. I. 1793; Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 19). (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 609—16. 1/8. [26/5.*] Washington. Geophys. Lab. Carnegie-Inst.) GROSCHUFF.

Analytische Chemie.

M. Huybrechts, *Übersicht über die im Jahre 1910 erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen analytischen Chemie*. Fortsetzung von Bull. Soc. Chim. Belgique 24. 283. 313; C. 1910. II. 1162. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 328—52. August—September. Lüttich.) HENLE.

Theodor St. Warunis, *Neue Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen*. Vf. hat sein früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2972; Chem.-Ztg. 34. 1285; C. 1910. II. 1894) zur Best. des S angegebenes Schmelzverf. auch mit Erfolg zur Best. der Halogene verwendet. Die Lsg. der Schmelze wird dazu mit HNO_3 stark angesäuert und das Halogen wie üblich mit AgNO_3 gefällt oder nach Zusatz von Na_2CO_3 -Lsg. zur sauren Lsg. bis zu beginnender Alkalinität mit $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. und K_2CrO_4 als Indicator titriert. Jodhaltige Substanzen geben leicht etwas jodsaures Alkali; zu seiner Reduktion, sowie zur Bindung von durch die HNO_3 freiwerdendem Jod ist die Lsg. der Schmelze mit einigen Tropfen SO_2 -Lsg. zu versetzen. Bei N-haltigen Stoffen hat Vf. bei diesem Verf. die B. von

Cyankalium nicht beobachtet. Auf die Zusammenstellung der zur Best. der Halogene in organischen Verbb. gebräuchlichen Verff. sei verwiesen. (Chem.-Ztg. 35. 906—7. 19/8. Athen. WARUNISSches Privatlab.) RÜHLE.

Frederick Klein, *Über die schnelle Bestimmung von Schwefelsäure mit dem porösen Tontiegel*. Die Anwendung des Tiegels zeigt die Fig. 31. Während der Nd. von BaSO_4 auf dem Wasserbad sich absetzt, erhitzt und wägt man den porösen Tiegel (der Vf. tut das mit Erfolg ohne Anwendung eines Exsiccators). Der gewogene Tiegel wird dann durch ein Kohlefilter und Gummistopfen mit der Pumpe verbunden. Man wäscht den Nd. mit angesäuertem W. bis auf Freisein von Cl oder HNO_3 und erhitzt den Tiegel zuerst sorgfältig, später stärker mit dem Bunsenbrenner. — Der Vf. hat auch Tabellen ausgearbeitet, aus denen für die Anwendung von 9—11 ccm $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 für je 0,1 ccm Steigerung die entsprechende Menge BaSO_4 , ebenso umgekehrt aus der Menge BaSO_4 die Mengen $\frac{1}{1}$ -n. H_2SO_4 , sowie die Faktoren für S , SO_2 und H_2SO_4 sofort abzulesen sind. (Amer. Journ. Pharm. 83. 342—46. Juli.) BLOCH.

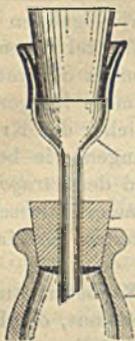


Fig. 31.

Otto Ruff und Ewald Gersten, *Über einige Fehlerquellen bei der gasometrischen Nitrat- und Nitritbestimmung nach Schlösing, bezw. Piccinini*. Enthalten die zu analysierenden Nitrat- oder Nitritlsgg. bei der gasometrischen Best. nach SCHLÖSING Arsenite oder Sulfide, so wechselt die Ausbeute an Stickoxyd mit den Versuchsbedingungen und ist stets zu klein. Im Fall der arsenigen S. ist dies dadurch bedingt, daß die HNO_3 nach Zugabe der HCl teilweise zu HNO_2 reduziert wird, worauf letztere zum Teil wieder in NO u. HNO_3 zerfällt, zum Teil aber mit den Wasserdämpfen als solche fortgeführt und damit der direkten Best. als NO entzogen wird. Die verlorene HNO_2 läßt sich in der NaOH des zum Aufsaugen des NO bestimmten Azotometers quantitativ durch Eindampfen und erneuerte Dest. mit FeCl_2 und HCl wiederfinden; merkwürdigerweise tritt dabei, wie auch bei der ersten Dest., etwas freier N auf. N_2O entsteht nicht. In neutraler oder alkal. Lsg. wird eine Reduktion des Nitrats durch das Arsenit zu NO oder Nitrit nicht herbeigeführt, obwohl sonst die reduzierende Kraft der arsenigen S. in saurer Lsg. geringer ist als in alkal. — Die Best. von Nitriten nach PICCININI wird durch Ggw. von arseniger S. nicht beeinträchtigt, wenn man in neutraler Lsg. arbeitet; bei Ggw. freier S. lassen sich die Verluste erheblich dadurch einschränken, daß man auf dem Siedekolben einen Rückflußkühler anbringt, der die salpetrige S. zurückhält, so daß sie vom Ferrochlorid allmählich fast vollständig zu NO reduziert werden kann.

Bei Ggw. von Sulfiden werden die Stickoxydverluste dadurch bedingt, daß neben NO auch noch Ammoniak gebildet wird, das in der sauren Reaktionsfl. zurückbleibt. Es wird also die Best. von Nitraten nach SCHLÖSING und auch die Best. von Nitriten nach PICCININI durch die Ggw. von H_2S , bezw. Sulfiden unmöglich gemacht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 419—26. 10/8. [25/6.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.) HÖHN.

H. Pellet, *Bestimmung des Nitratstickstoffs im Schießpulver, Nitroglycerin und in anderen analogen Produkten (Salpetersäureestern)*. Im Anschluß an die Mitteilungen von M. MARQUEYROL u. D. FLORENTIN (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 231; C. 1911. I. 1442) empfiehlt Vf., bei der SCHLÖSING'schen Methode zur Best.

des Nitrat-N in Schießpulver die Luft in der Weise aus dem App. zu entfernen, daß man in dem Kolben das Pulver so lange mit dem destillierten W. kocht, bis die Luft ausgetrieben ist; hierauf bringt man mit Hilfe des Tropftrichters die mit HCl stark angesäuerte Ferroammoniumsulfatlsg. in den Kolben. Das sich in regelmäßiger Rk. entwickelnde Stickstoffdioxid braucht nicht durch Kalilauge von CO_2 befreit zu werden. Die Gaswanne ist mit angesäuertem, ausgekochtem, destilliertem W. zu füllen. Die Kontrollbest. mit titrierter KNO_3 -Lsg. wird in derselben Weise ausgeführt. — Bei einigen Spezialprodd., wie Nitroglycerin, schlägt Vf. folgende Arbeitsweise vor. Man bringt die Ferrosulfatlsg. und die HCl in den Kolben, kocht, bis die Luft ausgetrieben ist, u. läßt dann die mehr oder weniger stark verd. Lsg. des Nitroprod. möglichst langsam zutropfen. Die Reihenfolge, in welcher die Fl. in den Kolben gebracht werden, kann beliebig geändert werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 294—96. 15/8.) DÜSTERBEHN.

W. Lenz und E. Richter, *Zum Nachweise der Perborsäuren und ähnlicher Verbindungen*. Vf. haben beobachtet, daß Natriumperborat, Kaliumpercarbonat, Ammoniumpersulfat, Kaliumperchlorat und Perjodsäure mit W. H_2O_2 entwickeln. Ferner wurde das Verhalten der genannten Verbb. gegen Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Mangansulfat, Kobaltnitrat, Nickelsulfat, Bleilsg., Cerchlorid, Jodkalium, Bromkalium, Fuchsin und Anilinsulfat untersucht. Bezüglich der hierbei beobachteten Ndd. und Farbkk. sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 537—45. 25/6. 1911. [September 1910.] Berlin. Univ.-Lab.) ALEFELD.

A. Fiechter, *Über eine praktische Methode zur Reduktion des Kaliumplatinchlorids bei der Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid*. Vf. empfiehlt zur Reduktion von Kaliumplatinchlorid zu metallischem Pt die Verwendung von Magnesiumband und HCl. Am besten wickelt man das Magnesiumband in Form einer Spirale auf und drückt es mittels eines Glasstabes auf den Boden des Gefäßes. Bei Einwage von 1 g Substanz genügen 0,2 g Band bei einem Gehalt bis zu 5% Kalium, 0,5 g bis 20%, 0,8—1 g bis 50%. Die Methode, die auf der agrikulturnchemischen Station Zürich angewandt wird, lieferte Werte, die mit denjenigen der NEUBAUERSchen übereinstimmen. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 629—32. 25/7. Basel.) ALEFELD.

H. Serger, *Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers in Konserven*. Vf. hat mit dem Verf. von LAKUS (S. 490) sehr gute Ergebnisse erzielt; da indessen bei sehr geringen Cu-Mengen die Genauigkeit der galvanisch-gewichtsanalytischen Best. zu wünschen übrig läßt, hat Vf. ein colorimetrisches Verf. ausgearbeitet, das zugleich die Schnelligkeit der Ausführung einer Best. zu erhöhen gestattet. Danach werden 100 g der Konserve bei 110° vollständig getrocknet und in einem Quarztiegel verascht; die Asche wird in etwa 10 ccm HCl gel., mit 40 ccm W. verd., mit NH_3 im Überschuß versetzt, abfiltriert u. das Filtrat durch Nachwaschen des Nd. auf 100 ccm ergänzt. Durch Vergleich mit einer ammoniakal. CuSO_4 -Lsg. bekannten Gehaltes und gleicher Farbstärke wird die Menge des Cu bestimmt. (Chem.-Ztg. 35. 935. 26/8. Braunschweig.) RÜHLE.

A. Steinmann, *Kritische Studie über das Probieren von Platin*. Ein neues Verfahren zum Probieren von Platin. Nach dem gebräuchlichen Verf. des Probierens wird Pt derart bestimmt, daß eine gewogene Menge des Metalls mit Pb unter Zusatz von Ag (wenigstens das doppelte Gewicht des Pt) auf dem Treibherd abgetrieben, das erhaltene Korn gewalzt u. mit konz. H_2SO_4 wiederholt ausgekocht wird. Das Pt bleibt zurück u. wird als solches gewogen. Dieses Verf. hat bisher als genau genug gegolten, wenn daneben ein Vers. mit einer bekannten Menge Pt

angestellt wird, um an dem bei dem Probiertgut erhaltenen Werte eine entsprechende Korrektur hinsichtlich eines etwa eingetretenen Verlustes oder eines Überschusses vornehmen zu können. Vf. hat nun gefunden, daß dieses Verf. schlechte Werte gibt, besonders deswegen, weil sd. konz. H_2SO_4 sehr erhebliche Mengen von Pt löst, wenn dieses mit Ag legiert ist. Der Verlust an Pt kann unter den Bedingungen des Vers. bis zu 50 Tle. auf 1000 Tle. Pt (gewöhnlich 20—30) betragen. Der Angriff des Pt durch die konz. H_2SO_4 scheint proportional der Menge des jeweilig vorhandenen Pt zu sein. Zur Best. des Pt in der konz. H_2SO_4 empfiehlt Vf., nach dem Abrauchen der H_2SO_4 den Rückstand mit Königswasser zur Abscheidung des Ag zu behandeln, das Pt schließlich als Ammoniumplatinchlorid abzuschleimen, zu glühen u. zu wägen. Vf. hat nun versucht, die Löslichkeit des Pt in H_2SO_4 auszuschalten; es ist ihm dies gelungen durch Verwendung einer etwas verd. H_2SO_4 , die bei einer etwas niederen Temp. kocht als die reine S., aber noch hoch genug, um das Ag zu lösen, während das Pt völlig unangegriffen bleibt.

Vf. schlägt nun zur *Best. des Platins in Legierungen* folgende Ausführungsart vor: Etwa 250 mg der Legierung, deren etwaiger Gehalt an Ag u. Pt bekannt ist, werden mit Ag, dessen Menge wenigstens dem 5-fachen Gewicht des vorhandenen Pt entspricht, u. mit Cu, dem Gewicht des vorhandenen Pt entsprechend, auf dem Treibherd bei möglichst großer Hitze mit Pb, dessen Menge sich nach der des vorhandenen Pt richtet (vgl. Tabelle des Originals), abgetrieben. Nachdem das Korn etwa 3—5 Minuten schmelzend gehalten worden ist, wird es, ohne es zu glühen, zu einer Dicke von höchstens 0,2 mm ausgewalzt u. in einem Jenaer Glaskolben mit verd. H_2SO_4 (100 Raumteile konz. H_2SO_4 + 22 Raumteile dest. W.) $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht. Die Temp. soll hierbei 240° nicht übersteigen; eine solche von 245 — 250° bedingt noch keine Unzuträglichkeiten, dagegen ist bei über 250° ein Verlust an Pt durch Lsg. zu befürchten. Die H_2SO_4 wird abdekantiert und das Kochen mit H_2SO_4 noch 2-mal mit neuer S. je $\frac{1}{4}$ Stde. wiederholt. Die Best. des zurückbleibenden Pt geschieht durch Wägen als solches. Vf. gibt ins Einzelste gehende Vorschriften über die Ausführung seines Verf. u. eine genaue Begründung für die von ihm für nötig erkannte Arbeitsweise. Hierüber ist das Original nachzulesen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 441—44. 12/8. 453—57. 19/8. Genf. Bureau de contrôle des ouvrages d'or et d'argent.) RÜHLE.

Oskar Baudisch, *Quantitative Trennung mit „Cupferron“*. (Vgl. FRESSENIUS, Ztschr. f. anal. Ch. 50. 35; C. 1911. I. 1157 und HANUŠ u. SOUKUP, Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 52; C. 1910. II. 1685.) Vf. weist nochmals auf die vielseitige Verwendbarkeit des „Cupferrons“ (*Nitrosophenylhydroxylaminammonium*) in der analytischen Chemie hin und gibt eine genaue Beschreibung des besten Darstellungsverf. Das Cupferron ist in einer NH_3 -Atmosphäre (bei Ggw. von etwas Ammoniumcarbonat) in verschlossenem Gefäße auch am Lichte unbeschränkte Zeit völlig unzers. haltbar; es ist nicht explosiv. (Chem.-Ztg. 35. 913. 22/8.; Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 629—30. September. Zürich.) RÜHLE.

C. Virchow, *Zur Lecithinbestimmung*. Das Verf. besteht in seinen Grundzügen darin, daß 1 g Substanz dreimal mit je 10 ccm absol. A. aufgekocht, der alkoh. Rückstand mit absol. Ä. ausgezogen, durch ein Asbestfilter filtriert und der äth. Rückstand mit rauchender HNO_3 oxydiert wird. Nach dem Vertreiben der HNO_3 wird der Rückstand mit 5 g Salpeter-Sodagemisch geschmolzen, die Schmelze mit W. gel., die Lsg. mit HCl angesäuert und die P_2O_5 wie üblich mit Magnesia-lösung gefällt. Wegen der Einzelheiten vgl. Original. (Chem.-Ztg. 35. 913—14. 22/8. Berlin.) RÜHLE.

K. Fehmann, *Beiträge zur mikroskopischen Untersuchung des Honigs mit spezieller Berücksichtigung des Schweizerhonigs und der in die Schweiz eingeführten fremden Honige*. Vf. hat gegen 300 verschiedene Honigmuster (herrührend von den zum Zwecke der Aufstellung einer schweizerischen Honigstatistik gesammelten Proben) mikroskopisch untersucht. Zu dem Zwecke wurden die Honige im Verhältnis 1 Tl. Honig : 2 Tle. W. gel.; die Lsg. wurde sedimentiert (nicht zentrifugiert), wozu der von HARTWICH beschriebene App. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 45. 544; C. 1907. II. 1456) mit der Abänderung benutzt wurde, daß das zur Aufnahme des Sedimentes bestimmte Becherglas eine spitz zulaufende Höhlung erhielt. Das stets geringe Sediment wurde auf den Objektträger übertragen und in der Honiglsg. 1 + 2 untersucht. Zur Identifizierung der in den zahlreichen Honigproben gefundenen Pollenkörner hat Vf. die Pollen von über 400 Pflanzenarten untersucht u. danach etwa 85% der in schweizerischen Honigen gefundenen Pollenkörner genau bestimmen können. Weiterhin bespricht Vf. die Möglichkeiten, wie Pollenkörner in den Honig gelangen können, und das V. anderer Substanzen im Honig (Stärkemehl, grüne Algenzellen, Holzteilchen, Milben, Krystalle, wahrscheinlich von Calciumoxalat, oder auch vielleicht von Glucose oder Saccharose, Teile von Bienen), die ebenfalls u. Mk. nachgewiesen werden müssen.

Auf die Ausführungen u. die Ergebnisse der Unters. im einzelnen kann hier nicht eingegangen werden. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind: In jedem Naturhonig finden sich Pollenkörner, die mit Erfolg zur Ermittlung seiner Herkunft herangezogen werden können, ihre Menge gestattet keinen Schluß auf die Art des Honigs. Bei den untersuchten Honigen waren diejenigen Pollenkörner im Honig, wie zu erwarten, am reichlichsten vertreten, deren Blüten nach Angabe der Imker am eifrigsten besucht worden waren. Vereinzelt Pollenkörner von PICEA u. PINUS deuten nicht auf Ggw. von Tannenhonig. Grüne Algen (Pleurococcus vulgaris) in Verb. mit Rußteilchen gestatten den Schluß auf Ggw. von Honigtau. Die Erkennung eines Honigs als Frühjahrs-, Sommer- oder Jahresernte war auf Grund der Unters. der Pollenkörner häufig möglich, ebenso wie es oft gelang, festzustellen, ob ein Honig nördlich oder südlich der Alpen, im Gebirge oder in der Ebene gewonnen war. Das V. von Stärkemehl gestattet nicht stets die Annahme einer Fütterung der Bienen oder einer Vermengung des Honigs damit; dies ist nur zulässig, wenn das Stärkemehl als ein im großen gewinnbares zu bestimmen ist. Kleine Mengen von Stärkekörnern stammen meist von den von Bienen besuchten Pflanzen. Vf. hat keinen Kunsthonig gefunden, von dem anzunehmen wäre, daß ihm lediglich Pollenkörner zugesetzt worden wären, vielmehr war stets, auf Grund der vielerlei Arten der gefundenen Pollenkörner, eine Vermengung mit Naturhonig anzunehmen. Ggw. von Wachs in Kugeln oder Schollen ist ebenfalls ein Beweis für eine solche Beimengung. Die Forderung des Schweizerischen Arzneibuches, 4. Auflage, daß Honig keine Stärkeköerner enthalten dürfe, ist unberechtigt; sie sollte sich nur auf technisch im großen herstellbare Stärkesorten beziehen. Den Standpunkt des Schweizerischen Lebensmittelbuches, S. 100, nach dem Wachspartikelchen und einzelne Stärkeköerner, sowie das Fehlen von Pollenkörnern zu keiner Beanstandung von Honig führen kann, kann Vf. hinsichtlich der Abwesenheit der Pollenkörner nicht teilen. Vielmehr ist auf Grund der Unters. des Vfs. festzustellen, daß jeder Naturhonig Pollenkörner enthalten muß. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 179—208. 220—61. Pharmaz. Abt. d. Eidgenöss. Polytechnikums.)

RÜHLE.

Philip Adolph Kober, *Eine Methode zum Studium proteolytischer Fermente*. Da die Cu-Salze der Aminosäuren beim Kochen mit Alkali ihr Cu als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ abgeben, die Cu-Verbb. von Peptonen und Peptiden aber nicht, so kann man, um

festzustellen, ob ein Verdauungsgemisch Aminosäuren enthält oder nicht, wie folgt verfahren. Das neutralisierte oder schwach alkal. gemachte Gemisch wird ca. 15 Min. lang mit überschüssigem CuCO_3 oder frisch gefälltem Cu(OH)_2 gekocht, das überschüssige Cu(OH)_2 bzw. CuCO_3 abfiltriert, das Filtrat zum Sd. erhitzt und 5—10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali zugesetzt. Sind Aminosäuren zugegen, so bildet sich ein Nd. von Cu(OH)_2 ; erhält man auch durch einige Minuten langes Kochen keinen Nd., so kann man auf die Abwesenheit von Aminosäuren schließen. — Scheidet das zu analysierende Verdauungsgemisch beim Kochen mit Cu(OH)_2 , Cu_2O aus, so filtriert man letzteres ab, neutralisiert und behandelt nochmals mit Cu(OH)_2 . — Die Methode kann auch zur quantitativen Best. der bei Einw. von Fermenten auf Eiweißkörper resultierenden Aminosäuren dienen. (Journ. of Biol. Chem. 10. 9—14. Aug. New York. ROOSEVELT Hospital.)

HENLE.

G. Eberle und L. Krall, *Zum Nachweis des Trypsins im Hundekot*. Die Einwände von RÖHM und GOLDMANN (S. 908) gegen die Arbeit der Vff. (S. 395) werden als unbegründet zurückgewiesen. (Collegium 1911. 305—10. 26/8. [22/7.] Stuttgart. Lab. von Dr. G. EBERLE & Co.)

RÜHLE.

B. Schulze, O. Bialon, F. Werner, R. Gorkow und G. Klose, *Die Bestimmung des Fettes in Futtermitteln* nach der Vorschrift des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen ist noch mit einigen Unsicherheiten behaftet. Es erschien wünschenswert, die Faktoren, die bei der Best. des Fettes in Betracht kommen, durchzuprüfen und das Verhalten der hauptsächlichsten, fettreichen Futtermittel bei verschiedener Vortrocknungsdauer, sowie bei verschiedener Trocknungsdauer des Ätherextraktes und das Verhalten der verschiedenen Futtermittel und Fette bei Anwendung eines gewöhnlichen Trockenschrankes mit Wassermantel, sowie eines mit einem nicht oxydierenden Gase gefüllten Trockenschrankes zu studieren. Zu der diesbezüglichen Unters. benutzten Vff. 12 verschiedene Futtermittel, bei denen die Fettbest. wegen der Höhe des Fettgehaltes überhaupt von Bedeutung ist. Die in mannigfacher Weise modifizierte Unters. ergab für die einzelnen Futtermittel folgende Zahlen als mittleren Fettgehalt: für *Erdnußkuchen* ca. 8,24%, für *Baumwollsaatmehl* 8,50—8,55%, für *Sonnenblumenkuchen* ca. 10,24%, für *Sesamkuchen* 10,30%, für *Hanfkuchen* ca. 8,65%, für *Leinkuchen* 11,27%, für *Rapskuchen* ca. 9,20%, für *Cocoskuchen* mindestens 10,6%, für *Palmkernkuchen* ca. 6,30%, für *Reisfutttermehl* mindestens 12,3%, für *Hirsepoliermehl* mindestens 15,30% und für getrocknete *Maisschlempe* ca. 12,35%.

Ihre umfangreichen, in zahlreichen Tabellen niedergelegten Verss. veranlassen Vff. zu folgenden Vorschlägen für die Fettbestimmung unter Einbeziehung der bereits bestehenden Verbandsvorschriften: 1. Für die Fettbest. ist die zu extrahierende Substanz auf die Korngröße von mindestens 1 mm zu zerkleinern. — 2. Die Extraktion mit wasserfreiem Ä. muß eine erschöpfende sein. — 3. Die Substanz muß vorgetrocknet und das fertige Fett ebenfalls eine gewisse Zeit getrocknet werden, wobei entweder ein gewöhnlicher Trockenschrank mit Wassermantel oder gegebenenfalls ein mit O-freiem Gase gefüllter Trockenschrank anzuwenden ist. — Bei Erdnußkuchen, Baumwollsaatmehl, Sonnenblumenkuchen, Sesamkuchen, Hanfkuchen und Rapskuchen ist der gewöhnliche Trockenschrank anzuwenden und das Vortrocknen der Substanz wie das Trocknen des Fettes auf je 2 Stdn. zu bemessen. — Bei der Fettbest. im Leinkuchen ist das Trocknen der Substanz und des Fettes in einem O-freien Gase je 2 Stdn. lang vorzunehmen, beim Fehlen geeigneter Einrichtungen im gewöhnlichen Trockenschrank nur je 1 Stde. — Cocoskuchen, Palmkernkuchen, Reisfutttermehl, Hirsepoliermehl und Schlempe werden im gewöhnlichen Trockenschrank 1 Stde. vorgetrocknet und die

Ätherextrakte in derselben Weise 2 Stdn. getrocknet. Die kurze Dauer des Vortrocknens der Substanz muß hier in den Kauf genommen werden, trotzdem sie nicht die Sicherheit der restlosen Entfernung des W. bietet. Es tritt hier eine Kompensation zwischen Wasserrest und flüchtigem Fett ein. — Die Temp., bei der das Trocknen stattfindet, muß auf 98° bis höchstens 100° dauernd erhalten werden.

Zum *Trocknen im sauerstofffreien Gasstrom* benutzen Vff. einen für Leuchtgas eingerichteten Trockenschrank, bei dem das Leuchtgas durch die Hinterwand des Schrankes zunächst in ein Rohr eintritt, an welchem mehrere seitliche Stützen als Ausflußöffnungen angebracht sind. Diese Stützen ermöglichen es, das Gas zunächst in die ERLÉNMEYERschen Kölbchen, in denen sich das Fett befindet, und die zu diesem Zwecke schräg gelegt sind, einzuleiten und so zuerst die Luft aus diesen Kölbchen selbst zu verdrängen. Das Gas tritt dann in den Innenraum des Trockenschrankes und verdrängt auch aus diesem die atmosphärische Luft. Der Ausfluß der Luft aus dem Trockenschrank ist so angeordnet, daß das ausströmende Leuchtgas zugleich zur Heizung des Schrankes benutzt wird. (Landw. Vers.-Stat. 75. 185—230. 10/7. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) KEMPE.

F. Schaffer und Th. von Fellenberg, *Zur Unterscheidung der Butterarten*. Zur Unterscheidung von Rahmbutter und Vorbruchbutter, einem Prod. der unter Zusatz von Sauer (Molkenessig) längere Zeit auf 70—80° erhitzten Käsemolke, hat SCHAFFER (Sanit.-Demograph. Wochenbull. d. Schweiz 1907) die Probe mit SCHARDINGERS Methylenblauformalinlg. — sog. M.F.-Lag. — (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1113; C. 1903. I. 96) vorgeschlagen. Buttermilch aus Rahmbutter entfärbt dieses Reagens, solche aus Vorbruchbutter nicht. KÖSTLER (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz 1911. 249) führt dazu aus, daß diese Enzymrk. nicht in allen Fällen eine solche Unterscheidung ermöglicht, da Zentrifugemolkenbutter (erhalten bei der Herst. von Emmenthaler Käse durch Zentrifugieren der Käsemolke, die längere Zeit auf 56° erhitzt worden ist) das Reagens auch entfärbt. Nach KÖSTLER (l. c.) gibt aber der Ca-Gehalt der Asche brauchbare Werte zur Unterscheidung; er fand für:

	CaO in % der Asche		
	Höchster Wert	Tiefster Wert	Mittel
Rahmbutter, 11 Proben	22,83	20,07	21,29
Zentrifugemolkenbutter, 6 Proben . .	12,87	10,19	11,91
Vorbruchbutter, 20 Proben	24,94	16,41	20,92

Die Vff. haben nun beabsichtigt zu untersuchen, wie sich Butter aus pasteurisiertem Rahm in bezug auf die Enzymrkk. sowie die Zus. der Asche von den anderen Butterarten unterscheidet. Außer der SCHARDINGERSchen Rk. (l. c.) auf Aldehydreduktase (= Katalase) haben Vff. auch die ROTHENFUSERSche Benzidinrk. auf Oxydase (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 63; C. 1908. II. 908) ausgeführt (es wurde bei letzterer Rk. nicht das Bleiserum, sondern die Buttermilch direkt benutzt). Als Ergebnis der Verss. an 6 Buttern (1 Zentrifugenrahmbutter, 2 Proben Butter aus pasteurisiertem Rahm, 1 Zentrifugemolkenbutter, 2 Vorbruchbutter) ist zu entnehmen, daß Butter aus pasteurisiertem Rahm bei ausreichender Pasteurisierung die beiden Enzymrkk. nicht mehr gibt, also keine Entfärbung des SCHARDINGERSchen Reagens und keine Blaufärbung bei der Benzidinrk. herbeiführen wird. Wegen weiterer Einzelheiten vgl. das Original. Zur Ausführung der Calciumbestst. in der Asche wurde die aus 100 g Butter

abgeschiedene Buttermilch verascht (unter Auslaugen). Es konnten die Befunde KÖSTLERS (l. c.) betreffend den Ca-Gehalt, insbesondere den geringen Ca-Gehalt der Asche von Zentrifugenmolkenbutter bestätigt werden; die beiden Proben Butter aus pasteurisiertem Rahm enthielten einen verhältnismäßig hohen Aschengehalt (0,1163 und 0,1135%), der Ca-Gehalt war in % CaO der Asche entsprechend 19,9 u. 17,15; sie geben also etwa dieselben Zahlen wie Rahmbutter. Zur Gewinnung der Buttermilch aus Butter zur quantitativen Best. der Asche und des Ca wurde nach KÖSTLER (l. c.) wie folgt verfahren: beiderseitig offene Glasröhren wurden annähernd mit Butter gefüllt, auf einer Seite mit einem Gummistopfen verschlossen und die Butter im Wasserbad bei 50° geschmolzen. Darauf werden die Röhren in einer GERBERSchen Zentrifuge ausgeschleudert und nach erfolgter Abscheidung der Buttermilch mit dem Stopfen nach unten in k. W. gestellt. Nach Erstarren des Fettes kann die Buttermilch durch Entfernen des Stopfens quantitativ vom Fette getrennt werden. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 209—20. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

C. Niegemann, *Zur Bestimmung der Hexabromidzahl*. Der zur Best. der Hexabromidzahl von Leinölen und Leinölfirnissen konstruierte Apparat besteht aus einem 200 ccm fassenden Erlenmeyer aus starkwandigem Glas, dessen Hals einen Tropftrichter zur Aufnahme des Br eingeschliffen trägt; neben dem Tropftrichter führt durch den Glasstopfen ein Entlüftungsrohr (Abbildung s. Original). — Man löst 1—2 g der zu untersuchenden Substanz im Kolben in ca. 40 ccm Ä. + 5 ccm Eg., läßt unter Kühlung Br eintropfen, bis die rötlichbraune Färbung dauernd geworden ist, filtriert die Bromide nach 3-stünd. Stehen durch ein gewogenes Filter, wäscht mit einigen ccm der gekühlten Essigsäure, etwas A., dann mit Ä., trocknet und wägt. — Der App. ist vom Vf. und von G. MÜLLER, Ilmenau, zu beziehen. (Farbenzeitung 16. 2684. 26/8. Köln.) HÖHN.

Ed. Mounfang, *Zur Frage der Säurebestimmung in Malzwürzen und Bier* hat Vf. Verss. ausgeführt, die folgende Resultate gaben: 1. Als Indicator ist dem farblosen Phenolphthalein vor der älteren Tüpfelmethode mit rotem Phenolphthalein der Vorzug zu geben. — 2. Die Säurebest. läßt sich bei zweckmäßiger Verdünnung, die bei hellen Würzen 1 : 5, bei dunklen 1 : 10 betragen kann, recht wohl durchführen. — 3. Die Menge der S. ist zweckmäßig auf 1 hl 10%ig. Würze zu beziehen und wie bisher in Gramm Milchsäure auszudrücken. — 4. Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -n. Lauge (Baryt) ergeben die für je 50 ccm (1 : 10) an einer in $\frac{1}{100}$ ccm getheilten Bürette abgelesenen ccm mit 100 multipliziert direkt die in 1 hl der betreffenden Würze enthaltenen Gramm Milchsäure. Dabei ist dieser Wert jeweilig nur auf 10%ig. Würze umzurechnen. — 5. Bei dunklen Würzen empfiehlt es sich, je 25 ccm einer Verdünnung 1 : 10 zur Titration zu verwenden, um damit einen schärferen Farbumschlag des Indicators zu erhalten. — 6. Die Verwendung von Asbest zum Klären der Würzen kann erhebliche Fehler bewirken. — 7. Als Fehlergrenze können etwa 5 Einheiten angesehen werden. — Ein Hauptaugenmerk ist auf eine vollständige Entfernung der Kohlensäure zu legen. Hierüber ergaben die Verss.: Von einer Kochdauer von 3 Min. an ist CO₂ vollständig ausgetrieben. Der Verlust an flüchtiger S. ist unter Anwendung eines Luftkühlrohres nur noch gering, bei Verwendung von Wasserkühlung gleich Null. Jedenfalls scheint ein Aufkochen des Bieres zur Eliminierung der durch zurückbleibende Kohlensäure bedingten Fehlerquelle geboten. (Wchschr. f. Brauerei 28. 329—31. 29/7.) KEMPE.

P. P. Pizzorno, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn*. Das Verf. stützt sich auf die Oxydierbarkeit der Harnsäure zu Alloxan u.

Harnstoff durch Jod-Jodkalilsg. Zur Best. werden 150 ccm eiweißfreier Harn mit Tierkohle entfärbt, zu 100 ccm des Filtrats 50 ccm $\frac{1}{20}$ -n. Jodlsg. gegeben und mit Hyposulfitlsg. zurücktitriert. (Boll. Chim. Farm. 50. 237—38. 15/4.) GUGGENHEIM.

Dioscoride Vitali, *Über die jodometrische Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Die von P. PIZZORNO (vgl. vorstehendes Ref.) vorgeschlagene *jodometrische Harnsäurebestimmung* ist vom Vf. schon früher (Boll. Chim. Farm. 33. 65; C. 98. I. 1051) beschrieben worden. Sie ist jedoch ungenau, da auch andere Purinkörper (Hypoxanthin, Xanthin, Theobromin, Kaffein) durch Jod oxydiert werden. (Boll. Chim. Farm. 50. 365—66. Mai.) GUGGENHEIM.

M. Siegfried und **R. Zimmermann**, *Die getrennte Bestimmung von Phenol und Parakresol im Harn.* Vf. haben kürzlich eine Methode zur getrennten Best. von Phenol und p-Kresol in einem Gemisch beider angegeben (Biochem. Ztschr. 29. 368; C. 1911. I. 99). Dabei wird erstens diejenige Menge Br (b_1) ermittelt, die das Phenol und das Kresol zusammen verbrauchen, zweitens diejenige Menge Br (b_2), die bei der Überführung des Phenols in Tribromphenol und des Kresols in Dibromkresol verbraucht wird. Sollte man sich mit der Best. der Gesamtphenole begnügen, so müßte statt der KOSSLER-PENNYschen Methode die b_1 -Methode der Verff. zu wählen sein, da diese genauer ist. Bei der Best. des menschlichen Harns an Phenol u. p-Kresol verfahren Vf. wie folgt. Je 3 l mit NaOH bis zur schwach alkal. Rk. versetzten eiweiß- und zuckerfreien Harns werden in einer Schale auf dem Wasserbade bis ca. $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens eingengt und in den Destillationskolben übergeführt. Dieser ist durch einen 3-fach durchbohrten Gummistopfen mit dem Destillationsrohre, mit dem den Wasserdampf zuleitenden Rohre u. mit einem Hahntrichter versehen. Durch den Hahntrichter wird die abgekühlte Mischung von 150 g konz. H_2SO_4 und 150 ccm W. gegeben; es wird mit Wasserdämpfen unter gleichzeitiger Erhitzung des Destillationskolbens bis zum Sieden der Fl. so lange, bezw. länger destilliert, bis das Destillat die MILLONsche Rk. nicht mehr gibt. Das Destillat (ca. 1 l) wird im Kolben mit 30—40 g in W. aufgeschlämmten Natriumbicarbonats durch den Hahntrichter vermischt u. unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms wieder bis zum Versagen der MILLONschen Rk. oder länger destilliert. Dieses Destillat wird nach NEUBERG mit der Mischung der wss. Lsgg. von 3 g NaOH und 18 g Bleiacetat im Kolben versetzt, auf einem sd. Wasserbad 15 Min. stehen gelassen, dann, bis alkal.-ammoniakal. Silbernitratlsg. nicht mehr reduziert wird, abdestilliert. Hierauf wird mit H_2SO_4 (1 : 1) durch den Hahntrichter stark angesäuert und mit Wasserdämpfen bis zum Versagen der MILLONschen Rk. destilliert. Das Destillat wird mit einem großen Überschuß von NaOH in einer Schale auf dem Wasserbade eingengt, im Maßkolben auf 200 ccm aufgefüllt und nach der von den Verff. angegebenen Methode bestimmt. Gefunden wurde in 1,5 l Harn im Mittel: 0,0260 g p-Kresol und 0,0186 g Phenol; von der Gesamtmenge der Phenole ist demnach das Verhältnis 58,1% p-Kresol zu 41,9% Phenol, also anders, als bisher angenommen wurde. (Biochem. Ztschr. 34. 462—72. 29/7. [20/6.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Manfred Ragg, *Zur Bestimmung der Deckkraft von Farben.* (Vgl. WOLFF, S. 809.) Der vom Vf. zur Best. der Deckkraft von Farben konstruierte App. besteht aus einem kleinen, parallelepipedischen Glästrog zur Aufnahme der Farbe und einer um eine horizontale Achse drehbaren, in cm geteilten Skala, die mittels einer Mikrometerschraube so lange bewegt werden kann, bis von außen ein bestimmter Teilstrich in der Farbe eben sichtbar wird; der dieser Lage entsprechende Winkel ist ein Maß für die Deckfähigkeit der Farbe. Bei stark deckenden Farben

verd. man mit hellem Leinöl; bei stark verd. Zinkweißfarben wurde dann ohne B. eines Nd. rasche Abnahme der Deckkraft beobachtet, vielleicht infolge von Verseifung. (Farbenzeitung 16. 2683. 26/8.) HÖHN.

J. F. Sacher, *Zur analytischen Entölung von Ölfarben*. Bei der quantitativen Extraktion des Bindemittels aus Ölfarben dringt häufig mit dem Lösungsmittel auch die Farbsubstanz durch das Filter, oder die extrahierte Farbe ist selbst nach Anwendung größerer Mengen des Extraktionsmittels immer noch ölhaltig. Bei Anwendung von Ä. und PAe. treten diese Übelstände in besonders hohem Maße auf; durch Zusatz bestimmter Mengen A. lassen sie sich wesentlich verringern. Am besten behandelt man 2 g Ölfarbe mit 10 ccm Chloroform, läßt 2 Stdn. unter öfterem Rühren stehen, gibt 40—50 ccm absol. A. zu, filtriert nach völligem Absetzen und behandelt die extrahierte Farbsubstanz nochmals mit Chlf. + A. — Zur Entölung eignen sich ferner gut Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Perchloräthylen und Pentachloräthan. (Farbenzeitung 16. 2683. 26/8.) HÖHN.

Julius Tóth, *Vergleichende Studien über die bei Tabaksauszügen (Thanaton) üblichen Nicotinbestimmungsverfahren*. Vf. hat durch Krampera vergleichende Unterss. der Verf. nach KISSLING, ULEX, DEGRAZIA, KOENIG u. nach ihm selbst ausführen lassen u. gibt die gefundenen Werte an. Vf. empfiehlt sein abgeändertes Verf. (vgl. Chem.-Ztg. 35. 146; C. 1911. I. 1085), da es für praktische Massenunterss. geeignet ist, als internationales Verf. (vgl. auch MELLET, Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 117; C. 1911. I. 1561). (Chem.-Ztg. 35. 926—27. 24/8.)

RÜHLE.

Georg Grasser, *Zur Analyse des Chromleders*. Erwiderung auf FAHRIONS Artikel. Das Verf. FAHRIONS (S. 399) beruht auf der Annahme, daß im Chromleder alles Cr nur als basisches Sulfat, $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, vorkommt. Da einerseits unsere Kenntnisse über diese Salze mangelhaft sind und noch andere basische Chromsalze an der Gerbung teilnehmen können, andererseits für Gerbbrühen vielfach HCl statt H_2SO_4 verwendet wird, hält Vf. dieses, an sich analytisch genaue Verf. für fehlerhaft, bezw. unausführbar. Einen Schluß über den Säuregehalt nur aus dem Verhältnis $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$ abzuleiten, hält Vf. für unmöglich. FAHRIONS Verf. (l. c.) wird dort technisch verwertbare Zahlen geben, wo H_2SO_4 allein zur Gerbung benutzt wird, doch können nur die Säuremengen als solche u. nicht ihr Verhältnis zu Cr_2O_3 als Maß dienen. Das Verf. des Vf. (Collegium 1910. 381; C. 1910. II. 1415) ist als technisches Verf. überall anwendbar (vgl. nachfolgendes Ref.). (Collegium 1911. 247—48. 8/7. [9/6.] Graz.)

RÜHLE.

W. Fahrion, *Zur Analyse des Chromleders. II*. Gegenüber den Einwänden GRASSERS (vgl. vorst. Ref.) wird bemerkt, daß Ggw. von HCl kein Hindernis ist, da es leicht ist, die HCl bei dem angegebenen Verf. für sich oder neben H_2SO_4 zu bestimmen, und daß, da zugegeben ist, daß das Verhältnis $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Säure}$ in verschiedenen, gleichguten Chromledern ein verschiedenes sein kann, es ohne Zweifel gelingen wird, für dieses Verhältnis eine obere und eine untere Grenze zu finden. Vf. hält das Verf. GRASSESS (l. c.) für unzuverlässig, da die Haut beim Aufschließen mit Säure ebensowenig ausschließlich neutrale Körper liefern wird, wie sie dies nach Verss. des Vfs. (Chem.-Ztg. 26. 675; C. 1902. II. 654) beim Aufschließen mit Lauge tut. (Collegium 1911. 310—11. 26/8. [20/7.])

RÜHLE.

Puran Singh, *Eine vorläufige Bemerkung über die Verwendung von Nickelhydroxyd bei der Gerbstoffbestimmung*. Es hat sich gezeigt, daß Nickelhydroxyd als Ersatz für Hautpulver verwendet werden kann; 37 vergleichende Verss. mit

verschiedenen indischen Gerbmateriale (vgl. Original) zeigten gute Übereinstimmung zwischen dem Hautpulververf. (nach dem offiziellen Verf. ausgeführt) u. dem Nickelhydroxydverf. Dieses wird ausgeführt, indem 100 ccm der klaren Tanninlsg. in einer 250 ccm-Flasche mit etwa 100 ccm einer Aufschwemmung von frisch bereitetem Nickelhydroxyd (dargestellt aus Nickelsulfat und NaOH, das Präparat muß völlig frei von Alkali und Sulfaten sein) in W. geschüttelt werden. Darauf wird auf 250 ccm aufgefüllt u. filtriert. Die klare Lsg., die bei Verwendung einer genügenden Menge von Nickelhydroxyd völlig frei von Gerbstoff ist, wird, wie üblich, weiter verarbeitet. Auch das Entfärben von Gerbextrakten gelingt mit Nickelhydroxyd. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 936—37. 15/8.) RÜHLE.

James Burmann, *Über die physiologische Titerstellung der galenischen Digitalispräparate nach der Fockeschen Methode.* (Vgl. BURMANN, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 218. 231; C. 1911. I. 1648.) Der Methode von FOCKE (vgl. S. 400 u. 914) werden folgende Unzulänglichkeiten nachgewiesen. Während nach der FOCKESchen Formel die Wirkungszeiten umgekehrt proportional den angewandten Dosen sein müßten, bleiben diese in den Verss. des Vf. von einer bestimmten Dosis an konstant. Um an Fröschen in einer praktisch begrenzten Zeit systolischen Stillstand zu erzeugen, muß man nach der FOCKESchen Methode eine 10-, 20-, 50- u. 100-mal so große Dosis einspritzen, als bei intravenöser Injektion zur Erzielung des Herzeffektes nötig ist. Aus diesen und den früher gemachten Ausstellungen schließt Vf., daß der von FOCKE bestimmte Giftwert V nicht die Toxizität, sondern nur die an den verschiedenen Tieren variierenden Resorptionsgeschwindigkeit des Präparates angibt. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 416—18. 29/7. [22/6.]) GUGGENHEIM.

Technische Chemie.

G. L. Bourgerel, *Aluminiumnitrid — Aluminium — Salpetersäure.* Besprechung der Unkosten und Ausbeuten bei der elektrochemischen Darst. dieser Stoffe im Großen. (Moniteur scient. [5] I. I. 561—75. September.) HÖHN.

Leopold Jesser, *Über Mineralbildungen während des Schmelzens. II.* (Forts. von Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 2. 1; C. 1911. I. 1386.) Von den früher besprochenen präliquiden Mineralbildungen, die durch Umwandlung einer festen amorphen Phase in Ggw. einer fl. vor sich gehen, unterscheidet sich die präliquide B. von Spinell, Magnetit, Chromeisenerz, insofern als dabei komplizierte Dissoziationsrkk. stattfinden.

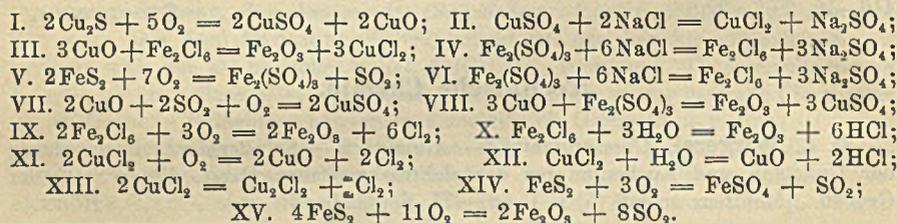
Die Thermodynamik der präliquiden Mineralbildungen. Vf. teilt die petrographisch wichtigen Silicate in drei Gruppen: Die erste zeigt ziemlich scharfen F., die zweite glasartiges Erweichen, während bei der dritten beim Schmelzen Mineralien der ersten Gruppe auskrystallisieren. Präliquide Mineralbildungen sind nur im Stabilitätsgebiet der krystallisierenden Phase möglich. Die durch präliquide Krystallbildung bewirkte Temperaturerhöhung ist einerseits von der Menge und der Bildungsgeschwindigkeit der präliquiden Krystalle, andererseits von der Temp., der Menge und der Schmelzgeschwindigkeit des bei der betreffenden Temp. schmelzebildungsfähigen Anteils des amorphen Systems abhängig. Im Gegensatz zu der postliquiden B. ist die Menge der Krystalle bei ihrer präliquiden B. von der Geschwindigkeit der Ableitung der freigewordenen Wärme unabhängig, wenn auch die Bildungsgeschwindigkeit beeinflußt sein kann. Die präliquide Mineralbildung zeigt auffallende Parallelen zu der Krystallisation über-

sättigter Lsgg. (Zbl. f. Chemie u. Analyse d. Hydraul. Zemente 2. 65—69. Ende Juni. Wien.) GROSCHUFF.

Rudolf Buck, *Beiträge zur Ausnutzung der Hochofengase*. [Auszug aus der Dissertation des Vf. (Breslau, Techn. Hochschule).] Vf. bespricht die Zus. der Hochofengichtgase und ihre Reinigung, die Ausnutzung der Hochofengase für den Gasmaschinenbetrieb, zum Heizen der Winderhitzer und der Dampfkessel, die Hochofengasbrenner, die Verwendung in Gießereien, im Martinofen u. zur Heizung der Koksöfen. (Stahl u. Eisen 31. 1172—80. 20/7. 1212—19. 27/7. 1295—1301. 10/8. Mülheim a. d. Ruhr. Friedrich-Wilhelms-Hütte.) GROSCHUFF.

E. Kothny, *Untersuchungen über den Verlauf des Prozesses der chlorierenden Röstung der Pyritabbrände*. Die chlorierende Röstung der Pyritabbrände verfolgt den Zweck, die unl. Verbb. des Kupfers, die in diesen Abbränden vorhanden sind, in wasserlösliches Kupferchlorid überzuführen. Der Vf. untersuchte verschiedene Proben von Pyritabbränden auf die Mengen der einzelnen Kupfer- u. Eisenverbb., die bei dem Prozeß eine Rolle spielen können (Kupfersulfat, -oxyd u. -sulfür, unveränderter Chalkopyrit, unveränderter Pyrit und Eisenoxydsulfat) und stellte eine Anzahl niederspezifischer Einzelunterss. an. Auf Grund der hierbei erhaltenen Resultate nimmt er den Verlauf des Prozesses in folgender Weise an.

Das Kupfer ist in den Abbränden hauptsächlich als Sulfür, zum kleineren Teil als Oxyd und Sulfat vorhanden. Das Kupfersulfür wird beim Prozeß infolge der Ggw. des Natriumchlorids und des Eisenoxyds quantitativ nach der Gleichung I.



oxydierend abgeröstet. Das Sulfat und Oxyd des Kupfers werden dann weiter in Chlorid übergeführt, das Sulfat hauptsächlich durch NaCl (II.), das Oxyd hauptsächlich durch Eisenchlorid (III.). Das Eisenchlorid, welches für diese Rk. notwendig ist, entsteht einerseits aus dem Eisenoxydsulfat, das schon in den Abbränden vorhanden war, durch Umsetzung mit NaCl (IV.), andererseits durch oxydierende Abröstung des Pyrits, die, wenn in den Abbränden auf 2 Moleküle Pyrit 6 Moleküle NaCl zugegen sind, quantitativ nach V. u. VI. erfolgt. — In geringem Maß wird das Kupferoxyd auch durch die Rk. mit dem entstehenden Schwefeldioxyd u. dem Sauerstoff der Luft und mit dem Eisenoxydsulfat in Kupfersulfat verwandelt (VII. und VIII.), welches dann mit NaCl weiter reagiert. Sowohl die direkte Aufschließung des Kupfersulfürs durch das beim Prozeß freiwerdende Chlor als auch die Umsetzung des Sulfürs mit Eisenchlorid dürfte bei der Beurteilung des Verlaufes des Prozesses nicht zu berücksichtigen sein. Die durch die vorhergehenden Rkk. entstehenden Chloride werden teilweise nach den Gleichungen IX—XIII. zers. Die beim Prozeß entstehende Salzsäure wirkt nicht chlorierend auf Kupferoxyd ein. Das Eisenchlorid wird vollständig in Oxyd übergeführt, während das Kupferchlorid nur in geringem Maße in Oxyd und Chlorür verwandelt wird. Die Zers. des Kupferchlorids erfolgt dann am raschesten, wenn im Zersetzungsraum kein gasförmiges Zersetzungsprod. zugegen ist (Cl und HCl). Die Rk. XIII. tritt bei

Temp. von 340—550° nicht ein, wenn Natriumchlorid in starkem Überschuß vorhanden ist.

Als aus obigen Resultaten abgeleitete Bedingungen für gute Ausbeuten an wasserlöslichem Kupfer nennt der Vf. die folgenden: innige Berührung der festen Verbb. mit den Gasen, daher weitgehende Zerkleinerung; genügender Luftzutritt und gutes Durchrühren während der chlorierenden Röstung; das nach V. + VI. entstehende Eisenchlorid muß genügen, um das gesamte Kupferoxyd in Kupferchlorid überzuführen; es soll in den Abbränden gleich viel Schwefel und Kupfer enthalten sein, deshalb eventuell Beimengung von verwittertem oder unverwittertem Pyrit zum Röstgut; genügender Natriumchloridgehalt des Röstgutes (auf 4% Cu mindestens 7,5% NaCl); Vermeidung einer übermäßig langen Erhitzung des Röstgutes; die günstigste Temp. für die chlorierende Röstung liegt zwischen 500 u. 600°.

Aus den Einzelunters. sei folgendes hervorgehoben. Der *Pyrit* gibt beim Erhitzen im indifferenten Gasstrom von 200° an einen Teil seines Schwefels ab, dessen Menge mit der Temp. zunimmt u. bei 700° ihr Maximum erreicht, wobei der Pyrit in Einfachschwefeleisen übergeht. Im Luftstrom erhitzt, beginnt die Oxydation nach der Gleichung XIV. bei 250° u. geht bis zur Temp. von 290° allein vor sich; bei höherer Temp. oxydiert er sich hauptsächlich nach XV., welche Rk. bis zur Temp. von 500° langsam vor sich geht. Das bei der oxydierenden Röstung des Pyrits entstehende Ferrosulfat geht durch Addition von Sauerstoff in basisches Ferrisulfat über, welches sich bei über 530° in Eisenoxyd und Schwefeltrioxyd zerlegt. — *Kupferoxyd* setzt sich bei 300—600° langsam mit *Eisenoxydsulfat* nach VIII. um; doch stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der, am weitesten nach der rechten Seite verschoben ist bei Temp. von 500—550°, wobei ein Drittel des Kupfers wasserlöslich wird. (Metallurgie 8. 389—99. 8/7.) BLOCH.

Erich Oppen, *Die elektromagnetische Eisenabscheidung*. Dieses Verf. ist dann jedem anderen vorzuziehen, wenn das Eisen in metallischer, stückiger Form beigemengt ist; die Größe der Eisenstücke kann von etwa 0,01 mm Korndurchmesser bis zu Stücken von 50 kg und mehr schwanken. In der chemischen Industrie kommen für viele Zwecke einseitig magnetisierte, umlaufende Magnettrommeln in Frage, bei denen das Gut oben auf die Trommel aufgebracht wird. Es werden auch Trommelscheider für heiße Materialien (bis 500°) gebaut. Bei Körpern, die nicht mit Eisen in Berührung kommen dürfen, erhält die Trommel einen Überzug aus einem geeigneten Materiale. Außer metallischem Eisen können auch Fe_2O_3 -Verbb. — Fe_2O_3 selbst ist ganz unmagnetisch — wie Magneteisenstein und die meisten ähnlichen Ferrite abgeschieden werden. Mittels hochgesättigter Magnetfelder können auch solche Stoffe, die permanenten Magneten gegenüber ganz unmagnetisch sind, abgeschieden werden, wie Spat- und Roteisenstein, Wolframit, Kupferkies, Dolomit, Glimmer, Asbest u. a. m. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1595—96. 25/8. [7/7.] Hannover.) RÜHLE.

Siegfried Hilpert und Edward Colver-Glauert, *Über die magnetischen Eigenschaften von Nickelstählen*. I. Mitteilung. Bei der Unters. von Nickelstählen kommt es nicht allein darauf an, ob die Substanz überhaupt magnetisch ist, sondern besonders auch darauf, wie stark sie magnetisch ist. Vff. richteten daher ihr Augenmerk in erster Linie auf die quantitative Best. der magnetischen Eigenschaften. Über die Meßmethoden vgl. das Original. — Da es schwierig ist, die Fe-Ni-Legierungen im Laboratorium mit demselben Reinheitsgrad herzustellen, wie es die Technik vermag, so benutzte man für die Unters. technisch hergestellte Stähle, u. zwar mit einem Gehalt von 5,9, 25,36 u. 31,11% Ni. — Von jeder Probe

wurden 4 Stäbe von je 2 cm Länge und 0,789 cm Durchmesser ausgeglüht und abgeschreckt bei 600, 900 u. 1250°, und von 1250° langsam auf gewöhnliche Temp. abgekühlt. Mit den Stäben zusammen wurden in gleicher Weise kleine Würfel für die metallographische Unters. behandelt. Für die vorliegende Arbeit wurden gegen 9000 magnetische Messungen verwertet.

Stahl mit 5,9% Ni. Die Messungsergebnisse sind im Original durch Tabellen und Kurven veranschaulicht. Das Abschrecken bei 600° führte gegenüber dem langsam gekühlten Zustande keine große Veränderung herbei. Durch Abschrecken bei 900° wurde die Koerzitivkraft stark vergrößert und die Magnetisierbarkeit herabgedrückt. Bei 1250° behandelt, wurde der Stahl magnetisch weicher und zugleich auch wieder stärker magnetisch. Es entsteht demnach bei hoher Temp. ein Prod., das bei gewöhnlicher Temp. fast wieder so magnetisch ist wie das langsam gekühlte, also aus α -Eisen bestehende Material. Abkühlung auf -180° brachte an keiner Probe Veränderungen hervor. — Es handelt sich hier um eine ganz allgemeine Erscheinung, die ebenso bei Manganstählen beobachtet wird. — Die metallographische Unters. ergab nur wenige Zusammenhänge mit der Veränderung der magnetischen Eigenschaften. — Stahl mit 25,4% Ni. Das Material war im angelieferten Zustande so gut wie unmagnetisch; auch wochenlanges Erhitzen auf 100—700° brachte keine Veränderung hervor. Daher ist es sehr fraglich, ob bei 360° eine Gleichgewichtslinie auftritt. Erst bei längerem Erhitzen auf Temp. über 750° zeigten sich ferromagnetische Eigenschaften, deren Intensität bei 950° ihr Maximum erreichte. — Mit dem bei 900° gebildeten magnetischen Prod. trat beim Abkühlen auf -20° eine weitere Veränderung ein; es wurde stärker magnetisch unter Eintreten einer starken inneren Umwandlung, welche mit einem hörbaren Klirren des Materials verbunden war. — Die bei weiterer Abkühlung zunehmende Magnetisierbarkeit erreichte bei -180° ihren höchsten Grad. Beim Anlassen bis 450° wurde die Magnetisierbarkeit des gekühlten Prod. noch etwas verstärkt, während die Permeabilität erheblich zunahm. Über 450° nahm die Magnetisierbarkeit wieder ab, um bei 700° minimal zu werden (Kurve im Original). Bei 950° liegt ein Maximum der Magnetisierbarkeit; bei 1000° sank diese fast auf 0 herab, um erst oberhalb 1050° bis 1250° stark zu wachsen. — Die metallographische Unters. ergab zwei getrennte Strukturtypen: Alle abgeschreckten Proben zeigen 2 Strukturelemente, gleichgültig, ob sie magnetisch waren oder nicht. Bei der Abkühlung auf tiefe Temp. tritt eine heftige Rk. auf, welche durch den enormen inneren Druck martensitische Nadeln auch ohne Ätzung sichtbar als Relief auf der Oberfläche hervortreten läßt (Abbildungen im Original). Die Erscheinung verstärkt sich mit dem Grade der Abkühlung u. bleibt auch beim Anlassen bis 450° bestehen. Bei weiterem Erhitzen auf höhere Temp. verschwindet die martensitische B. und macht wieder den ursprünglichen 2 Strukturelementen Platz. Von 1250° langsam gekühlte Stäbe besaßen schon ausgesprochen martensitischen Charakter und zeigten dann auch keine Veränderung beim Abkühlen, trotz der damit verbundenen enormen Steigerung der Magnetisierbarkeit. Es kann also eine fast unmagnetische Probe martensitisch sein; umgekehrt können magnetische Eigenschaften auftreten, wo kein Martensit vorhanden ist. Lediglich die Abkühlung auf tiefe Temp. ist stets mit der B. martensitischer Struktur verbunden. — Trotz der geringen Vermehrung des Ni-Gehaltes zeigt Stahl mit 31,1% Ni vollkommen andere Eigenschaften als der eben besprochene. Er ist magnetisch ungemein weich, und die thermische Behandlung ändert daran nichts. Vielleicht hängt dies mit dem geringen Ausdehnungskoeffizienten zusammen. — Die metallographische Unters. ergab bei der Ätzung mit SO_2 andere Resultate als sie in der Literatur angegeben sind, nämlich 2 Strukturelemente. Es ist unentschieden, ob es sich hier wirklich um verschiedene Krystallarten oder um eine einzige handelt, welche

in verschiedenen Richtungen geschnitten wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 750 bis 761. 1/9. [13/6.] Berlin. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

E. Kühn, *Chemische Betrachtungen zur Cyanlaugerei von Silbererzen*. Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die Methoden der technischen Silbergewinnung und stellt dann ausführliche Betrachtungen über die Cyanidlaugerei, insbesondere die Auflsg. von Ag_2S durch CNK, an, wobei Vf. auch die Gleichgewichte zwischen KCN, KSH, u. gel. Ag bei 25° nach LUCAS (Ztschr. f. anorg. Ch. 41. 193; C. 1904. II. 1102) berechnet. Bei einer Neubest. der Löslichkeit von Silbersulfid in Cyankaliumlsgg. erhielt Vf. bedeutend höhere Werte als LUCAS (näheres siehe im Original), doch bleibt die in Lsg. gehende Ag-Menge noch immer sehr klein. Um eine Lauge mit möglichst großer Lösekraft zu erhalten, muß die Konzentration an Sulfidschwefel möglichst niedrig gehalten werden (Oxydation des Sulfids, Verblasen des H_2S mit indifferenten Gasen oder Fällen mit Pb u. Zn). Kalk muß zugegeben werden, um das KCN vor Zers. zu schützen, die Lsg. dauernd alkal. zu erhalten, das Verblasen des S (als H_2S) überhaupt zu ermöglichen, und um die Oxydation trotz Einführung von OH^- -Ionen nicht zu sehr zu verzögern. Zuletzt werden Laugeverrs. an einem mexikanischen Silbererz beschrieben, bezüglich der auf das Original verwiesen werden muß. (Metallurgie 8. 399—404. 8/7. 421—36. 22/7. 464—72. 8/8. 481—92. 22/8. [März] Freiberg. Sachsen. Hüttemänn. Inst. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

F. M. Fernbach, *Die Bedeutung der Phosphorsäure und ihrer Verbindungen in der Bierbrauerei*. Zusammenfassende Übersicht u. Diskussion der betreffenden Verhältnisse und der wichtigsten diesbezüglichen Forschungsergebnisse, aus denen hervorgeht, daß die Phosphorsäureverbh. bei der Bierbereitung in erster Linie interessieren und vielleicht eine ebenso große Rolle spielen als die vergärbaren Zucker selbst. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 359—62. 22/7. [10/5.*] Vortrag auf der Generalversammlung des Brauereisyndikats von Paris und der umliegenden Departements.) KEMPE.

O. Mohr, *Über die Notwendigkeit der Schaffung eines neuen, für das Brauereigewerbe bestimmten Saccharometers*. In dem auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Stettin gehaltenen Vortrag führt Vf. aus, daß die Schaffung eines neuen Saccharometers erforderlich ist, weil wegen der großen Unterschiede in der Oberflächenspannung von Rohrzuckerlsgg. und Würzen die mit Rohrzucker eingestellten Saccharometer in Würze stets zu hoch anzeigen. Die Skala des neuen Instruments, des Würzesaccharometers, soll Extraktprozentage, nicht mehr Ballinggrade, anzeigen; als grundlegende Tabelle dient die Zuckertabelle der Normal-eichungskommission. Es muß infolgedessen auch in der Malzanalyse nach einer gewissen Übergangszeit die Ballingtabelle ganz ausgeschaltet werden. (Wehschr. f. Brauerei 28. 304—6. 8/7.) KEMPE.

F. Schönfeld, *Das Zumaischen von Caramelmalz* bietet die Möglichkeit, den Dextringehalt in den Würzen zu erhöhen und dadurch den Vergärungsgrad eines Bieres zu erniedrigen. Diese Wrkg. wird um so höher sein, je höher der Prozentanteil an Caramelmalz, und je langsamer die Verzuckerung des zum Zumaischen verwendeten Darrmalzes ist. Die Verwendung von Caramelmalz als Zumaischmaterial zu Darrmalz kann besonders für solche Biere empfohlen werden, welche niedrig vergären, dunkel in der Farbe, voll u. röstaromatisch bitter im Geschmack sein sollen, also auch besonders für obergärrige Braun- u. Schwarzbiere. (Wehschr. f. Brauerei 28. 371—74. 19/8.) KEMPE.

O. Neumann, *Analysen von neuen Gersten*. Die Arbeit enthält die Analysenwerte von 13 ausländischen u. 23 einheimischen Gersten. Es geht daraus hervor, daß die diesjährige Gerste als gute Brauware angesprochen werden kann. (Wchschr. f. Brauerei 28. 361—66. 19/8. Berlin. Rohstoff- u. Stickstoffabteilung d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.) KEMPE.

H. Wüstenfeld, *Die Bestimmung der Ausbeute in Schnellessigfabriken*. Voraussetzung für die Erzielung wirklich guter Ergebnisse bei der Ausbeuteberechnung ist eine genaue und ständige analytische Unters. von Denaturat, leichter Maische und Essig auf Säure- u. Alkoholgehalt. Die Berechnung kann nach einem direkten und einem indirekten Verf. geschehen; bei ersterem werden die von Zeit zu Zeit gewonnenen Analysenzahlen für leichte Maische und Ablaufessig in Verbindung gebracht mit den in derselben Zeit verbrauchten Maischmengen und gewonnenen Essigmengen und die dabei erhaltenen Werte mit den theoretisch möglichen verglichen; nach dem zweiten Verf. dienen als Grundlage der Berechnung die zu Anfang und am Schluß des betreffenden Zeitabschnittes vorhandenen Bestände an Denaturat, leichter Maische und Essig. An mehreren Beispielen werden die Berechnungsweisen durchgeführt (vgl. ROTHEBACH, Dtsch. Essigind. 8. 122; FRINGS, Dtsch. Essigind. 11. 198; C. 1907. II. 952, und BENZ, Dtsch. Essigind. 11. 245; C. 1907. II. 952). (Dtsch. Essigind. 15. 253—54. 11/8. 261—62. 18/8.) RÜHLE.

J. Leimdörfer, *Die technischen Seifen als kolloide Lösungen*. (Vgl. Seifensieder-Ztg. 37. 695; C. 1910. II. 1961.) Vf. gibt einleitend einen allgemeinen Überblick über die Chemie der technischen Seifen vom Standpunkt der Kolloidchemie und bespricht dann ausführlich den Gang der Verseifungsreaktion, wie sie in der Seifenindustrie vorkommen, und die B. und Ausflockung der fettsauren Salze. Nach Ausflockungsverss. des Vfs. an verschiedenen Natronseifen (Ricinusöl-, Cocosöl-, Palmkernöl-, Olivenöl-, animalische Talg-, Palmöl-, Stillingiatalg-, Baumwollsamensöl-, Maisöl-, Sonnenblumenöl-, Arachidöl-, Mohnöl-, Leinöl-, Schweinefett-, Dorschleberölseife) wächst die Konzentration der zur Ausflockung erforderlichen Elektrolyte mit Zunahme des Mol.-Gew. derselben. Ist eine Seifenmenge mit einer bestimmten Menge NaOH ausflockbar, so müssen zur Ausflockung mindestens äquimolekulare Mengen anderer Elektrolyte vorhanden sein. Findet eine chemische Rk. statt, so wird die ausflockende Eigenschaft in dem Maße beeinflußt als dem Dispersionsmittel Elektrolyt entzogen wird. Je kleiner das Mol.-Gew. der Fettsäure, und je größer das des basischen Bestandteiles der Seife, um so geringer ist die Empfindlichkeit. Auf Grund weiterer Verss., die sich mit dem Verhalten der Gemische zweier Seifen beschäftigen, und mkr. Unterss. wird die B. und die Struktur technischer Seifen, wie der Eschweiger Seife, Naturkornschmierseife, Silberseife, diskutiert. Als „Kernseifen“ bezeichnet Vf., im Anschluß an STIEPEL, solche technische Gemenge, bei denen die Koagulationsempfindlichkeit der einzelnen fettsauren Salze nahe zusammen liegt, als „Leimseife“ solche, bei denen diese weit auseinanderliegt. Ferner werden die Änderungen der Viscosität (infolge der Ausflockung), das Verhalten der Elektrolyte (Schwitzen und Beschlagen der Seifen), die Quellung und Entquellung der Seifen, die Farbe, Transparenz und Härte der Seifen [Wrkg. der Dispersionsmittel A., W., Glycerin, Wrkg. von Wasserglas (blue mottled-Seife)] besprochen. Für die Beurteilung des technologischen Wertes einer Seife als Waschmittel ist die fabrikatorische Qualitätsbezeichnung oder die chemische Analyse (Menge und Art der Fettsäuren, Menge der Füllmittel, Gehalt an freiem und gebundenem Alkali) ohne Bedeutung; statt dessen ist die *Best. der Schaumkraft* und die *Best. der inneren Reibung (Härte) der Seife*, wofür Vf. geeignete

technische Methoden angibt, zu empfehlen. (Kolloidchem. Beihefte 2. 343—98. 1/7. [27/3.] Budapest. Techn. Versuchsanstalt f. Öl- und Fettindustrie.) GROSCHUFF.

L. T. O'Shea, *Die Koksindustrie von Südyorkshire und Derbyshire*. Zusammenfassende Besprechung der Industrie unter Berücksichtigung ihrer Entw. Angaben über Vorkommen u. Art der verwendeten Kohle, ihre Aufbereitung u. Verarbeitung, sowie über die Nebenprodd. und ihre Aufarbeitung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 937—40. 15/8.) RÜHLE.

N. Chercheffsky, *Über die technische Verwendung der Naphthensäuren*. Die bisherige Verwendung der Naphthensäuren, die große Abfallprodd. der Petroleumraffinerien darstellend, ist eine verhältnismäßig beschränkte. Vf. führt die bisher gemachten Vorschläge zu ihrer Verwendung auf, u. zwar sollen sie 1. als Naphthensäuren selbst dienen zur Konservierung von Holz, Regenerierung von Kautschuk (DRP. 218225; C. 1910. I. 707), Fabrikation von Lacken, als Fettsäureersatz nach ihrer Desodorisierung, als antiseptisches Mittel; 2. als naphthensaure Salze (naphthensulfonaphthensaure Alkalien, Erdalkalien und Tonerde behufs Verwendung in der Seifenindustrie, Färberei, die Tonerde auch als plastische M., Faktis etc., ferner naphthensaures Blei und Mangan als Sikkativ, naphthensaures Kupfer als Farbe, ferner noch die entsprechenden Cr- und Fe-Salze). Vf. gibt Darst. und Eigenschaften aller dieser Salze näher an. 3. Als Naphthensäureglycerid, das ebenfalls die verschiedensten Verwendungszwecke finden kann. (Seifensieder-Ztg. 38. 765—66. 12/7. 790—92. 19/7. 816—17. 26/7. u. 852—53. 2/8.) ROTH-Cöthen.

P. Vieille, *Über die trockene Denitrirung der Pulver B unter dem Einfluß erhöhter Temperaturen. Bedeutung der vorgeschriebenen Erhitzungsproben*. (Vgl. S. 403.) Die Unterss. ergaben, daß die Einw. der Wärme allein — unter Ausschaltung der durch den Einfluß der Feuchtigkeit und der nitrosen Dämpfe auftretenden sekundären Rkk. — bei Schießwolle und den Pulvern B aller Typen eine langsame Denitrirung bewirkt, deren Geschwindigkeit mit der Temp. regelmäßig wächst nach einer in den Grenzen 40—110° geltenden Gesetzmäßigkeit. Die Denitrirung der Pulver B (2,25 g) beträgt ca. 0,1 ccm N pro Stde. bei 110°, pro Tag bei 75° und pro Monat bei 40°. Diese geringe Denitrirungsgeschwindigkeit ist jedoch bei den Pulvern B nur in den Grenzen der Erhitzungsdauer, welche der fortgesetzten 110°-Probe entsprechen, annähernd konstant. Die Verss. bei 75° zeigten, daß über diese Dauer hinaus die Geschwindigkeit der Denitrirung bei den Pulvern AM₂ und nicht AM 4—6 mal größer wird; bei den Pulvern AM₃ dagegen erfährt die Denitrirung nur unbedeutende Zunahmen, selbst nach 300 tägiger Erwärmung auf 75°. — Den Anfang und den Grad der *Verschlechterung eines Pulvers* kennzeichnen weder die vorgeschriebenen *Stabilitätsproben* bei 110°, noch die Widerstandsproben bei 75°, wohl aber die Grenzen der Erhitzungsdauer bei den verschiedenen Temp., bei denen der normale Denitrirungsverlauf heftig wird und einen sehr gleichmäßigen Minimalwert von ca. 0,1 ccm pro Stunde bei 110°, pro Tag bei 75° und pro Monat bei 40° bewahrt. (Mémorial des poudres et salp. 15; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6. 303—5. 15/8. 327—30. 1/9.) HÖRN.

B. Kohnstein, *Über Konservierung und Desinfektion von Häuten und über eine neue Methode der Milzbranddesinfektion*. (Vortrag im Internat. Vereine der Lederindustrie-Chemiker, Österr.-ung. Sektion, am 28/6. 1911 zu Prag.) Zusammenfassende Besprechung der Verff. und der Mittel zur Konservierung und Desinfektion roher Häute und ihrer Wirksamkeit. Auf das SCHATTENFROH-KOHNSTEINSche Anthrax-

(Milzbrand-)Sterilisierverf. mit NaCl und HCl wird kurz verwiesen (vgl. SCHATTEN-FROH, S. 734). (Collegium 1911. 297—304. 19/3.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 1b. Nr. 238352 vom 13/1. 1911. [23/9. 1911].

Friedr. Krupp, Akt.-Ges. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau, *Magnetischer Scheider mit im Kreise um eine stehende Achse fest angeordneten Magneten, über welchen ein magnetisierbarer, um diese Achse drehbarer, den Magneten als gemeinschaftlicher Anker und Gegenpol dienender Ring kreist.* Ein zweiter unmagnetisierbarer, drehbarer Ring deckt die Magnete und die Feldspalte der magnetischen Felder gegen das Arbeitsgut ab.

Kl. 7a. Nr. 237779 vom 28/4. 1910. [19/9. 1911].

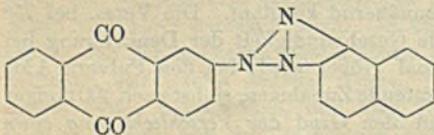
Johann Pieronczyk, Gleiwitz, *Verfahren zum Beseitigen der Poren von auszuwalzenden Zinkplatten.* Die gegossenen Zinkplatten werden durch angewärmte, trockene Walzen unter Druck geglättet.

Kl. 8k. Nr. 238361 vom 26/1. 1909. [22/9. 1911].

Walter Brückner, Charlottenburg, *Verfahren zum Abwaschbarmachen von Wäsche durch einen Überzug mit Nitrocellulose, gelöst in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln.* Als Lösungsmittel der Nitrocellulose wird eine Mischung von organischen SS., Chlorzink und Amylalkohol verwendet.

Kl. 8m. Nr. 238253 vom 6/10. 1910. [19/9. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf der ungebeizten pflanzlichen Faser.* Durch Oxydation der Azofarbstoffe, welche durch Kombination von β -Diazanthrachinon oder seiner Derivate mit β -Naphthylamin oder seinen Derivaten sich bilden, entstehen Pseudoazimidkörper der Anthrachinonreihe; der einfachste Vertreter, α, β -Naphthylen-



pseudoazimido- β -anthracinonyl, hat nebenst. Formel. Die Körper sind, wenn sie keine Sulfogruppen enthalten, in W. unl. und bei Anwesenheit nur einer Sulfogruppe im Farbstoffmolekül oder im Naphthalinkern l. Sie lassen sich auf der pflanzlichen Faser fixieren,

wenn man letztere mit den Reduktionsprodd. der Pseudoazimidoverbb. der Anthrachinonreihe behandelt und dann durch Oxydation den Farbstoff entwickelt. Diese Fähigkeit, sich nach Art der Küpenfarbstoffe auf Baumwolle färben zu lassen, kommt allen Körpern zu, welche in β -Stellung im Anthrachinonmolekül wenigstens einen Pseudoazimidring enthalten.

Kl. 12c. Nr. 238548 vom 12/10. 1909. [23/9. 1911].

Hans Osten, Staßfurt, *Verfahren zur Erzielung großer, reiner Krystalle anorganischer Salze.* Bei der Krystallisation von anorganischen Salzen, z. B. von Halogensalzen, wie Bromkalium, Bromammonium und Jodkalium, werden durch Zusatz von Schwefelwasserstoff oder von l. Sulfiden oder von Mischungen genannter

Körper Krystalle erhalten, welche in bezug auf Regelmäßigkeit und Festigkeit, Reinheit und Glanz die auf gewöhnlichem Wege erzielten Krystalle übertreffen.

Kl. 12f. Nr. 237736 vom 18/6. 1909. [22/9. 1911].

Wilhelm Günther, Kassel, *Gegen chemische Einflüsse widerstandsfähige Gefäße aus reinen Eisenoxyden*. Die Gefäße werden durch Gießen von geschmolzenem reinen *Eisenoxyden* hergestellt. Fremdkörper müssen möglichst ausgeschlossen werden, speziell Schwefel und Phosphor u. ihre Verb., dann alle fremden Metalle und besonders die Basen, sowohl die der Alkalien wie auch die der Erdalkalien. Die gegossen Gefäße u. Armaturen lassen sich maschinell leicht bearbeiten, und es ergeben sich dadurch ähnliche Bearbeitungsmethoden wie bei den Metallen.

Kl. 12h. Nr. 237676 vom 24/11. 1908. [16/9. 1911].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung wässriger Lösungen*. Der Elektrolyt erfährt zwischen Anode und Kathode eine Anreicherung durch festes Salz.

Kl. 12i. Nr. 238104 vom 6/10. 1908. [18/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236881 vom 22/9. 1908; C. 1911. II. 314.)

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Präparaten*. Es wird *Natriumsuperoxyd* statt mit Borax, eventuell unter Zusatz von Borsäure, hier lediglich mit *Borsäure* unter Zusatz von W. oder W. abgebenden Salzen, wie z. B. feuchtem Natrium-silicat, zum Schmelzen gebracht. Die Rk. läßt sich bei geeigneter Wahl der Mengenverhältnisse so leiten, daß der aktive Sauerstoff des Natriumsuperoxyds, bezw. Perborats bei der Vereinigung derselben mit Borsäure unter B. aktiven Sauerstoff enthaltender Prodd. gebunden erhalten bleibt.

Kl. 12i. Nr. 238338 vom 6/10. 1908. [21/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236881 vom 22/9. 1908; vgl. vorst. Ref.)

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Präparaten*. *Natriumperborat* läßt sich mit einer großen Anzahl von Salzen, wie z. B. kiesel-sauren, phosphorsauren, schwefelsauren, kohlen-sauren Salzen u. dgl., zusammen schmelzen, ohne daß ein nennenswerter Verlust an aktivem Sauerstoff dabei eintritt.

Kl. 12i. Nr. 238339 vom 13/9. 1910. [21/9. 1911].

Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig a. E., *Verfahren, um hochprozentige Wasserstoffsperoxydlösungen unter Benutzung von Alkohol haltbar zu machen*. Die Mischung enthält mindestens 10 Gewichtsprocente Alkohol. Man kann so 30%ig. *Wasserstoffsperoxyd* dauernd haltbar machen.

Kl. 12i. Nr. 238340 vom 22/5. 1910. [21/9. 1911].

Société générale des nitrures, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus Stickstoff, Kohle und Metalloxyden*. Insbesondere zur Herst. von *Aluminiumnitrid* erfolgt die elektrische Erhitzung in einem drehbaren Widerstandsofen derart, daß der Heizwiderstand von der Beschickung unabhängig ist.

Kl. 12i. Nr. 238369 vom 26/1. 1909. [23/9. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitraten aus Gemischen von Nitraten und Nitriten*. Man gelangt zu

reinen Nitraten ohne Verminderung an absorbiertem Stickstoff, wenn man die wss., gleichzeitig Nitrat und Nitrit enthaltenden Lsgg. der Einw. von nitrosen Gasen oder solche enthaltenden Gasgemischen aussetzt.

Kl. 12i. Nr. 238370 vom 3/7. 1909. [22/9. 1911].

O. Dieffenbach und **C. Uebel**, Darmstadt, *Verfahren zum Konzentrieren verdünnter Salpetersäure* durch Destillieren über wasserbindenden Substanzen, welche sich später durch Austreiben des aufgenommenen W. wieder in die ursprüngliche Form zurückführen lassen, dadurch gekennzeichnet, daß man als solche Substanzen die Pyro- oder Metasäuren des Phosphors oder Arsens oder auch saure Salze derselben verwendet. Für den Destillationsprozeß sowohl, als auch für die Regeneration der SS. eignen sich besonders aus Quarz hergestellte Gefäße. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verwendung von *Pyrophosphorsäure*; bei 110—115° destilliert eine etwa 99%ige *Salpetersäure* ab. Die entstehende Orthophosphorsäure geht später beim Erhitzen auf etwa 210° wieder in die Pyrosäure über.

Kl. 12i. Nr. 238371 vom 21/8. 1910. [23/9. 1911].

Kurt Albert und **Hubert Schulz**, Amöneburg b. Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Herstellung von Kontaktschwefelsäure*. Als Kontakt kommen die chemischen Verb. des Eisensuperoxyds mit den Oxyden der Erdalkalien zur Verwendung. Die Umsetzung von SO_2 zu SO_3 ist bei Ggw. dieser Kontakte bedeutend höher als bei dem schon lange als Kontakt verwendeten Eisenoxyd oder als bei Kiesabbränden, sowie bei den mechanischen Gemischen von Eisenoxyd mit den Oxyden der Erdalkalien. Bei Anwendung der Verb. $\text{FeO}_2 \cdot \text{SrO}$ werden bei 450° 94% der schwefeligen S. zu SO_3 umgesetzt.

Kl. 12k. Nr. 238137 vom 4/3. 1910. [19/9. 1911].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak oder Ammoniakverbindungen aus Stickstoffsauerstoffverbindungen und Wasserstoff oder Gemischen von Wasserstoff mit kohlenoxydhaltigen Gasen oder geeigneten Kohlenwasserstoffen*. Man erhält eine theoretische oder nahezu theoretische Ausbeute an *Ammoniak* aus den angewandten *Stickoxyden*, wenn man die Kontaktmetalle nicht in gleichsam konz. Form, wie z. B. als Platinschwamm, sondern in starker Verdünnung auf porösen Trägern z. B. als 1—5%ig. Platinasbest oder als 1—10%ig. kupfer- oder nickelhaltigen Asbest bei höheren Temp. anwendet.

Kl. 12i. Nr. 238255 vom 11/2. 1911. [22/9. 1911].

Gebr. Burgdorf, Altona, *Vorrichtung zum Lösen von Kalisalzen*. Sie besteht im wesentlichen in der Anordnung beliebig vieler, in einer Reihe angeordneter, durch eine einzige endlose Kette angetriebener Rührwerke an einem in den Lösebehälter eingehängten Gerüst. Die aufeinanderfolgenden Rührwerke haben immer verschiedenen Drehsinn, während das Gerüst mit den Rührwerken in dem Lösebehälter hin und her bewegt wird.

Kl. 12o. Nr. 237738 vom 8/8. 1909. [18/9. 1911].

(Die Priorität der italienischen Anmeldung vom 8/8. 1908 ist anerkannt.)

Vezio Vender, Mailand, *Verfahren zur Reinigung von Trinitrotoluol*. *Trinitrotoluol* ist in konz. Schwefelsäure in der Wärme (bei 80—100°) l. und kann aus der Lsg. durch Abkühlen und eventuell Verdünnen ohne merklichen Verlust abgeschieden werden. Dabei bleiben die Verunreinigungen wie Dinitrotoluol in der Schwefelsäure gelöst.

Kl. 12o. Nr. 237765 vom 9/12. 1909. [21/9. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern* aus Cellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodd. und Ameisensäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. bei Ggw. von Sulfurylchlorid, mit oder ohne Zusatz von Zinkchlorid, durchführt. Es bildet sich eine äußerst viscose Lsg. von Formylcellulose, aus der die Formylcellulose in geeigneter Weise zur Abscheidung gebracht werden kann. Sie soll zur Darst. von Films, Fäden usw. dienen. Bei niedrigerer Temp. und Anwendung von wenig Katalysierungsmittel erhält man höher formylierte Prodd. als bei höheren Temp. unter Anwendung von mehr Katalysierungsmittel.

Kl. 12o. Nr. 237766 vom 9/12. 1909. [22/9. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern*. Zur Herbeiführung der Rk. zwischen Cellulose und Ameisensäure wird Chlorsulfonsäure verwendet. Diese S. vereinigt die Wrkg. der Schwefelsäure und der Salzsäure miteinander. Die Rk. verläuft viel regelmäßiger als bei Verwendung von Schwefelsäure und Salzsäure allein, und die B. von färbenden Zersetzungsprodd. wird hierbei vollständig vermieden, so daß ein Prod. von vorzüglichen Eigenschaften in hochviscosem Lsg. mit guter Ausbeute erhalten wird. Es ist zweckmäßig, zu der Reaktionsmasse noch Zinkchlorid als Kondensationsmittel zuzufügen. Hierdurch ist es auch möglich, Ameisensäure von einem niedrigeren Prozentgehalt, wie z. B. die billigere S. des Handels zu verwenden.

Kl. 12o. Nr. 237773 vom 27/10. 1907. [18/9. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäurederivaten*. Läßt man symmetrisches Dichloräthylen auf die Salze der Dithiosalicylsäure, deren Homologen, Analogen oder von Derivaten dieser Verbb., sowie der aus den entsprechenden o-Diazobenoesäuren durch Behandlung mit Alkalipolysulfid erhältlichen geschwefelten Benzoessäurederivate oder der Rhodan- u. Xanthogenbenzoessäure einwirken, zweckmäßig in Ggw. von Lösungsmitteln, so tritt 1 Mol. Dichloräthylen mit 2 Mol. Thiosalicylsäureverb. in Rk., und es entstehen Acetylbisthiosalicylsäure (Bismethinthiosalicylsäuren) von der Formel $R \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{R}' \quad \text{R}' \text{O}_2 \cdot \text{C} \end{matrix} \text{R}$ (R = einfacher oder substituierter Benzol- oder Naphthalinrest und R' = Metall, Alkyl- oder Aryl). Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Acetylbisthiosalicylsäure, die aus der wss. Lsg. ihres Kaliumsalzes beim Ansäuern als weißer, voluminöser Nd. ausgefällt wird.

Kl. 12o. Nr. 238341 vom 18/3. 1908. [19/9. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure*. Es wird eine glatte B. von Mono- u. Dichlorhydrin erreicht, wenn man dem Glycerin geringe Mengen von Estern organischer oder anorganischer SS. zufügt.

Kl. 12p. Nr. 237713 vom 24/7. 1909. [18/9. 1911].

Walther Wolf & Co., G. m. b. H., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von phosphorreichen Eiseneiweißverbindungen*, darin bestehend, daß man Eiweißkörper tierischer oder pflanzlicher Herkunft in rohem oder gereinigtem Zustande oder deren Abbauprodd., wie Albumosen u. Peptone, lösliche Eisensalze u. freie Metaphosphorsäure (Alkali- u. Erdalkalimetaphosphate), oder die genannten Eiweißkörper, bezw. deren Abbauprodd. und metaphosphorsaures Eisen, oder Eisenalbuminate u. Metaphosphorsäure, oder l. Eisensalze und die Verbb. aus Eiweißkörpern u. Metaphosphor-

säure aufeinander einwirken läßt. Die Prodd. lösen sich in verd. Alkalien oder deren Carbonaten, indem sie mit diesen Basen l. Salze bilden; aus diesen Lsgg. fällt A. die Salze der Verbb. aus. Die mit Alkalien erhaltenen Lsgg. der *Phosphoreiseneiweißkörper* werden durch Salze der Erdalkalien gefällt, und zwar werden dann die wl. Erdalkalisalze niedergeschlagen; ebenso werden die Lsgg. der Alkalisalze durch Schwermetallsalze gefällt, wobei sich die Schwermetallverbb. abscheiden.

Kl. 12 p. Nr. 237756 vom 15/5. 1910. [12/9. 1911].

Frederick W. Frank, London, *Verfahren zur Herstellung alkaloidreicher Extrakte* aus zerkleinerten oder unzerkleinerten Rohstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß diese nach Sättigung mit W. oder Wasserdampf mit einem Lösungsmittel behandelt werden, das selbst in merklicher, aber begrenzter Menge sowohl in W. l. ist, als auch solches aufnehmen kann. Als solches wird *Paraldehyd* verwendet. In der Patentschrift ist die Extraktion angeführt von Cocablättern, Maticblättern, schwarzem Tee, Colafrüchten, Strychnossamen, entöltem Kakaopulver, Opiumpulver und von Rauchtak.

Kl. 12 p. Nr. 237771 vom 24/11. 1909. [14/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 222879 vom 25/5. 1909; früheres Zus.-Pat. 224348; vgl. C. 1910. II. 608.)

Fritz Ackermann, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Thiodiphenylamin und Derivaten desselben*. Die in Ggw. von Katalysatoren ausgeführte Schwefelung von Diphenylamin und seinen Derivaten läßt sich auch unter Anwendung von indifferenten Lösungsmitteln ausführen. Die Anwendung von Lösungsmitteln bietet den Vorteil, daß das Verf. technisch leichter ausführbar ist, u. daß man die entstehenden Prodd. unmittelbar in kristallisierter Form rein erhält. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Thiodiphenylamin* aus *Diphenylamin* und *Schwefel* in Ggw. von Jod und o-Dichlorbenzol.

Kl. 12 p. Nr. 238138 vom 3/3. 1911. [16/9. 1911].

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., *Verfahren zur Darstellung von Homologen und Derivaten des Indols*. Der Rk. der Arylhydrazone von Aldehyden oder Ketonen mit Kondensationsmitteln, wie Chlorzink, läßt sich ein ruhiger Verlauf geben, die Harzbildung fast ganz vermeiden, die Anwendung beliebig großer Mengen ermöglichen und die Ausbeute beträchtlich steigern, wenn man die Acylhydrazone in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Solventnaphtha, oder neutralen Teerölen löst u. die Einw. des Chlorzinks bei einer Temp. vornimmt, welche diejenige nicht wesentlich übersteigt, bei der überhaupt noch eine Rk. stattfindet. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Pr-2-Methylindol* aus Acetonphenylhydrazon (bei 150°), von *Pr-3-Methylindol* (Skatol) aus Propionaldehydphenylhydrazon (bei 200°) und von *Pr-2-Indolcarbonsäure* aus Phenylhydrazonbrenztraubensäureester (bei 130°).

Kl. 12 p. Nr. 238256 vom 5/5. 1910. [22/9. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1-p-Dimethylaminophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon*, darin bestehend, daß man 1-p-Aminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon, 1-p-Aminophenyl-3,4-dimethyl-5-halogen-pyrazol, 1-p-Aminophenyl-3,4-dimethyl-5-alkyloxy-pyrazol und 1-p-Aminophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon oder die Alkyl- und Säurederivate der erwähnten Pyrazolverbb. mit methylierenden Mitteln behandelt. — Das *1-p-Dimethylamino-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* kristallisiert aus W. mit 1 Mol. W.; es schm. wasserfrei bei 140°, ist in W. zll., in verd. S., A., Bzl. und Chlf. ll.; Eisenchlorid färbt

die wss. Lsg. rot. — Das als Ausgangsmaterial verwendete *1-p-Aminophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* kann man aus *1-p-Nitrophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure darstellen. Aus der entzintten u. eingedampften salzsauren Lsg. fällt beim Übersättigen mit Natronlauge das *1-p-Aminophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* als weißes Krystallmehl aus. Aus. h. W. krystallisiert die Base in farblosen Krystallen mit 2 Mol. W.; wasserfrei schm. sie bei 225—227°. — *1-p-Aminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* erhält man aus dem durch Kondensation von Methylacetessigester mit p-Nitrophenylhydrazin gewonnenen *1-p-Nitrophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Das *1-p-Aminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* bildet ein weißes Krystallmehl, F. 232°. In W., A. und Ä. ist es wl.; ll. in verd. SS. und Alkalien. — *1-p-Aminophenyl-3,4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazol*, F. 95—97°, entsteht durch Verseifung aus der Acetylverb. Das *1-p-Aminophenyl-3,4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazol* ist ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in Lg., unl. in W. Von verd. S. wird es leicht aufgenommen; in Alkali ist es unl. — *1-p-Acetylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* und *1-p-Acetylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazol* entstehen nebeneinander durch Kondensation von p-Acetylaminophenylhydrazin mit Methylacetessigester in saurer Lsg. Das *1-p-Acetylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* fällt dabei unmittelbar aus, während das *1-p-Acetylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazol* gel. bleibt. Dieses kann nach dem Übersättigen des Filtrats mit Alkali durch Ausschütteln mit Chlf. erhalten werden. Das *1-p-Acetylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* ist ein krystallinisches, in W. kaum l. Pulver; es schm. bei 272—273° u. löst sich leicht in verd. Natronlauge. Das *1-p-Acetylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazol* schm. bei 130°; es ist alkaliunl., ll. in A., Bzl. und Chlf. *1-p-Acetylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-acetoxypyrazol* wird gebildet bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf *1-p-Aminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* oder auf *1-p-Acetylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon*. Farblose Krystalle, F. 167—168°, ll. in A. und Chlf., schwerer in Bzl. — *1-p-Methylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* erhält man durch Verseifen aus der Acetylverb. Es krystallisiert aus h. W. in Blättchen oder Nadelchen mit 1 Mol. Krystallwasser und schm. (wasserhaltig) bei 108—110° unter Aufschäumen. In verd. Natronlauge ist es ll. — *1-p-Dimethylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* wird dargestellt durch Kondensation von Methylacetessigester mit p-Dimethylaminophenylhydrazinsulfosäure; es schm. unscharf bei 199—200° und ist ll. in S. und Alkali, ferner in Chlf. und in A. Beim Stehen am Licht färbt es sich rötlich. — *1-p-Acetylmethylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* und *1-p-Acetylmethylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazol* entstehen nebeneinander bei der Kondensation von p-Acetylmethylaminophenylhydrazin, dargestellt aus p-Aminomethylacetanilid, mit Methylacetessigester in saurer Lsg.. Sie werden ebenso getrennt, wie die nicht methylierten Verbb. *1-p-Acetylmethylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* krystallisiert aus h. W. in derben Krystallen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Wasserhaltig schm. es gegen 80°, wasserfrei bei 162°. In verd. Natronlauge ist es ll. — *1-p-Methylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazol* wird erhalten durch Verseifen aus dem *1-p-Acetylmethylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazol*. Es bildet ein Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. In Alkali ist es unl., l. in verd. S. Mit salpetriger S. gibt es ein gut krystallisierendes Nitrosamin, F. 75°. — *1-p-Acetylmethylaminophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* gewinnt man aus *1-p-Acetylmethylaminophenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon* durch Methylieren. Es schm. bei 139—140° und ist in W., A., Chlf. und Bzl. ll., kaum l. in Ä. und Lg. — *1-p-Methylaminophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* entsteht aus dem *1-p-Acetylmethylaminophenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* durch Verseifen. Es schm. bei 168°, ist ll. in W., A. und Chlf., fast unl. in Ä. und Lg.

Kl. 12q. Nr. 237781 vom 26/9. 1909. [18/9. 1911].

Gedeon Richter, Budapest, *Verfahren zur Darstellung des Mono- und Dinatriumsalzes der Monogujacolphosphorsäure* aus Guajacol mit Hilfe von Phosphoroxchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man das rohe Reaktionsprod. unmittelbar mit W. versetzt u. die erhaltene Lsg. von Guajacolphosphorsäure u. Salzsäure mit Natriumcarbonat nur so weit neutralisiert, daß sich das saure Natriumsalz der Guajacolphosphorsäure bildet, welches (in der gleichzeitig gebildeten Natriumchloridlag. nahezu unl.) sich in krystallinischer Form abscheidet, durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt und alsdann gegebenenfalls durch Neutralisieren mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in das Dinatriumsalz übergeführt wird.

Kl. 12q. Nr. 238105 vom 25/12. 1908. [18/9. 1911].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von Carboxyalkylsalicylosalicylsäuren*. Es wurde gefunden, daß *Carboxyalkylsalicylosalicylsäuren* entstehen, wenn man unter Ausschluß von Pyridin und analog wirkenden tertiären Basen auf die Salze der *Salicylsäure* Chloralkylcarbonate entweder ohne Lösungsmittel oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton, Methyläthylketon oder W., oder einer Mischung von Diäthylketon, Methylalkohol und W., aber in Abwesenheit von absol. Alkoholen zunächst in der Kälte zur Einw. bringt u. alsdann das Reaktionsgemisch längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. stehen läßt. — *Carboxyäthylsalicylosalicylsäure*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2H \end{matrix}$, krystallisiert aus Bzl. in Nadelchen, F. 119°.

Kl. 12q. Nr. 238106 vom 15/3. 1910. [13/9. 1911].

Fritz Ullmann, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von halogenierten Phenylaminoanthrachinoncarbonsäuren*. Das Verf. besteht darin, daß man *1-Chloranthrachinon* mit halogenierten Anthranilsäuren bei Ggw. von Katalysatoren in Rk. bringt. Aus *Bromanthranilsäure*, $NH_2 : CO_2H : Br = 1 : 2 : 4$, entsteht eine *Bromphenylaminoanthrachinoncarbonsäure*, ein violettees Pulver, schm. über 300°; Lsg. in Pyridin violett; in A. u. Bzl. unl. — Die Prodd. sollen zur Darst. von Farbstoffen und von Zwischenprodd. für deren Herst. Verwendung finden.

Kl. 12r. Nr. 238013 vom 6/11. 1910. [13/9. 1911].

Albert Lemmer, Berlin, *Verfahren zur Erhitzung von nicht entwässertem Teer und dergleichen*. Der Teer wird bei der erforderlichen Temp. durch eine Rohrschlange großer Windungszahl mittels einer Druckpumpe unter sehr hohem Druck (bis zu 25 Atmosphären) mit großer Geschwindigkeit hindurchgetrieben, zur Vermeidung der B. von Gasblasen und Ansetzen dieser und der im Teer enthaltenen Koksteilchen an die Rohrwandung.

Kl. 18c. Nr. 238267 vom 5/5. 1909. [19/9. 1911].

Georg Mars, Düsseldorf, *Verfahren zum Härten von Eisen und Stahl im Einsatz, wobei kohlend wirkende Schmelzbäder in feuerfesten Tiegeln mit Carbonaten als Schmelzflüssen und Beheizung mittels Wechselstroms unter Verwendung von Kohlenelektroden als Härtemittel benutzt werden*. Die Elektroden bestehen aus Kohle mit einem Zusatz von Kalkstickstoff.

Kl. 21r. Nr. 238380 vom 6/9. 1910. [22/9. 1911].

Ernst Ruhstrat, Göttingen, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden*. In einem Widerstandsofen wird ein verhältnismäßig dicker, aus Uran-, Thor- oder

Zirkonverbb. oder auch aus Metallstaub bestehender Faden, der das Ausgangsmaterial für Glühfäden bildet, durch Dämpfe von z. B. Kalium- oder Natriummetall reduziert u. darauf durch Hindurchschicken des elektrischen Stromes hoch erhitzt und gesintert. Hierbei kann gleichzeitig, wenn an Stelle des zu verdampfenden Metalls eine metallothermische Mischung benutzt wird, ein Metall gewonnen werden, das als Ausgangsmaterial für die Herst. von Metallfäden verwendet werden kann.

Kl. 22a. Nr. 237742 vom 23/4. 1908. [19/9. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen. Man erhält rote bis blaue Farbstoffe, wenn man in o-Stellung zur Aminogruppe durch negative, z. B. Nitro- oder Sulfogruppen substituierte Aminoverbb. der Benzolreihe, wie o-Nitranilin-p-sulfosäure oder o-Sulfanilsäure, auf weiter diazotierbare Amine der Benzolreihe einwirken läßt und nach erfolgter Weiterdiazotierung mit 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, ihren Alkyl- oder Arylsubstitutionsprodd. oder ihren in o-Stellung zur Aminogruppe substituierten Abkömmlingen, z. B. der 2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure, den Thiazolderivaten der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure, den Imidazolderivaten der Patentschrift 172319 (C. 1906. II. 644) kuppelt. Zur Darst. dieser Aminoazoverbb. bedient man sich bei schwerer kuppelnden Verbb. zweckmäßig des in der Patentschrift 131860 (C. 1902. II. 83) beschriebenen Verf.

Kl. 22a. Nr. 238452 vom 19/8. 1909. [21/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235949 vom 16/5. 1909; C. 1911. II. 244.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle. Die Tetrazoverb. des m-Dichlorbenzidins wird statt mit 2 Mol. eines 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolons hier mit 1 Mol. eines 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolons u. 1 Mol. einer o-Oxycarbonsäure der Benzolreihe kombiniert.

Kl. 22a. Nr. 238549 vom 23/5. 1909. [23/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235948 vom 16/5. 1909; C. 1911. II. 243.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle. In den Farbstoffen des Hauptpatents kann man 1 Mol. Pyrazolonderivat durch 1 Mol. einer o-Oxycarbonsäure der Benzolreihe ersetzen und so gleichfalls zu gelben walkechten Wollfarbstoffen gelangen.

Kl. 22b. Nr. 238158 vom 12/7. 1910. [18/9. 1911].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Behandelt man o-Halogenbenzoyl-2-aminoanthrachinon oder dessen Derivate mit alkalisch wirkenden Substanzen, wie z. B. Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, zweckmäßig in einem indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie Nitrobenzol, Naphthalin, und zweckmäßig unter Zusatz eines Katalysators, wie Kupfer, Kupferoxyd, Kupferchlorür, Kupferchlorid, so gelangt man zu Kondensationsprodd., welche die Eigenschaft besitzen, Baumwolle und Wolle aus der Hydrosulfküpe in sehr echten Tönen anzufärben. Das durch Kochen von 2-Aminoanthrachinon in Nitrobenzollsg. mit o-Chlorbenzoylchlorid dargestellte o-Chlorbenzoyl-2-aminoanthrachinon liefert einen Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure grünblau l. Baumwolle wird aus der alkalischen Hydrosulfküpe in rotorangen Tönen von großer Echtheit angefärbt.

Kl. 22g. Nr. 238382 vom 25/8. 1910. [22/9. 1911].

Mero Rubini, München, *Flüssigkeit zur Entfernung allen Lackes oder Firnisses von Ölgemälden*. Sie besteht im wesentlichen aus lacklösenden, die Farbe nicht angreifenden und Öl zuführenden Stoffen und enthält Weingeist, Nelkenöl, Äther, Paraffinöl, Terpentinöl und eine Lsg. von Chlornatrium in destilliertem W.

Kl. 22i. Nr. 237752 vom 2/7. 1909. [22/9. 1911].

Carl Sadlon, Nagyszombat, Ung., *Verfahren zur Herstellung von Leim aus Abfällen von chromgarem Leder*. Es läßt sich Leim von guter Qualität auch ohne vorhergehende Entgerbung der als Ausgangsmaterial dienenden Abfälle von chromgarem Leder erzielen und das Versieden des Leimgutes kann wegfallen, wenn man die Abfälle mit so großen Mengen von Ätzalkali zusammenbringt, daß die Hautfaser von vornherein in ihrer Struktur zerstört, d. h. in eine formlose teigige M. verwandelt wird.

Kl. 29b. Nr. 237816 vom 23/3. 1910. [19/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236537 vom 1/8. 1908; C. 1911. II. 326.)

Rheinische Kunstseide-Fabrik, A.-G., Aachen, *Verfahren zur Herstellung von verspinnbaren Kupferoxydammoniakcelluloselösungen mittels Kupfersulz, Ammoniak und fixen Alkalis*. An Stelle der freien organischen SS. werden deren Alkalisalze zusetzt.

Kl. 30h. Nr. 233162 vom 25/3. 1908. [20/9. 1911].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Immunstoffen*. Die Blutzellen enthalten die Immunstoffe für jede Blutimmunität hinterlassende Krankheit, die der betreffende Organismus überstanden hat. Um die Immunstoffe hieraus in einer konz., leicht verwendbaren Form zu erhalten, ist es erforderlich, die Blutzellen in einen Zustand überzuführen, der sie zur Abgabe der Immunstoffe befähigt. Bei den Blutzellen, roten Blutkörperchen, geschieht die Aufschließung vorwiegend durch vorsichtige Hämolyse mit oder ohne Beihilfe physiologischer, chemischer oder mechanischer Wrkg.

Kl. 30h. Nr. 238279 vom 29/7. 1910. [20/9. 1911].

O. Witt, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von durchscheinendem Campher in beliebigen Formstücken (Blöcken, Tabletten, Stangen)*. Der Campher wird im luftverdünnten Raum zusammengepreßt. Hierbei wird die das trübe Aussehen verursachende Luft abgesaugt.

Kl. 30h. Nr. 238388 vom 25/12. 1910. [23/9. 1911].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schutz- und Heilmitteln gegen Infektionskrankheiten*, dadurch gekennzeichnet, daß man Virusarten oder Bakterien mit Ausnahme von Tuberkelbacillen zweckmäßig unter Schütteln mit Seifenlsgg. ohne nachträgliches Erwärmen der Reaktionsmasse behandelt. Das nachträgliche Erhitzen kann bekanntlich bei Anwendung von Tuberkelbacillen nicht umgangen werden.

Kl. 30h. Nr. 238389 vom 3/2. 1911. [23/9. 1911].

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von Desinfektionsmitteln*. Die Methylviolett-, Auramin- oder Vesuvinsbasen werden mit Borsäure zusammen in Alkohol oder Phenol oder einem Gemisch beider, gegebenenfalls unter Zusatz von W., aufgelöst.

Kl. 32a. Nr. 237817 vom 24/3. 1910. [9/9. 1911].

Siebert & Kühn, Cassel, *Verfahren zum Zusammenschmelzen von durchsichtigen und undurchsichtigen Quarzglaskörpern*. An der Verbindungsstelle wird ein Teil des undurchsichtigen Quarzglases in durchsichtiges verwandelt, zum Zweck, eine scharfe Trennungslinie zwischen durchsichtigem und undurchsichtigem Quarzglas zu vermeiden u. die Verbindung fester zu gestalten. Es wird z. B. an der Verbindungsstelle das undurchsichtige Quarzglas bis zum Platzen der Luftbläschen erhitzt. Man kann so bei der Herst. von Thermometern u. dgl. an durchsichtigem Quarzglas sparen.

Kl. 32a. Nr. 238164 vom 28/1. 1910. [18/9. 1911].

Elektrische Schmelzöfen-Gesellschaft m. b. H., Beuel b. Bonn, *Verfahren zur Läuterung geschmolzener Quarzmasse*. Die Quarzmasse wird in einem Ofen, dessen Wände durch elektrische Widerstandserhitzung beheizt werden, während der Erhitzung durch die Drehung des Ofens in Bewegung gesetzt.

Kl. 38h. Nr. 238347 vom 6/3. 1908. [21/9. 1911].

Justin Chateau und Jules Merklen, Paris, *Verfahren zum Imprägnieren von Holz*. Die Einführung des Tränkungsmediums erfolgt unter Druck mit Hilfe von Wasserdampf und Druckluft.

Kl. 39h. Nr. 238348 vom 26/1. 1909. [19/9. 1911].

Arthur Eichengrün, Berlin, *Verfahren zur Herstellung celluloideartiger Massen*, darin bestehend, daß man geeignete Acetylcellulosen mit Gemischen solcher Fll., welche einzeln keine Lösungsmittel für die betreffende *Acetylcellulose* sind, in Ggw. von Campher oder Campherersatzmitteln behandelt, bezw. letztere den Acetylcelluloselsgg. zusetzt u. die so erhaltenen gelatinösen Massen, gegebenenfalls nach vorheriger Weiterbearbeitung, austrocknen läßt.

Kl. 40a. Nr. 238119 vom 24/1. 1907. [18/9. 1911].

Jacob Shotwell Robeson, Comden, N. Y., V. St. A., *Verfahren zum Brikettieren geschwefelter Erze mit Sulfittlauge*. Pyritstaub oder andere geschwefelte Erze werden mit der nach bekannter Neutralisation mittels Kalkes im Vakuum oder bei niedriger Temp. unter Vermeidung einer Zers. eingedickten Lauge behandelt.

Kl. 40a. Nr. 238292 vom 21/10. 1909. [19/9. 1911].

Gilbert Dantin, Lyon, *Verfahren zur Verarbeitung zinkarmer Mineralien, insbesondere von Galmei*, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zinksulfatlsg., die unter Einw. schwefeliger S. und Luft auf das zerkleinerte Ausgangsmaterial erhalten ist, zur Trockene gedampft, und deren Rückstand mit magerer Kohle und Bariumcarbonat gemischt und einem Destillationsprozeß unterworfen wird.

Kl. 42i. Nr. 238394 vom 27/10. 1910. [23/9. 1911].

Heinrich Jaeger, Coblenz a/Rh., *Thermometer, bei dem die Temperatur aus dem Schmelzpunkt eines in einem Behälter eingeschlossenen Körpers bestimmt wird*. Als Behälter wird ein Gefäß benutzt, welches den bekannten Sanduhren nachgebildet ist, also aus zwei kugeligen oder ovalen Hohlräumen besteht, die durch einen engen Kanal miteinander verbunden sind.

Kl. 42i. Nr. 238395 vom 5/5. 1910. [22/9. 1911].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 11/5. 1909 ist anerkannt.)

Arthur H. Walrath, Davenport, V. St. A., *Calorimeterbombe*. Das zur Ver-

brennung des Heizstoffes bestimmte zylindrische Gefäß ist von einem zylindrischen, konzentrischen Mantel umgeben, dessen oberer Rand mit dem oberen Rand des Verbrennungsgefäßes derart verbunden ist, daß sich zwischen dem letzteren u. dem Mantel ein Luftraum befindet, der an seinem oberen u. unteren Teile von durchlochtem Kappen bedeckt ist, durch welche der Zutritt des Kühlwassers erfolgt. Hierdurch wird eine vollkommener Verbrennung des zu untersuchenden Heizmaterials herbeigeführt.

Kl. 42i. Nr. 238396 vom 7/7. 1909. [23/9. 1911].

Paul Christlein, Charlottenburg, *Thermomanometer zur eindeutigen Bestimmung von Druck und Temperatur eines Mediums an ein und derselben Stelle*. Es ist das verschiebliche und drehbare Anschlußrohr des Druckmessers selbst als Wärmemesser oder umgekehrt der Wärmemesser als verschieblicher u. drehbarer Druckmesseranschluß ausgebildet.

Kl. 42i. Nr. 238397 vom 24/12. 1910. [22/9. 1911].

Ados G. m. b. H., Aachen, *Kontrollvorrichtung für gasanalytische Apparate*. Die Vorrichtung ermöglicht bei Gasabsorptionsapp. (mit Durchperlung) eine Ablesung der absorbierten Gasmenge im Meßgefäße bei fortlaufend arbeitenden Gasuntersuchungsapp. eine Kontrolle der Aufzeichnung der Registriervorrichtung. Dies geschieht dadurch, daß das Gasaustrittsrohr für das Absorptionsgefäß durch einen Hahn oder hydraulisch mit dem Meßgefäß in Verbindung gebracht werden kann, so daß das nicht absorbierte Gas zwecks Messung in das Meßgefäß zurücktreten kann.

Kl. 48a. Nr. 238406 vom 9/8. 1910. [22/9. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236244 vom 15/1. 1910; C. 1911. II. 248.)

Aktiengesellschaft Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, Schöneberg-Berlin, *Verfahren zum Galvanisieren von Aluminium und seinen Legierungen mit vorwiegendem Aluminiumgehalt*. Dem zur Vorbereitung dienenden erhitzten Bade von verd. SS. der Halogengruppe werden an Stelle eines Reduktionsmittels II., gegenüber dem Aluminium indifferente Salze, beispielsweise Chloride, Nitrate, Sulfate der Leichtmetalle, zugesetzt.

Kl. 48a. Nr. 238408 vom 12/7. 1910. [21/9. 1911].

Albert Weickmann, München, *Verfahren zum Inoxydieren guß- oder schmiedeiserner Gegenstände in einem einheitlichen, ununterbrochenen Prozeß unter Verwendung von Wasserdampf und reduzierenden Gasen*. Zunächst wird der Ofen auf die entsprechende Temp. von 900—1100° gebracht. Sodann werden die zu oxydierenden Gegenstände in den auf die erforderliche Temp. gebrachten, bereits mit reduzierenden Generator- oder sonstigen reduzierenden Gasen gefüllten Ofen gebracht. Nun wird der Ofen verschlossen und durch denselben ein gleichmäßiger reichlicher, reduzierender Gasstrom geleitet, dem in entsprechender Menge (etwa 15 bis 20%) Wasserdampf beigemengt sein kann.

Kl. 78r. Nr. 238127 vom 19/7. 1908. [15/9. 1911].

Kunheim & Co., Berlin, *Verfahren, den Metallen der Edelerden pyrophore Eigenschaften zu verleihen*. Es werden die Metalle in zerkleinertem Zustande für sich oder mit geeigneten Zusätzen, die infolge ihrer Härte beim Reiben Wärme erzeugen oder mit den abgetrennten Metallteilchen chemisch reagieren, durch hohen Druck verdichtet.

Kl. 78r. Nr. 238128 vom 26/1. 1909. [14/9. 1911].

Kunheim & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung luftbeständiger hochpyrophorer Metallmassen*. Die Hydrüre der Edelerden nehmen eine ganz erheblich luftbeständigere Form an, ohne dabei ihre guten Eigenschaften für Hervorrufung von Zündungen einzubüßen, wenn man sie mit anderen Metallen, bezw. deren Hydrüren kombiniert. Besonders geeignet hat sich die Einführung von Magnesium, Calcium und Aluminium erwiesen. Man kann bei der Herst. solcher kombinierter, Wasserstoff enthaltenden Massen auch von den Legierungen der Edelerdmetalle, insbesondere mit Magnesium, Calcium und Aluminium, ausgehen. In diesem Falle werden die Legierungen bei erhöhter Temperatur der Einw. von Wasserstoff ausgesetzt, bis sie die gewünschte Pyrophorität u. Luftbeständigkeit besitzen.

Kl. 78r. Nr. 238440 vom 21/12. 1910. [23/9. 1911].

Max Dittrich, Heidelberg, *Verfahren zur Entfernung leicht zersetzlicher Teile aus funkengebenden Zündmassen*. Durch Behandlung mit W. oder Wasserdampf werden die leichter zersetzlichen Teile zum Zerfall gebracht.

Kl. 80b. Nr. 238330 vom 26/5. 1910. [22/9. 1911].

Adolf Karger, Aloisthal, Mähren, *Verfahren zur Beförderung der Hydratisierung von aus Zement und Füllstoffen durch Pressen herzustellenden Pflastersteinen u. dgl.* Das angenetzte und in eine Preßform gefüllte Gemenge wird unter einem Drucke von mindestens 1000 kg pro qcm der gedrückten Massefläche gepreßt.

Kl. 85a. Nr. 238443 vom 10/6. 1910. [23/9. 1911].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 11/6. 1909 ist anerkannt.)

Victor Henry, André Helbronner, Paris, und **Max von Recklinghausen**, Bas Meudon, Frankr., *Verfahren zum Sterilisieren von Flüssigkeiten mit ultravioletten Strahlen*. Es wird die Fl., während sie den Strahlen nur einer Lampe ausgesetzt ist, durch Krümmung oder zickzackförmige Gestaltung des Flüssigkeitsweges, z. B. durch Leitplatten, gezwungen, ihre Strömungsrichtung zu ändern, zum Zweck, die Fl. durcheinander zu bewegen und dadurch die Teilchen fester M. in der Fl. von allen Seiten der Wrkg. der Strahlen auszusetzen.

Bibliographie.

- Abegg, R., Anerbach, F., und Luther, R.**, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. Halle (Abh. Buns.-Ges. ang. physik. Chemie) 1911. gr. 8. 222 SS. Mark 8,40.
- Blas, C.**, *Traité de Chimie Analytique*. Tome III: Analyse quantitative. 5. édition. Louvain 1911. 8. XIX et 497 pg. av. 222 figures. Mark 18.
- Tome I (Analyse par la voie sèche). 3. édition. 1905. 218 pg. av. fig. Mark 6. — Tome II (Analyse par la voie humide). 4. éd. 1907. 286 pg. av. fig. Mark 8,50.
- Bujard, A., und Baier, E.**, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker zum Gebrauch im Laboratorium. 3., umgearbeitete Auflage. Berlin 1911. 8. XVIII und 730 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 12.
- Czapek, F.**, Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen. Jena 1911. 8. IV u. 86 SS. mit 3 Figuren. Mark 2,60.

- Gruner, P.**, Kurzes Lehrbuch der Radioaktivität. 2., umgearbeitete Auflage von „Die radioaktiven Substanzen und die Theorie des Atomzerfalls“. Bern 1911. gr. 8. 122 SS. mit 20 Figuren. Mark 2,50.
- Handbuch der Mineralchemie.** Bearbeitet von G. D'ACHIARDI, M. BAUER, A. LACROIX, J. H. L. VOGT u. a., herausgegeben von C. Dölter. (4 Bände von je 50—60 Bogen.) Bd. I. Abteilung I: Allgemeine Einleitung; Kohlenstoff; Carbonate I. Dresden 1911. gr. 8. SS. 1—160 mit Figuren. Subskriptionspreis Mark 6,50.
- Ipatjew, W.**, Kursus der organischen Chemie. 3. Auflage. (Russisch.) St. Petersburg 1911. 8. 373 SS. mit Figuren. Mark 6,50.
- Jacobs et Geets, V.**, Le Radium. Partie I: Aperçus généraux et critiques. Bruxelles 1910. 8. 113 pg. av. figures. Mark 3,50.
- Jemangulow, M. G.**, Die Technologie der Metalle. Teil I: Legierungen. (Russisch.) St. Petersburg 1911. 8. 321 SS. mit 1 Tafel u. Figuren.
- Kolkwitz, R., Schmidtman, A., Thumm, K.**, u. a., Wasser u. Abwasser. Hygiene der Wasserversorgung und Abwasserbereitung. (Aus: Handbuch der Hygiene, herausgegeben von RUBNER, v. GRUBER und FICKER.) Leipzig 1911. gr. 8. X u. 410 SS. mit 3 colorierten Tafeln u. 111 Figuren. Mark 15.
- Kraus, E. H.**, Descriptive Mineralogy, with especial reference to the Occurrences and Uses of Minerals. With tables. Ann Arbor 1910. 8. 334 pg.
- Lach, B.**, Die Ceresinfabrikation. Halle 1911. gr. 8. 217 SS. mit 49 Figuren. Mark 9,60.
- Lunge, G., und Berl, E.**, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 6., umgearbeitete und vermehrte Auflage. (4 Bände.) Bd. III. Berlin 1911. gr. 8. 1044 und (Tabellen) XXIV SS. mit 150 Figuren. Mark 22.
Band I u. II. 1910. 764 u. 893 SS. mit 301 Figuren. Mark 38.
- Marcusson, J.**, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle u. Fette. Halle 1911. gr. 8. 159 SS. mit 21 Figuren. Mark 6,60.
- Mossler, G.**, Die Prüfungsmethoden der Pharmacopoea Austriaca, editio 8. 2. Auflage. Wien 1911. gr. 8. Leinenband. Mark 12.
- Müller, M.**, Literatur der Sulfitablage. Berlin 1911. gr. 8. 117 SS. Leinenband. Mark 6.
- Russell, E. J.**, Lessons on Soil. London 1911. 12. w. 58 illustr. bd. Mark 1,80.
- Schelenz, H.**, Zur Geschichte der pharmazentisch-chemischen Destilliergeräte. Berlin 1911. 8. 169 SS. Mark 3.
- Schütz, E.**, Die Darstellung von Bisulfiten u. Sulfiten. Halle 1911. gr. 8. 67 SS. mit 22 Figuren. Mark 2,60.
- Soncini, E.**, L'Industria chimica et i Fermenti selezionati. Note pratiche. Lodi 1911. 8. 127 pg. Mark 4,50.
- Steinach, H., und Buchner, G.**, Die galvanischen Metallniederschläge und deren Ausführung. 3., neubearbeitete Auflage von G. Buchner und A. Wogrinz. Berlin 1911. gr. 8. mit 88 Figuren. Mark 4,50.
- Walter, E.**, Die Geschmacksstoffe. Arbeitsmethoden u. Produkte der Destillationsbranche. Frankfurt a. O. 1911. gr. 8. 112 SS. mit Figuren. Mark 5.
- Wolf-Czapek, K. W.**, Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik. Herausgegeben unter Mitwirkung von H. BECKER, G. KLEMM, G. FRITSCHE, B. WANDOLLECK u. a. (4 Teile.) Teil II u. III: Die Photographie im Dienste der organischen Naturwissenschaften und der Technik. Berlin 1911. gr. 8. 119 u. 95 SS. mit 83 Tafeln. Jeder Teil Mark 3.