

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band I.

Nr. 24.

14. Juni.

## Apparate.

**Martin Knudsen**, *Erwiderung an Herrn M. von Smoluchowski: Zur Theorie des absoluten Manometers* (S. 605). Der Vf. wendet sich gegen einige kritische Bemerkungen v. SMOLUCHOWSKIS u. hält die von ihm früher aufgestellten Gleichungen aufrecht. (Ann. d. Physik [4] 34. 823—24. 7/4. [27/2.]) SACKUR.

**A. Kühn**, *Korrekturteilung für verschiedene Eintauchtiefen von Quecksilberthermometern*. Im Original sind Thermometerskalen abgebildet, die durch eine zweite Teilung den Unterschied für eine andere Eintauchtiefe zeigen. Da die Differenzen recht beträchtlich sind, ist es von Vorteil, wenn bei schnell vorzunehmenden Temperaturmessungen an chemischen oder Fabrikthermometern eine Korrekturteilung angebracht ist, die für beliebige Eintauchtiefen hergestellt werden kann. Thermometer mit Korrekturteilung werden von SIEBERT & KÜHN, Kassel, geliefert. (Chem.-Ztg. 35. 373. 6/4.) ALEFELD.

**Gustav Goetze**, *Eine neue Einrichtung zur genauen Ablesung an Büretten*. Da die Teilstriche der Skala nur auf einem geringen Umfang des Bürettenrohres angebracht sind, empfiehlt Vf. zur Vermeidung der Parallaxe ein Stückchen Glasrohr, das eine um den ganzen Umfang gehende Marke hat, über die Bürette zu schieben. Die Röhre soll genau passen, jedoch längs des Bürettenrohres leicht gleiten. Zur Ablesung stellt man die Marke gegen tiefsten Punkt des Meniscus und liest sicher ab. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 373. 3/4.) ALEFELD.

**von Heygendorff**, *Maßkolben mit Temperaturmarken*. Der Maßkolben trägt am Hals mehrere Marken, die den Stand der bestimmten Menge W. bei den Temp. zwischen 9 und 25° angeben. Der App., der in den Größen 500, 1000 und 2200 ccm von FRITZ KÖHLER, Leipzig, zu beziehen ist, bietet bei calorimetrischen Unterss. den Vorteil, daß man schnell in das Calorimetergefäß genau das gleiche Gewicht W. einführen kann. (Chem.-Ztg. 35. 382. 8/4.) ALEFELD.

**A. Bolland**, *Über einen neuen Scheidetrichter*. Der App. ermöglicht das Erneuern der oberen Flüssigkeitsschicht aus jeder Höhe des Scheidetrichters, ohne vorher die untere Schicht entfernen zu müssen, durch ein seitlich angebrachtes, verschiebbares Heberrohr. Der im Original abgebildete App. ist durch FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 35. 373. 6/4.) ALEFELD.

**C. H. Borrmann**, *Der Kolonnenapparat von Kubierschky*. Vf. erläutert an Beispielen die Wirkungsweise und Anwendbarkeit des früher (Chem.-Ztg. 33. 426; C. 1909. I. 1730) beschriebenen App. (Chem.-Ztg. 35. 345—46. 1/4. 355—56. 4/4. Essen-W.) ALEFELD.

**G. E. Boltz**, *Eine Waschflasche für kontinuierlichen Heißwasserzufluß*. Die in Fig. 63 abgebildete, 5 l haltende Heizflasche steht durch das Rohr B mit dem auf XV. 1.

gleicher Höhe stehenden Vorratsgefäß in Verb. Durch *A* wird das h. W. entnommen, wodurch W. aus dem Vorratsgefäß nachgesaugt wird. Damit bei der nun durch das einströmende k. W. entstehenden Abkühlung und Luftverdünnung ein bestimmtes Niveau nicht überschritten wird, befindet sich noch ein Schwimmer *D* in der Flasche, dessen oberes Ende beim Steigen den Stopfen *C* aus dem verengten Teil des Rohres hebt und damit die Luftverdünnung aufhebt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 514—15. April. Wooster. Ohio. Agricult. Exper. Station.)

PINNER.

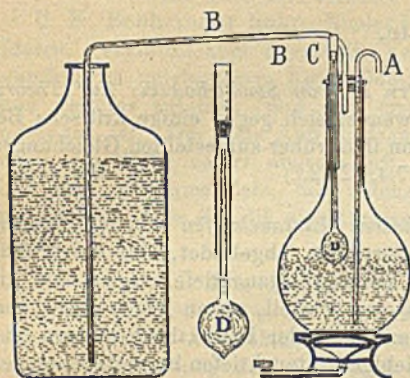


Fig. 63.

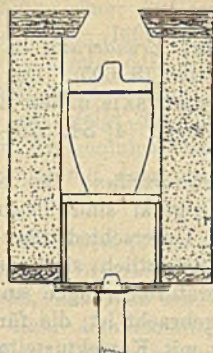


Fig. 64.



Fig. 65.

**Norman Roberts und F. Alex. Mc Dermott, Ein Tiegelofen.** Der in Fig. 64 abgebildete Ofen hat vor den gewöhnlich benutzten den Vorteil, daß seine isolierende Wand nicht aus Ton oder dergleichen besteht und daher nicht dem Zerschlagen ausgesetzt ist. Man benutzt zur Herst. des Ofens eine zylindrische Blechkanne als äußere, eine dünnere Kanne ohne Boden oder ein zylindrisches Eisenblech als innere Wandung. Dazwischen kommt als Isoliermaterial gesiebte Steinkohlensche. Als Unterlage für den Tiegel dient ein Tondreieck, dessen Draht an den Ecken mit Asbest bewickelt ist. Der Ofen ist mit einer dreifachen Schicht von Asbestpappe mit Eisenblech dazwischen bedeckt. Als Heizquelle dient TECLUBrenner oder Gebläse.

Braucht man Temp. dicht unter oder über dem F. des Eisens, so wird die innere Ausfütterung und die Tiegelunterlage durch die in Fig. 65 abgebildete Vorrichtung ersetzt. Sie besteht aus zwei Graphittiegeln, die mit dem durchbohrten Boden aufeinander gesetzt sind. Der Tiegel wird durch 3 Buckel (*a*) getragen, die Verbindungsstelle ist durch Bewicklung mit Asbest (*b*) gedichtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 507—10. April. Washington. D. C. United St. Public Health and Marine-Hosp. Serv. Division of Chem. Hygien. Lab.)

PINNER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Edw. E. Price, Die chemische Bedeutung der Krystalstruktur.** Vf. fragt nach der Herkunft der Konstanten 2,970, mit welcher man nach POPE (S. 191) das Valenzvolumen der Paraffine multiplizieren muß, um das Molekularvolumen beim F. zu erhalten. Zur Berechnung des Molvolumens aus dem Mol.-Gew. muß man den Faktor 1,285 anwenden. Nun zeigen die nach POPE berechneten Molvolumen natürlich die konstante Differenz  $6 \times 2,970$ ; die beobachteten Werte zeigen aber

parallel den FF. abwechselnd größere und kleinere Differenzen, die der Änderung des F. in den Reihen der ein- und zweibasischen SS. entsprechen. Eine sich auf das Molvolumen stützende Theorie sollte eigentlich gerade diese allgemeinen Unregelmäßigkeiten erklären. (Chem. News 103. 203—4. 28/4.) FRANZ.

Henry E. Armstrong und David Crothers, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen*. Teil XVIII. *Die Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit durch Nichtelektrolyte*. (Vgl. S. 1508.) Methylalkohol und seine Homologen vermindern die Leitfähigkeit wss. Lsgg. von Elektrolyten in erheblichem Maße, und zwar wächst dieser Einfluß mit zunehmendem Mol.-Gew. und abnehmender Löslichkeit des Alkohols. Glykol u Glycerin wirken schwächer als die entsprechenden einwertigen Alkohole; Acetaldehyd u. Aceton, die in der Lsg. zum Teil als Diole vorhanden sind, verhalten sich ähnlich wie Glykol. Hervorzuheben ist die starke Wrkg. des Ä. und des Paraldehyds. Der ebenfalls große Einfluß von Zuckern ist ungefähr der Zahl der O-Atome in der Zuckermolekel proportional. Der Einfluß der ersten Gruppe dieser Verbb. kann damit erklärt werden, daß sie nur schwach mit W. assoziiert sind und daher eine große Beweglichkeit besitzen, kraft welcher sie eine erhebliche dissoziierende Wrkg. ausüben, womit eine Abnahme der Leitfähigkeit verbunden ist. Die mechanische Wrkg. der Zucker muß sich bei ihrer geringen Beweglichkeit auf eine Hinderung der Hydratisierung des Elektrolyten beschränken; die von ihnen ausgehende Verminderung der Leitfähigkeit ist wenigstens zum Teil durch eine Verminderung der Zahl der hydrolierten Molekeln des Elektrolyten verursacht, denn die Zuckermolekeln assoziieren sich selbst stark mit aktiven Hydrolmolekeln.

Die Alkohole und Zucker erhöhen die Viscosität des W., Haloide u. Halogenhydride vermindern sie. Wenn man nun die Erhöhung der Viscosität einer Vermehrung von freiem oder gebundenem Hydrol zuschreiben kann, was einer Steigerung der Aktivität des W. entsprechen würde, während die Abnahme durch B. von relativ indifferenten hydronierten Molekeln des Polymethylentypus verursacht würde, so sieht man, daß auch die elektrische Leitfähigkeit keineswegs ein direktes Maß einer Zahl aktivierter Molekeln ist, sondern, wie andere Erscheinungen, die algebraische Summe sehr verschiedener Wrkgg. ist. Jedenfalls ist es sehr bemerkenswert, daß Zucker keinen merklichen Einfluß auf die hydrolytische Aktivität haben u. doch die elektrolytische Aktivität bei gleichzeitiger Erhöhung der Viscosität außerordentlich vermindern. (Chem. News 103. 121—22. 17/3.) FRANZ.

H. E. Armstrong, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen*. Teil XIX. *Die Komplexität der von Lösungen gezeigten Erscheinungen: ein Rückblick*. Mit einem Anhang über nichtwässrige Elektrolyte. Zusammenfassende Darst. der in Teil I.—XVIII. erhaltenen Resultate, die zu einer Ersetzung der Theorie der elektrolytischen Dissoziationstheorie durch eine Assoziationstheorie, die zwischen der inaktiven Hydron- u. aktiven Hydrolform des W. unterscheidet, geführt haben, und Übertragung dieser Anschauungen auf die Elektrolyse geschmolzener Salze und leitender, nichtwässriger Fil. (Chem. News 103. 97—99. 3/3. 109—11. 10/3.) FRANZ.

Th. v. Kármán, *Über die Turbulenzreibung verschiedener Flüssigkeiten*. (Bemerkung zu der Arbeit von Frau MARGRETE BOSE und Herrn E. BOSE.) (Vgl. S. 944.) Vf. zeigt an verschiedenen Fil., daß sich die von M. und E. BOSE angenommene „spezifische Zähigkeit im turbulenten Zustande“ auf Grund einer einfachen Ähnlichkeitsbehandlung aus der im POISEUILLESCHEN Zustande gemessenen Zähigkeitskonstante und aus der D. berechnen läßt, sobald die Abhängigkeit der Ausflußzeit von dem Triebdruck experimentell festgelegt ist. Diese neue Konstante

des Turbulenzzustandes verliert somit ihre selbständige Bedeutung. (Physikal. Ztschr. 12. 283—84. 15/4. [8/3.]) BYK.

Ph. Kohnstamm, *Über „osmotische Temperaturen“ und die kinetische Beziehung des thermodynamischen Potentials.* Trennt man eine Lsg. und das reine Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran, so läßt sich der Zustand, daß von innen nach außen ebensoviel Moll. des Lösungsmittels wandern wie umgekehrt, statt durch Erhöhung des Druckes über der Lsg. (osmotischer Druck) durch Erhöhung der Temp. der Lsg. („osmotische Temperatur“) erreichen. Für die Anzahl Moll. eines Stoffes in einer homogenen Phase, die sich auf diese Weise in der Zeiteinheit der Anziehung ihrer Phase entzieht, findet Vf. ( $\mu'$  das seiner reinen Temperaturfunktion entlegte thermodynamische Potential,  $C$  eine Konstante,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absol. Temp.) die Formel:

$$(1.) \quad N = C\sqrt{T} e^{\frac{\mu'}{RT}}.$$

Mittels dieser Formel gelangt Vf. für die osmotische Temp. zu der Differentialgleichung:

$$(2.) \quad \frac{dx}{1-x} = \frac{dT}{T} \left( \frac{v}{v-b} + \frac{1}{2} \right).$$

Zur Best. der VAN DER WAALSschen Größe  $b$  ist diese Gleichung nicht geeignet. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 864—76. 11/1. 1911. [24/12.\* 1910.]) GROSCHUFF.

Ph. Kohnstamm und F. E. C. Scheffer, *Thermodynamisches Potential und Reaktionsgeschwindigkeit.* Die in vorsteh. Ref. von KOHNSTAMM gegebene Formel (1.) läßt sich auch noch in vielen anderen Fällen verwenden. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich der Ausdruck:

$$-\frac{dc}{dt} = C \left( e^{\frac{\mu_1 + F_1}{RT}} - e^{\frac{\mu_{11} + F_2}{RT}} \right),$$

worin  $\mu_1$  und  $\mu_{11}$  die Summen der molekularen thermodynamischen Potentiale für das verschwindende, bzw. entstehende System,  $F_1$  u.  $F_2$  Funktionen von der Temp. und von Konstanten sind, die Beziehungen zu den reagierenden Stoffen und zu den bei der Rk. auftretenden Zwischenzuständen haben. Bezüglich der Diskussion der Gleichung muß auf das Original verwiesen werden. Es müssen bei jeder Rk. Zwischenzustände auftreten.

Für die Katalyse und verwandte Erscheinungen geben Vf. folgende Klassifikation: 1. Eine Rk., die zwischen den reinen Stoffen nicht oder langsam verläuft, wird eingeleitet oder beschleunigt durch eine kleine Menge eines anwesenden und nicht an der Rk. teilnehmenden Stoffes oder eine geringe Menge fremder Energie. Das sich einstellende Gleichgewicht ist aber unabhängig von der Art des Katalysators. — 2. Ein Stoff, der in äußerst geringer Menge zugefügt wird, verändert nicht allein die Reaktionsschnelligkeit, sondern verschiebt auch das Gleichgewicht. — 3. Durch den Zusatz eines nicht an der Rk. teilnehmenden Stoffes oder die Einw. von Energie, Licht, elektrische Entladungen wird nicht nur die Reaktionsschnelligkeit, sondern auch die spez. Energie der reagierenden Stoffe verändert. — 4. Der Fall 3 ist ganz oder teilweise kein wirkliches Gleichgewicht; der betreffende Zustand muß stets mit einem „Energistrom“ (Aufnahme von Licht oder elektrischer

Energie, Ausstrahlung von Wärme) verbunden sein. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 878—94. 9/2. 1911. [24/12.\* 1910.]) GROSCHUFF.

**Jean Timmermans**, *Die kritischen Lösungserscheinungen normaler Stoffe bei variablem Druck*. (Vgl. TIMMERMANS u. KOHNSTAMM, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 267; C. 1910. I. 2049; TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 433; 24. 244; C. 1910. I. 320; II. 442.) Vf. diskutiert die bei einer genauen quantitativen Unters. der kritischen Lösungserscheinungen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln, sowie einige zu beobachtende Erscheinungen, namentlich das Phänomen von CAGNIARD DE LA TOUR und den Effekt von VAN DER LEE (Diss. Amsterdam 1898; Ztschr. f. physik. Ch. 33. 628; C. 1900. II. 79). Von drei Mischungen: *Cyclohexan und Anilin* (kritische Lösungstemp. unter dem Druck des gesättigten Dampfes 31,05°), *Nitrobenzol und Hexan* (21,00°), *Nitrobenzol und Isopentan* (32,20°) wird wie Lage der Faltungslinie bis zu einem Druck von 250 Atmosphären angegeben; die kritische Lösungstemp. wird im ersten Falle durch Druck erhöht, in den beiden letzten erniedrigt. — *Isopentan*, F. 158,55°. *Normales Hexan*,  $Kp_{760}$  68,95°,  $D_4$  0,67713. *Cyclohexan*,  $Kp_{760}$  80,75°, F. 6,5°. *Anilin*, F. — 6,17°. *Nitrobenzol*, F. 8,70°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 562—81. 9/12. [29/10.\*] 1910. Amsterdam. Physik. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

**R. O. Herzog**, *Über die negative Adsorption*. Die Besprechung der vom Vf. mit ADLER (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Supplementheft 2. 3; C. 1908. I. 1433), bezw. ROSENBERG (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 222; C. 1910. II. 1788) veröffentlichten Arbeiten durch NEUNER (S. 1531) veranlaßt den Vf. zu der Bemerkung, daß er die Erklärung der negativen Adsorption mit Hilfe einer semipermeablen Membran noch immer für die einfachste hält, falls für die Existenz einer solchen (wie bei den chromierten Hautpulvern) eine begründete Annahme vorliegt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 209—10. April. [22/2.] Karlsruhe.) GROSCHUFF.

**R. O. Herzog**, *Bemerkungen über die Viscosität kolloider Lösungen*. (Vgl. HATSCHEK, S. 612 u. 946.) Wenn auch die Teilchengröße oder der Dispersionsgrad einer kolloiden Lsg. bei gleichem Gehalt an sich ohne Einfluß auf die Viscosität ist, so kann sie doch indirekt eine Änderung der Viscosität verursachen, sofern sich bei der Änderung der Teilchengröße die Menge des Dispersionsmittels ändert. Bei manchen Suspensionskolloiden (z. B. Arsensulfid) beobachtet man beim Stehen eine Abnahme der Viscosität, welche Vf. auf Abgabe von Dispersionsmittel durch die Kolloidteilchen zurückführt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 210—11. April. [22/2.] Karlsruhe.) GROSCHUFF.

**Emil Hatschek**, *Reaktionen in Gelen und die Form und Teilchengröße der unlöslichen Reaktionsprodukte*. Vf. erhielt bei Diffusionsverss. in einem Gelatinegel krystallinische Aggregate von  $\text{CaCO}_3$ , die sich wesentlich von den aus gleich konz. wss. Lsgg. erhältlichen Calcitkrystallen unterscheiden, und unternahm daraufhin eine eingehende Unters. einer Reihe von Calcium-, Barium-, Blei- und Silberverbb. in Gelen. Zur Verwendung gelangten 5—20%ig. Gelatine- und 1—5%ig. Agar-gele, in denen 2—5%  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{AgNO}_3$  gel. waren, in halbgefüllten Reagensgläsern; nach dem Erstarren wurde eine wss. Lsg. eines der folgenden Salze aufgegossen:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_4\text{FeCN}_6$ , K-Oxalat, ferner Oxalsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, bei dem Silbernitratgelatinegel außerdem Formaldehyd und Hydrochinon. — Damit die Rk. im Gel

stattfindet, müssen die Konzentrationen so gewählt werden, daß die Diffusion in das Gel, nicht umgekehrt in die wss. Lsg. stattfindet; z. B. bildet sich beim Überschichten eines 5%igen, 2% kryst.  $\text{BaCl}_2$  enthaltenden Gelatinegels mit einer Lsg. von 2,5% kryst.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  im Gel kein Nd., dagegen füllt sich die wss. Lsg. allmählich mit Myelinformen von  $\text{BaSO}_4$ .

Die Rk. schreitet im Gel nicht stetig vor, sondern das unl. Reaktionsprod. scheidet sich in Schichten ab, zwischen denen vom Nd. mehr oder weniger freie Zonen liegen; die Entfernung dieser Schichten voneinander hängt sowohl von der Gel-, wie von der Elektrolytkonzentration ab und wächst annähernd im umgekehrten Verhältnis zu allen 3 Größen (Abbildungen im Original). In den Schichten besteht der Nd. von  $\text{BaCO}_3$  z. B. ausschließlich aus einzelnen Krystallen, während sich in dem Zwischenraum, also einer Zone verd. Lsg., bündelförmige und kugelige Aggregate finden. Sowohl Krystalle als Aggregate nehmen mit fortschreitender Verdünnung beider Lsgg. bedeutend an Größe zu. Bei allen untersuchten Rkk. tritt mit einer einzigen Ausnahme starke Tendenz zur B. großer Aggregate, die sich mehr und mehr der Kugelform nähern, hervor; viele Salze, die aus gleich konz. wss. Lsgg. in äußerst fein verteiltem Zustande ausfallen, wie Bleisulfat, Bariumoxalat etc., lassen sich so in makroskopischen Kügelchen ( $\text{PbSO}_4$  bis über 1 mm) erhalten. Die vollkommensten Sphärolithe bilden Bariumoxalat und Kieselfluorbarium, in Agargel gefällt. Näher beschrieben werden Formen und Größen folgender Ndd. in verschiedenen Gelen: *Calciumsulfat*, *Calciumcarbonat*, *Bariumcarbonat*, *Kieselfluorbarium*, *Bariumoxalat*, *Bleisulfat*, *Bleichlorid*, *Bleidichromat* und *Silberdichromat* (mkr. Abbildungen im Original). Nur *Bleiferrocyanid* ließ sich nie in sphärischen Aggregaten herstellen, sondern bildet in Agargelen Nadeln mit Rhomboedern an den Enden. — Die festgestellte Tendenz zur B. von Sphärolithen bei Fällungen in Gelen wirft Licht auf die B. großer *Konkrete* von unl. Verbb. in Organismen, in denen Rkk. immer in kolloiden Medien stattfinden, andererseits vielleicht auch auf das V. großer Krystalle oder Aggregate von wl. Mineralien, bei denen ein Entstehen auf heißem Wege nicht anzunehmen ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 193—96. April. [23/1.]; Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 256—58. 15/3. [20/2.\*] London.) HÖHN.

R. de Baillehache, *Über eine neue Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Westonschen Normalelementes*. Ausführliche Beschreibung der Verss. von HAGA und BOEREMA, deren Ergebnis bereits kurz referiert wurde (S. 454). Durch neuerdings erfolgte Prüfung der benutzten Widerstandsnormale in der Reichsanstalt ändert sich der früher gegebene Wert auf 1,0183 Volt bei 17°. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 31. 185—208. 15/3. [26/1.] Paris.) SACKUR.

John S. Townsend, *Die Ladungen von Ionen in Gasen und einige Erscheinungen, welche die Bewegung der negativen Ionen beeinflussen*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 31. 464; C. 1909. I. 976.) Der Vf. setzt die früheren Bestst. der Ionenladungen mit *Sauerstoff*, *Wasserstoff* und *Kohlensäure* fort. Die für das Prod.  $N \cdot e$  ( $N$  = Zahl der Moleküle pro ccm bei 760 mm u. 16°,  $e$  = die Ladung eines negativen Ions in elektrostatischen Einheiten) erhaltenen Werte waren, für verschiedene Kräfte, Drucke und Strahlungen, praktisch identisch; der erhaltene Wert betrug ca.  $1,22 \times 10^{10}$ , also ebensoviel wie für einwertige Ionen in fl. Elektrolyten. Die für O, H und  $\text{CO}_2$  gefundenen Werte waren bei einer Versuchsreihe, bzw.  $1,23 \times 10^{10}$ ,  $1,24 \times 10^{10}$ ,  $1,23 \times 10^{10}$ . Die Werte von Ne für positive Ionen waren unter den verschiedensten Bedingungen fast dieselben wie für die negativen, wenn die Sekundärstrahlen, welche das Gas ionisieren, von einer glänzenden, metallischen Fläche ausgehen. Die entsprechenden Werte waren

$1,24 \times 10^{10}$ ,  $1,26 \times 10^{10}$ ,  $1,32 \times 10^{10}$ . Höhere Werte für Ne wurden erhalten, wenn die Strahlen von einer mit einer dünnen Schicht von Vaseline bedeckten Metallfläche ausgingen. Dies beweist, daß einige der von der durchdringenderen Strahlung erzeugten positiven Ionen eine Doppelladung besitzen. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Zahlen waren  $1,71 \times 10^{10}$ ,  $1,84 \times 10^{10}$ ,  $1,55 \times 10^{10}$ . Die Theorie der Diffusion der Ionen läßt sich zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten negativer Ionen benutzen. Wenn  $X:P$  klein ist ( $X$  ist die elektrische Kraft, welche auf die Ionen einwirkt), ist die scheinbare Masse eines Ions in Luft für einen großen Bereich von  $X:P$  konstant. Die Diffusion der Ionen ist in diesem Fall langsam; aus einem Vergleich der Diffusion der Ionen in Luft mit der von  $\text{CO}_2$  in Luft läßt sich ersehen, daß die scheinbare Masse des Ions ca. 11-mal größer ist als die eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 25—29. 14/1. [12/3.\*].) BUGGE.

Léon Bloch, *Untersuchungen über chemische Wirkungen und Ionisation beim Durchstreichen von Gasblasen durch Flüssigkeiten*. Zusammenfassung früherer Arbeiten; vgl. S. 781, ferner: C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 278; 150. 694. 967; C. 1910. I. 1916. 2045. — Von den Hauptresultaten der Arbeit seien folgende erwähnt: Die Elektrizierungseffekte „durch Barbotage“ sind Ionisierungseffekte. Die Gase, die durch W. oder wss. Lsgg. gestrichen sind, führen im allgemeinen Ladungen beides Zeichens in gleicher oder ungleicher Menge mit sich. Diese Ionen bilden eine neue Ionenkategorie mit einer Beweglichkeit, die zwischen denjenigen der kleinen u. großen Ionen liegt. Sie bilden zwischen beiden Ionenarten einen fast kontinuierlichen Übergang. Die Beweglichkeiten der Ionen bei der Barbotage variiert um einen Mittelwert, der hauptsächlich von der Natur der angewandten Fl. abhängt. Für reines Wasser liegen die Beweglichkeiten der Ionen beides Zeichens bei 0,2 cm (beinahe die Beweglichkeit kleiner Ionen); für reine Schwefelsäure sind die Beweglichkeiten ca. 0,0002 cm (erreichen also fast den Wert der Beweglichkeiten von großen Ionen). — Die Zerstäubung der Fl. kann ebenfalls von Ionisation begleitet sein. Die bei der Barbotage aktiven oder inaktiven Fl. sind auch bei der Zerstäubung aktiv oder inaktiv. Die bei der Darst. von Gasen auf feuchtem Wege auftretende Ionisation ist nur ein besonderer Fall der Ionisation durch Barbotage. Chemische Rkk. bei Ausschluß der Feuchtigkeit haben keine Ionisation zur Folge.

Die Ionisation durch *Flammen* ist kein allgemeines Phänomen; man muß zwischen leitenden Flammen (Wasserstoff, Leuchtgas etc.) u. nichtleitenden (Schwefel, Arsen etc.) unterscheiden. Die Ionisation durch *Phosphor* stellt einen Spezialfall der Ionisation durch Flammen dar. — Bei der Oxydation von Arsen entsteht *Arsensäureanhydrid*; dieses Anhydrid bildet sich vor dem Anhydrid der arsenigen Säure. (Ann. Chim. et Phys. [8] 22. 370—417. März. 441—95. April; 23. 28—144. Mai.) BUGGE.

de Broglie und L. Brizard, *Über die Beweglichkeit der Ionen, die in Luft von Chininsulfat durch Hydratation erzeugt werden*. (Vgl. S. 892.) Bei der von Chininsulfat auf dem Wege der Hydratation erzeugten Ionisation der Luft findet schnelle Wiedervereinigung statt. Die genaue Messung der Beweglichkeit der vorliegenden Zentren nach der Gasstrommethode ist sehr schwierig, da die Ionen im Augenblick ihres Entstehens in einer äußerst dünnen Schicht in der Nähe der Oberfläche des Salzes lokalisiert sind; wendet man ein elektrostatisches Feld an, so erhält man wohl die Ionen gewünschten Zeichens, aber man entfernt sie gleichzeitig, bevor der Luftstrom sie hat fortführen können. Dem Vf. ist es gelungen, diese Fortführung durch Verwendung eines sehr großen zylindrischen Kondens-

sators zu bewirken, in welchem das aktive Salz sich auf der zentralen Elektrode von kleinem Durchmesser befindet. Das Feld ist an dieser Stelle intensiv und extrahiert die Ionen aus der Entstehungszone, während an den Rändern das schwächere Feld die Ionen zum Teil von einem transversalen Luftstrom fortführen läßt. Mehrere Messungen ergaben als mittlere Zahl für die Beweglichkeit der Ionen beider Zeichen in einem Felde von 1 Volt pro cm den Wert 1 cm pro Sekunde. Es handelt sich also um kleine Ionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 855—56. [27/3.\*])

BUGGE.

**G. A. Hemsalech**, *Über das Linienspektrum der Luft, das der Selbstinduktionsfunken gibt.* (Vgl. S. 113.) Wenn man in den Entladungskreis eines Kondensators eine Selbstinduktion einschaltet, kann man die Luftlinien in dem Spektrum des Funkens vollständig eliminieren. Der Vf. stellte fest, daß in dem Maße wie die Luftlinien mit zunehmender Selbstinduktion verschwinden, ein anderes Linienspektrum erscheint, vorherrschend wird, und schließlich, bei einem gewissen Wert der Selbstinduktion, allein neben den negativen Banden des Stickstoffs bestehen bleibt. Die deutlichsten Linien finden sich im roten Teil in der Nähe der H-Linie, die selbst dem Spektrum angehört. Die genaue Unters. des Funkens der Selbstinduktion mittels der Methode des Luftstromes zeigte, daß dies Linienspektrum ausschließlich von den Oszillationen ausgeht, und daß keine seiner Linien in der Anfangsentladung sichtbar ist, welche das bereits bekannte Linienspektrum der Luft liefert. Das für den Funken der Selbstinduktion charakteristische Spektrum erscheint auch in dem Kapazitätsfunken. Im Gegensatz zum „ersten“ Linienspektrum nennt der Vf. das von den Oszillationen ausgesandte Spektrum das „zweite Linienspektrum der Luft“. Es wird besonders hell bei Anwendung starker Kapazitäten und relativ schwacher Selbstinduktionen (0,001—0,004 Henry). Steigert man die Selbstinduktion noch mehr, so werden die Linien schwächer und verschwinden schließlich vollkommen. Mit wenig flüchtigen Elektroden (Kupfer u. Silber) sind die Linien sehr deutlich, während bei Verwendung von Eisen oder anderen flüchtigeren Metallen das zweite Linienspektrum sehr schwach oder ganz abwesend ist. Die Tabelle der Wellenlängen und relativen Intensitäten der Linien des zweiten Spektrums muß im Original eingesehen werden. Mit Ausnahme der roten H-Linie findet sich keine der für das erste Spektrum charakteristischen Linien im zweiten wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1007—9. [10/4.\*])

BUGGE.

**A. Leduc**, *Anwendung der Theorie auf einen Fall von Magnetostriktion.* Vorliegende Arbeit behandelt die Veränderung der Länge eines Drahtes aus weichem Eisen, der parallel zu den Kraftlinien eines gleichförmigen Magnetfeldes gespannt ist. Wegen des vorwiegend physikalischen Interesses, das die Arbeit bietet, muß auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 853 bis 855. [27/3.\*])

BUGGE.

**Gouy**, *Über die interkathodische Wirkung in einem gleichförmigen magnetischen Felde.* (Vgl. S. 371.) Der Vf. entwickelt ausführlicher die bereits früher ausgesprochene Anschauung, daß die als interkathodische Wrkg. bezeichnete Art der Entladung erklärt werden kann durch eine Wegnahme der Elektronen, die gezwungen sind, längs der magnetischen Kraftlinien zu oszillieren. Da die Elektronen aus dem Bezirk der Kraftlinien nicht heraustreten können, häufen sie sich an und erzeugen eine reichliche Ionisation. Der Vf. führt einige neue Experimente zur Unterstützung seiner Erklärungsweise an. Eine der beiden Kathoden sei ein an beiden Enden offener Zylinder. Das von der anderen Kathode (die kugelförmig ist) ausgesandte magnetokathodische Bündel gehe durch ihre Achse, ohne den



Zylinder zu berühren. Es findet dann, ebenso wie gewöhnlich, interkathodische Wrkg. statt. Ein mit der Anode verbundener Metallschirm, der sich zwischen zwei Kathoden befindet und so durchbohrt ist, daß das Bündel hindurch kann, erhöht die Wrkg., indem er das Potentialmaximum zwischen den Kathoden befördert. Ein Metallnetz an Stelle des Metallschirmes verhindert die Wrkg., indem es die Elektronen in ihrer Bewegung aufhält. — Wenn die Entfernung zwischen den Kathoden zu klein ist, wird die Wrkg. verringert. An Stelle des zylindrischen Bündels bildet das interkathodische Licht einen Kranz oder eine Scheibe. Übersteigt das Feld 500 Gauss, so verursachen seine Änderungen unter normalen Bedingungen nur sekundäre Wrkgg., deren Sinn und Größe vom Strom und von anderen Versuchsbedingungen abhängen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 989 bis 992. [10/4.\*])

BUGGE.

**Felix Michaud**, *Über die Ursachen, welche die Änderung der Dampfspannung einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur hervorrufen können.* Eine Flüssigkeit, über der sich ihr Dampf befindet, ist in einem vertikalen, oben und unten durch Stempel abgeschlossenen Zylinder enthalten. Man kann dann, durch geeignete Verschiebung der Stempel, eine gewisse Menge der Fl. bei konstanter Temp. verdampfen, ohne die Lage des Flüssigkeitsniveaus zu verändern. Angenommen, der Druck der Fl. werde um  $\Delta p$  vermehrt. Durch geeignete Verschiebung der Stempel läßt sich isothermisch die verdampfte Flüssigkeitsmenge kondensieren. Es kann dann gezeigt werden, daß die Vermehrung des Druckes  $\Delta p$  der Fl. mit einer Erhöhung  $\Delta f$  der Dampfspannung verbunden sein muß. Es muß sein  $\Delta f / \Delta p = u/u'$ , worin  $u$  und  $u'$  die spezifischen Volumina der Fl. und des Dampfes sind. Diese Beziehung gilt stets, einerlei ob die Druckänderung nach dem LAPLACESchen Theorem die Krümmung eines Meniscus begleitet, oder ob sie als Wrkg. der Ausdehnung, hervorgerufen durch den osmotischen Druck eines gel. Körpers, auftritt, oder ob ein mechanischer, von einem unl. Gas übermittelter Druck vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 849—51. [27/3.\*])

BUGGE.

**J. A. Crowther**, *Über die Energie und Verteilung von zerstreuter Röntgenstrahlung.* Der Vf. hat die Verteilung der zerstreuten X-Strahlung um einen Radiator gemessen. Die Intensität der zerstreuten Strahlung erreicht ein Maximum zu beiden Seiten des Radiators in der Richtung des primären Strahlenbündels; sie nimmt rechtwinklig zu dieser Richtung auf ein Minimum ab. Für jede gegebene Neigung zum Primärbündel überwiegt die Strahlung in der Vorwärtsrichtung; der Betrag wächst, je näher man der Richtung des Primärbündels kommt. Die Energie der in einer bestimmten Richtung zerstreuten Strahlung wurde mit der im Primärbündel verglichen. Aus dem so erhaltenen Resultat und aus der bekannten Verteilung der Strahlung konnte die totale von einem Aluminiumradiator zerstreute Strahlung ermittelt werden. Der erhaltene Wert führt für die Zahl der Elektronen im Al-Atom zu demselben Resultat (85) wie der früher vom Vf. aus Verss. über die Zerstreung von homogenen  $\beta$ -Strahlen gefundene Wert (83). (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 85. 29—43. 14/3. [26/1.\*] Cambridge. ST. JOHNS College.)

BUGGE.

**Victor Henri und Samuel Lifchitz**, *Kinematographische Untersuchung der Verschiebung von ultramikroskopischen Teilchen, die von sehr rasch aufeinanderfolgenden Schallstößen erzeugt wird.* Die kinematographische Registrierung des bereits früher (vgl. LIFCHITZ, S. 1575) beschriebenen Phänomens ergab folgende Resultate: Die Lageveränderungen der ultramikroskopischen Teilchen ist auf Erschütterungen zurückzuführen, die sich in Luft fortpflanzen, d. h. auf mechanische Wrkgg. Die Erscheinung ist unabhängig von der elektrischen Ladung der Teilchen; sie findet

z. B. sowohl mit den negativ geladenen Teilchen von Tabakrauch statt, als auch mit den elektrisch neutralen Teilchen von Ammoniumchlorid. Teilchen, die voneinander 20—30  $\mu$  entfernt sind, verschieben sich oft in entgegengesetzter Richtung. Dies deutet darauf hin, daß unter dem Einfluß der Luftstöße B. von sehr kleinen Strahlenwirbeln eintritt. Die Verschiebungen der Teilchen erfolgen rascher und sind größer als die auf die Brownsche Bewegung zurückzuführenden Lageveränderungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 953—55. [3/4.\*]) BUGGE.

**Osw. Polimanti**, *Über das Leuchten von Pyrosoma elegans Les.* Pyrosoma elegans, die einzige schwimmende Aszidie, ist imstande, spontan zu leuchten. Die photogene Substanz dürfte fettartiger Natur sein. Nach dem Tode des Tieres läßt sich ein Leuchten nicht mehr beobachten; doch ist die durch Auspressen des lebenden Tieres gewonnene Leuchtsubstanz befähigt, im Meerwasser unter Reizeinfluß wieder eine bestimmte Zeitlang aufzuleuchten. Das Leuchtvermögen kehrt auch zurück, wenn die ausgetrocknete Leuchtsubstanz wieder in Berührung mit Meer- oder Süßwasser gebracht wird. Alkohol und Äther erregen das Tier zu intensiverem Leuchten; doch tritt nach 15—25 Min. der Tod ein. Mit  $H_2SO_4$  angesäuertes Wasser tötet das Tier, ohne daß der geringste Lichtschein auftritt. Der grünliche Ton des von Pyrosoma ausgestrahlten Lichtes weist darauf hin, daß die Phosphoreszenz mit Oxydationsprozessen nichts zu tun hat. Damit steht das Fehlen jeglicher Erwärmung beim Phosphorescieren im Einklang. (Ztschr. f. Biologie 55. 505—29. 30/3. Neapel. Physiol. Abt. d. zoologischen Station.) BUGGE.

**A. Forster**, *Wie entsteht das „Weiß“ auf Dr. Lumières Autochromplatten?* Der Lumièresche Farbenraster ist nicht weiß, sondern rötlichgrau; trotzdem erscheinen die entsprechenden Partien im fertigen Bild rein weiß. Diese unerwartet günstige Wrkg. wird zu erklären gesucht. Eine Kontrastwirkung gegen die stärker gefärbte Umgebung im Bilde liegt nicht vor, da der ursprüngliche Raster auch gegen eine solche Umgebung rötlichgrau erscheint. Trotzdem die „weißen“ Stellen des Bildes viel heller erscheinen als der unveränderte Raster, ist ihre Durchlässigkeit für weißes Licht wesentlich kleiner. Es muß also eine objektive Veränderung der Bromsilberschicht vorliegen. Das bestätigt sich durch die mikroskopische Untersuchung, wobei man an einer weißen Stelle auf den farbigen Stärkekörnchen feine Granulationen von ausgeschiedenem schwarzem Ag erblickt. Löst man mit Permanganatlg. die Granulationen auf, so erscheint wieder die rötlichgraue Farbe des Rasters. Es wird so also gewissermaßen durch Belichtung mit weißem Licht ein neuer Raster erzeugt, der ein besseres Weiß ergibt als die fabrikmäßig hergestellten Raster. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 291—301. April. [11/1.] Bern. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**Wilhelm Nusselt**, *Der Wärmeübergang in Rohrleitungen.* Die Wärmeübergangszahl ist die Wärmenge, die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit eines Körpers an eine daran grenzende Fl. abgegeben wird, wenn der Temperaturunterschied zwischen der Oberflächentemp. und der mittleren Temp. der über der Fläche befindlichen Flüssigkeitsschicht  $1^\circ$  beträgt. Diese Zahl ist für wärmetechnische Fragen von Bedeutung. Die Verss. behandeln das Problem für ein durch ein gerades zylindrisches Rohr strömendes Gas. Der Wärmeübergang in Rohren hängt von sehr vielen Größen ab. Rohrdurchmesser und Oberflächenbeschaffenheit wurden nicht variiert. Die Oberfläche des Rohres wurde auf  $100^\circ$  gehalten, während die Temp. des strömenden Gases in geringen Grenzen geändert wurde. Bei Versuchsreihen mit Luft wurde Druck und Geschwindigkeit variiert. Zur Festlegung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit auf den Wärmeübergang

diente je eine Versuchsreihe mit *Kohlensäure* und *Leuchtgas* bei unverändertem Druck, aber veränderlicher Geschwindigkeit. Der Wärmeübergang wächst stark mit der Geschwindigkeit. Ein Knick liegt bei der kritischen Geschwindigkeit. Die bei dieser eintretende Änderung der Strömungsgesetzes im Rohr beeinflusst also die Abhängigkeit des Wärmeüberganges von der mittleren Geschwindigkeit wesentlich. Bei der unterhalb der kritischen Geschwindigkeit stattfindenden Parallelströmung der Flüssigkeitsteilchen ist der Wärmeübergang nahezu unabhängig von der mittleren Geschwindigkeit, während er nach eingetretener Wirbelung stark mit ihr wächst. Ist  $\rho$  die D.,  $w$  die Geschwindigkeit, so wird die Wärmeübergangszahl empirisch  $\alpha = 5,768 \cdot \rho^{0,7936} \cdot w^{0,7901}$ . Die von der Theorie geforderte Gleichheit der Exponenten von  $\rho$  und  $w$  wird also innerhalb der Versuchsgenauigkeit sehr gut bestätigt. Die Abhängigkeit des Wärmeüberganges von der spezifischen Wärme, der Wärmeleitfähigkeit und der Zähigkeit soll nach einer komplizierten Formel stattfinden, die sich, soweit die vorhandenen Zahlenwerte reichen, ausreichend bestätigt. (Physikal. Ztsehr. 12. 285—91. 15/4. [17/2.] Dresden. Maschinenbaulab. der Techn. Hochschule.) BYK.

### Anorganische Chemie.

A. Tian, *Über die Zersetzung des Wassers durch ultraviolettes Licht.* (Vgl. M. KERNBAUM, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 273; C. 1909. II. 1301.) Bei der vorliegenden Unters. wurde das W. kontinuierlich im Vakuum unter Rückfluß destilliert u. das sich unter der Einw. des ultravioletten Lichtes entwickelnde Gas, in Maße seiner B. durch die Wasserdämpfe aus dem Versuchesgefäß entfernt, von Zeit zu Zeit extrahiert und analysiert. Es ergab sich, daß das W. unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes einer Quecksilberquarzlampe in H und  $H_2O_2$  zers. wird, welch letzteres, indem es sich seinerseits zers., O frei macht. Nach einer genügend langen Einw. zeigt das sich entwickelnde Gas die Zus. des Knallgases. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1012—14. [10/4.\*]. 1196. [1/5.\*].) DÜSTERBEHN.

A. Rosenstiehl, *Polymerisiertes Wasser und Krystallisationswasser.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 281—83. 5/4. [7/2.] — C. 1911. I. 1042.) BLOCH.

A. Rosenstiehl, *Die Temperatur und die Bedingungen der Dehydratation.* (Vgl. S. 1042.) Schilderung des Einflusses der Temp. bei der Wasserabspaltung der Verbb. und Salze mit 1, 2, 4, 8, 3, 6, 24, 5, 7 und 10 Molekülen Krystallwasser, unter Aufzählung der betreffenden Verbb., sowohl was die Entwässerung nach dem klassischen Verf. (mechanische Trennung von der Mutterlauge mit darauffolgender Einw. von Wärme, Vakuum oder A.) anbetrifft, als auch die Entwässerung nach dem Verf. von LECOQ DE BOISBAUDRAN (Wasserabspaltung in Berührung mit der Mutterlauge). Verbb. mit 2 Mol.  $H_2O$  verlieren nach der ersten Methode gleichzeitig die beiden Moleküle, Verbb. mit 3 Mol.  $H_2O$  oder einem Multiplum von 3 Mol. verlieren bei der partiellen Entwässerung W. nur in Gruppen von 3 Mol. —  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  verliert in übersättigter Lsg. 3 Mol.  $H_2O$  bei  $12^\circ$  und setzt ein Salz mit 7 Mol.  $H_2O$  ab. — Die Entwässerung nach dem zweiten Verf. bei Salzen, welche mehr als 3 Mol.  $H_2O$  enthalten, kann zur völligen Entwässerung führen ( $Na_2SO_4$ ). Die Salze mit 6 oder 7 Mol.  $H_2O$  können 1 Mol. isoliertes (monomolekulares?) W. verlieren, bevor sie die Verb. mit  $(H_2O)_2$  oder  $(H_2O)_3$  verlieren, welche sie ebenfalls enthalten können. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 284—91. 5/4. [7/2.]) BLOCH.

A. Rosenstiehl, *Über Krystallisationswasser.* (Vgl. S. 1042.) Die Salze, welche das meiste Krystallwasser enthalten, werden schon bei der geringsten Temperatur-

steigerung entwässert. Hinsichtlich der Zahl der Krystallwassermoleküle und der Bedingungen ihrer teilweisen Entwässerung lassen sich die hydratisierten Salze in 3 Gruppen einteilen: 1 Gruppe: Salze, welche  $R + H_2O$ ;  $R + (H_2O)_2$  u.  $R + (H_2O)_3$  enthalten; diese Salze lassen sich nicht partiell entwässern; z. B. bei Salzen mit 2 und 3 Mol.  $H_2O$  gehen bei der Entwässerung zugleich beide Moleküle weg (vgl. vorstehendes Referat). 2. Gruppe: Salze mit 3, 6, 9, 12, 15, 18 u. 24 Mol.  $H_2O$ ; die Salze dieser Gruppe verlieren das Krystallwasser nur in der Form von 3 Mol.  $H_2O$  als  $(H_2O)_3$  oder eines Multiplums von 3; man kann annehmen, daß das W., welches sie enthalten, von besonderer Art ist; in dieser Gruppe wird das Maximum an Krystallwasser mit  $3 \cdot 8 = 24$  Mol. erreicht, und zwar bei den *Alaunen*, was vielleicht mit ihrer oktaedrischen Form zusammenhängt. 3. Gruppe: Salze mit 4, 5, 7, 8 und 10 Mol.  $H_2O$ , welche zwei Arten von W. im gleichen Krystall enthalten; das Maximum, 10 Mol., entspricht  $R \cdot H_2O + 3(H_2O)_3$ . Das grüne Natriummangantartrat,  $Na_2Mn(C_4H_2O_6) + 11H_2O$  (vgl. JOB u. GOISSEDET, S. 873) füllt eine Lücke in der Liste der hydratisierten Salze (11 Mol.) aus.

Die Gesamtheit dieser 3 Gruppen, in welche sich fast alle hydratisierten Salze einreihen lassen, bildet fünf parallele Reihen, deren Anfangsglieder:  $R \cdot H_2O$ ,  $R \cdot (H_2O)_2$ ,  $R \cdot (H_2O)_3$ , und deren Differenzen  $(H_2O)_2$  und  $(H_2O)_3$  sind. Das Anfangsglied  $R \cdot (H_2O)$  bildet mit den beiden Differenzen  $(H_2O)_2$  und  $(H_2O)_3$  zwei parallele Reihen. Zur ersten gehören der Kupfervitriol,  $CuSO_4 \cdot H_2O + 2(H_2O)_2$ , welcher der Typus einer isodimorphen Reihe ist; in die zweite gehören die zum  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  isomorphen Verb.  $R \cdot H_2O + 2(H_2O)_3$ ; das letzte Glied dieser Reihe wird gebildet von Salzen mit 10 Mol.  $H_2O$ , mit  $Na_2CO_3 \cdot H_2O + 3(H_2O)_3$  als Typus. Zur dritten und vierten Reihe, deren Anfangsglied  $R \cdot (H_2O)_2$  ist, gehören die Differenzen  $(H_2O)_2$  und  $(H_2O)_3$ ; diese sind die an Verb. ärmsten Reihen; zur dritten scheint das  $SrO_2 \cdot 4(H_2O)_2 = SrO_2 \cdot (H_2O)_2 + 2(H_2O)_3$  zu gehören. Die wichtigste Reihe ist die mit dem Anfangsglied  $R \cdot (H_2O)_3$  und der Differenz  $(H_2O)_3$ ; sie umfaßt 77 Salze. Bei der partiellen Entwässerung verlieren die Verb. dieser Reihe das W. nur in Gruppen von 3 Mol.; in den Alaunen scheint das W. nicht gleichartig festgehalten zu werden, denn sie verlieren  $6(H_2O)_3$  bei niedrigerer Temp. als  $2(H_2O)_3$ .

Die Anzahl der Wassermoleküle, welche vorzugsweise in Verb. mit einem wasserfreien Salz tritt, steht vielleicht in Zusammenhang mit der Valenz der Elemente des Salzes und dem Kondensationsgrad des W. — Die Existenz der verschiedenen Hydrate eines Salzes gestattet, die physikalischen Eigenschaften des W. in seinen drei Zuständen zu erforschen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 291 bis 295. 5/4. [7/2.].)

BLOCH.

**J. Amann**, *Ultramikroskopische Beobachtungen. Das Verhalten der Schwefel- und Polysulfidlösungen unter dem Mikroskop* (vgl. S. 957 u. 1180). Die Lichttrk. der Lsg. von rhombischem S in Schwefelkohlenstoff kann schön unter dem Ultramikroskop verfolgt werden; im weißen Licht erscheint die Photophase beinahe augenblicklich in der Form einer bläulichweißen Wolke, welche sich rasch auf der Glasfläche durch Adsorption fixiert; die zahlreichen sich bewegenden Mizellen der Photophase haben gelbliche Farbe und funkeln nicht. — Die Lsg. in Tetrachlorkohlenstoff ist ebenso lichtempfindlich wie die in  $CS_2$ . — Die Lsg. in Benzol ist eine partielle Pseudolsg., welche eine Micellarphase von kolloidem S in einer molekulardispersen Lsg. des S in  $C_6H_6$  enthält; die Lichtempfindlichkeit dieser Lsg. ist ebenfalls sehr ausgesprochen; im weißen Licht erscheint eine lichtnebelartige Photophase aus zahlreichen Mizellen bestehend; die aktinische Wrkg. ruft eine amikroskopische Trübung der Fl. hervor; diese Trübung verwandelt sich rasch in submkr., allmählich gelber werdende Mizellen, deren Hauptmenge sich auf der Glasfläche festsetzt; die ursprünglich vorhandene kolloide Phase wird dadurch

zusehends vermehrt; bei fortdauernder intensiver Belichtung bildet sich ein weißer Fleck auf dem Glase. Es ist das, ähnlich wie die Verwandlung von weißem P in roten, ein typischer Fall von *Überführung eines Elementes in eine allotrope Form durch Lichtwrg.* — S in Amylalkohol; im weißen Licht erscheint bald eine lichtnebelartige Photophase, deren Mizellen größer und größer werden; die Lichtempfindlichkeit ist groß, die Adsorption durch die Glasfläche gering. — S in Terpentinöl; im gelben Licht gröbere Partikelchen suspendiert, im weißen Licht lichtnebelartige Photophase; am Grunde bilden sich S-Krystalle in Form rhombischer Tafeln.

Aus den Beobachtungen läßt sich schließen, daß der Übergang vom *amroskopischen Zustand der Photophase zum submikroskopischen* um so langsamer geschieht und die *Adsorption durch die Glasfläche* um so schwächer ist, je größer die Viskosität der fl. Phase ist.

In den wss. Lsgg. der *Polysulfide* (von Na, K,  $\text{NH}_4$ , Ca usw.) erscheint erst bei intensiver Belichtung die lichtnebelartige Mizellarphotophase; die Mizellen zeigen ganz gleiche Farbe, gleiches Aussehen und Verhalten wie diejenigen der Photophase der S-Lsgg., so daß wahrscheinlich auch hier durch die aktinische Wrg. unl.  $\text{S}_\mu$  in kolloidaler Form ausgeschieden wird. — Ebenfalls lichtempfindlich ist die wss. Lsg. des *Natriumsulphhydrats* ( $\text{NaSH} + \text{aq.}$ ); die Mizellen sind groß u. treten hier anfangs vereinzelt auf, vermehren sich langsam und zeigen deutliche Beugungsscheibchen. Die Lsgg. der einfachen Alkalisulfide, die schwer frei von suspendiertem S zu erhalten sind, sind bei gewöhnlicher Temp. nicht lichtempfindlich. — Die gut filtrierte wss. Lsg. von *Natriumthiosulfat* enthält zahlreiche bleiche Mizellen, welche häufig eine regelmäßige Anordnung in Stäbchenform zeigen; die Lsg. wird durch Belichtung bei Zimmertemp. kaum oder nicht verändert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 197—98. April. [6/2.] Lausanne.) BLOCH.

Willy Stahl, *Untersuchungen über die Spektren des Argons*. Argon besitzt je nach den Erzeugungsbedingungen drei Spektren, ein weißes, ein rotes u. ein blaues. Nach EDER u. VALENTA sollen die Linien des blauen Spektrums im weißen zum Teil verschoben sein. Vf. macht mehrere photographische Aufnahmen dieser beiden Spektren und findet, daß eine Verschiebung, wenn vorhanden, höchstens 0,03 Angström betragen könne, nicht aber 3 Angström, wie die genannten beiden Autoren angegeben haben. Diese sollen sich durch die einseitige Verbreitung der Linien nach Rot hin haben verleiten lassen, die ursprüngliche Linie mehr nach der Mitte der verbreiterten zu verlegen, und haben so je nach der Eigenschaft der Linie eine mehr oder weniger große Verschiebung der Wellenlänge nach Rot hin erhalten. Bezüglich der Polspektren war behauptet worden, daß sie sich spezifisch von den Spektren der Capillare unterscheiden. Solche Unterschiede konnte Vf. nicht finden. Er meint, daß die verschiedenen Bedingungen des Druckes und der elektrischen Erregung an der Elektrode bald das rote, bald das blaue Spektrum mehr hervortreten lassen, ohne daß aber ein neues „Polspektrum“ vorhanden ist. Einige Linien im roten Teile des blauen Spektrums wurden photographiert, die bisher nur okular bestimmt waren und große Unterschiede gezeigt hatten. Die Messungen stimmen besser mit den okularen Werten von KAYSER als mit denen von RUNGE und PASCHEN überein. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 302—12. April. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

E. Henriot, *Über die Strahlen der Alkalimetalle*. (Vgl. C. 1910. II. 628. 864.) Während die *Kaliumsalze* eine ziemlich durchdringende ionisierende *Strahlung*, die *Rubidiumsalze* eine weniger durchdringende Strahlung geben, hat man bei den *Caesiumsalzen*, trotz der Verwandtschaft von K, Rb u. Cs, niemals eine bemerkenswerte

Ionisation wahrnehmen können. Da es möglich wäre, daß das Caesium Elektronen aussendet, deren Geschwindigkeit nicht groß genug zur Erzeugung von Ionisation wäre, so untersuchte der Vf. die unmittelbare Wrkg. der Ladung dieser Elektronen. Zu diesem Zweck wurde ein positiv geladenes Elektroskop über eine Schicht von Salzen der 3 Metalle gestellt; der App. stand in einer auf wenige  $10/1000$  mm Hg evakuierten Glocke. K- und Rb-Salze gaben eine deutliche Zerstreung, bei Cs-Salzen war die Zerstreung gleich Null oder zweifelhaft;  $K_2SO_4 : 0,65$ ,  $Rb_2SO_4 : 3,1$ ,  $Cs_2SO_4 : 0,03$  (?) (die Werte für den Strom, in willkürlichen Einheiten sind deshalb nur Annäherungswerte, weil wahrscheinlich in dem benutzten App. eine Sättigung nicht erreicht wurde).

J. J. THOMSON, E. MÜLLER und L. DUNOYER haben festgestellt, daß die Alkalimetalle selbst auch im Dunkeln Elektronen emittieren; die beobachteten Ströme erreichen Werte von der Größenordnung  $10^{-13}$  Ampère. Der Vf. hat eine Anzahl von Verss. gleicher Art mit *Kalium*, *Rubidium* und einer Legierung von *Kalium* und *Natrium* ausgeführt. Wenn man mit den größten Vorsichtsmaßregeln arbeitet, werden die Ströme immer kleiner; sicher sind sie nicht größer als  $10^{-16}$  Ampère pro qcm. Dieser Wert liegt schon an der Empfindlichkeitsgrenze der Elektrometer. Die früher beobachteten relativ hohen Werte sind wohl darauf zurückzuführen, daß Licht in den App. eingedrungen ist. Jedenfalls scheint es, daß die Alkalimetalle sich in bezug auf die Eigenschaften ihrer im Vakuum untersuchten Salze nicht anormal verhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 851—53. [27/3.\*])

BUGGE.

W. Izbekow und W. Plotnikow, *Aluminiumbromid als Lösungsmittel*. (Vgl. PLOTNIKOW, S. 1177.) Aluminiumbromid nimmt unter den organischen Lösungs- und Ionisierungsmitteln eine besondere Stellung ein. Es löst sehr reichlich viele anorganische Salze (Bromide) u. auch manche organische Verbb. auf, u. diese Lsgg. leiten den elektrischen Strom sehr gut, obwohl dem reinen Aluminiumbromid keine meßbare Leitfähigkeit zukommt. Von anorganischen Salzen werden KBr, NaBr,  $NH_4Br$ , AgBr und  $CaBr_2$  vom  $AlBr_3$  bei  $100^\circ$  reichlich aufgelöst, die gebildeten Lösungen trennen sich aber in zwei Schichten, die untere, salzreiche, die den elektrischen Strom gut leitet, und die obere, salzarme, deren Leitfähigkeit sehr gering ist. Steigert man die Salzkonzentration, so nimmt die Menge der unteren Schicht auf Kosten der oberen zu, bis schließlich diese letztere ganz verschwunden ist. — Die Bromide  $CuBr_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $BiBr_3$ ,  $MnBr_2$ ,  $FeBr_3$  und  $CoBr_2$  geben mit  $AlBr_3$  nur homogene Lsgg., die bei  $100^\circ$  20—30% der betreffenden Salze enthalten können. Ihre elektrolytische Leitfähigkeit wird bedeutend erst bei einem Salzgehalt über 3—4%. —  $SnBr_4$ ,  $SbBr_3$  und  $AsBr_3$  sind mit  $AlBr_3$  vollkommen mischbar. Die Lsgg. von  $SnBr_4$  zeigen eine nennenswerte Leitfähigkeit, diejenigen von  $AsBr_3$  eine sehr geringe, dagegen  $SbBr_3$ -Lsgg. sind sehr gute Elektrolyte. —  $BaBr_2$ ,  $NiBr_2$ ,  $CuBr$ ,  $PbBr_2$  und  $Al_2O_3$  werden vom  $AlBr_3$  nur in außerordentlich geringen Mengen aufgelöst; etwas reichlicher löst sich  $HgBr$  (3—4% bei  $220^\circ$ ). —  $CBr_4$  und  $C_6Br_6$  lösen sich in  $AlBr_3$  sehr gut auf, aber ihre Lsgg. leiten den Strom nicht. — p-Dibrombenzol bildet Lsgg., deren Leitfähigkeit mit der Zeit sehr stark zunimmt. — Dimethylpyron ist sll. und seine Lsgg. leiten den elektrischen Strom sehr gut.

Quantitative Messungen. Eingehender haben Vf. die Leitfähigkeit der Lsgg. von  $KBr$ ,  $HgBr_2$  und  $SbBr_3$  im geschmolzenen  $AlBr_3$  bei  $99,5^\circ$  untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind auszugsweise in folgenden Tabellen zusammengestellt worden, die die beobachteten spezifischen Leitfähigkeiten ( $\alpha \cdot 10^9$ ) wiedergeben.

Die Leitfähigkeitswerte der  $SbBr_3$ -Lsgg. steigen rasch mit deren Konzentration bis zu einem Maximum, das bei dem Gehalt von 81%  $SbBr_3$  liegt, und von dort ab

sinken sie sehr schnell bis auf Null herab. Auch die molekularen Leitfähigkeiten der  $\text{SbBr}_3$ -Lsgg. weisen ein ausgeprägtes Maximum auf. Die molekularen Leitfähigkeiten der  $\text{KBr}$ -Lsgg. nehmen mit deren Verd. stetig zu, dagegen diejenigen der  $\text{HgBr}_2$ -Lsgg. nehmen stetig ab.

Lösungen des  $\text{KBr}$ .

|                               |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-% $\text{KBr}$ . . . . . | 11,02 | 12,65 | 15,44 | 16,84 | 18,46 |
| $\kappa \cdot 10^5$ . . . . . | 1633  | 1853  | 2195  | 2362  | 2546  |

Lösungen des  $\text{HgBr}_2$ .

|                                  |      |      |      |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-% $\text{HgBr}_2$ . . . . . | 1,38 | 3,06 | 5,52 | 8,14  | 10,48 | 14,26 | 18,34 | 21,11 | 27,15 |
| $\kappa \cdot 10^5$ . . . . .    | 0,01 | 0,04 | 0,88 | 14,89 | 60,17 | 197,8 | 416,8 | 583,8 | 979,9 |

Lösungen des  $\text{SbBr}_3$ .

|                                  |       |      |      |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gew.-% $\text{SbBr}_3$ . . . . . | 1,09  | 3,60 | 5,68 | 7,31  | 9,85  | 22,31 | 29,91 | 40,00 | 49,52 |
| $\kappa \cdot 10^5$ . . . . .    | 0,006 | 0,53 | 8,54 | 26,74 | 71,48 | 360,1 | 534,8 | 730,3 | 898,2 |

|                                  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Gew.-% $\text{SbBr}_3$ . . . . . | 60,19  | 65,29  | 71,70  | 76,17  | 81,06  | 84,00  | 92,86  | 97,58 | 99,02 |
| $\kappa \cdot 10^5$ . . . . .    | 1164,6 | 1321,2 | 1461,7 | 1658,2 | 1780,8 | 1767,4 | 1174,1 | 472,4 | 208,6 |

Vf. haben auch die Änderungen der spezifischen Leitfähigkeiten der genannten drei Salzlsgg. in dem Temperaturintervall  $99,5$ — $190,1^\circ$  bestimmt und fanden für dieselben ganz merkwürdige Verhältnisse, die teilweise durch die Figg. 66 und 67 illustriert werden. So nimmt beispielsweise die spezif. Leitfähigkeit der  $50,35\%$ ig.  $\text{SbBr}_3$ -Lsg. mit steigender Temp. stetig zu, wogegen die spezif. Leitfähigkeit der  $15,27\%$ ig.  $\text{SbBr}_3$ -Lsg. mit steigender Temp. zunächst wächst, um dann schnell abzunehmen. Ähnlich verhalten sich auch die  $\text{HgBr}_2$ -Lsgg.

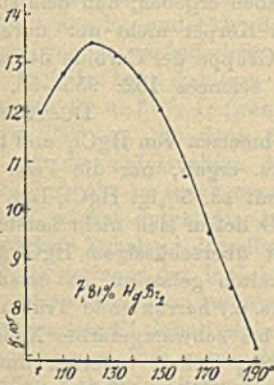


Fig. 66.

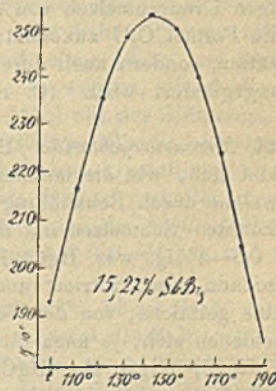


Fig. 67.

Auf Grund dieser Unterss., die auch das Verhalten der genannten Salzlsgg. bei der Elektrolyse umfaßten, kommen Vf. zu dem Schlusse, daß die bedeutende Leitfähigkeit der Lsgg. der Metallbromide im fl.  $\text{AlBr}_3$  auf B. von Molekularkomplexen mit dem Lösungsmittel zurückzuführen wäre. Diese Molekularkomplexe bilden die stromleitenden komplexen Ionen. Die Tendenz der Lsgg. zur B. dieser Molekularkomplexe, also auch der komplexen Ionen, nimmt mit steigender Temp. ab, wogegen die Beweglichkeit der Ionen mit wachsender Temp. stetig zunimmt. Durch das Entgegenwirken dieser beiden Einflüsse kommen zustande die beobachteten Leitfähigkeitsmaxima in den Temperaturleitfähigkeitskurven der  $\text{SbBr}_3$ - u.  $\text{HgBr}_2$ -Lsgg.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 18—37. 12/2. Kiew. Phys.-chem. Lab. des Polytechnikums.)  
V. ZAWIDZKI.

Otto v. Baeyer, Otto Hahn und Lise Meitner, *Über die  $\beta$ -Strahlen des aktiven Niederschlages des Thoriums*. (Vgl. Physik. Ztschr. 11. 488; C. 1910. II. 283.) Es wird die Geschwindigkeit der einzelnen  $\beta$ -Strahlen des aktiven Niederschlages des Thoriums bestimmt. Vff. konstatierten, daß die  $\beta$ -Strahlen des aktiven Niederschlages von über 70—80% Lichtgeschwindigkeit inhomogen sind, während sie unterhalb dieser Geschwindigkeitsgrenze homogen sind. Langsame, homogene  $\beta$ -Strahlen unter 70—80% Lichtgeschwindigkeit erleiden bei dem Durchgang durch Materie (0,045 mm Al) einen Geschwindigkeitsverlust, ohne dabei wesentlich inhomogen zu werden. Schnelle homogene  $\beta$ -Strahlen erleiden bei dem Durchgang durch Materie einen jedenfalls sehr geringen Geschwindigkeitsverlust, werden aber gleichzeitig durch sekundäre Einflüsse inhomogen. (Physik. Ztschr. 12. 273—79. 15/4. [13/3.] Berlin. Physik. Inst. u. Chem. Inst. d. Univ.)  
BYK.

Paul Lebeau, *Über das Uranylнитrat und die Natur seiner ätherischen Lösung*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 295—97. 5/4. — C. 1911. I. 1109.) DÜSTERB.

Paul Lebeau, *Über die Hydrate des Uranylнитrats*. Vff. bestätigt die Unterss. von LÖWENSTEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 103; C. 1909. II. 952) u. WASILJEV (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 570; C. 1910. II. 1527). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 298—300. 5/4.)  
DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über die Formel des Uraniumcarbids*. Nach den Unterss. von MOISSAN besitzt das Uraniumcarbid die Zus.  $C_3U_2$ . Erneute Unterss. der kohlenstoffhaltigen Uranschmelzen von seiten des Vfs. haben ergeben, daß dem Uraniumcarbid die Formel  $C_2U$  zukommt, wodurch dieser Körper nicht nur durch seine Eigenschaften, sondern auch durch seine Zus. der Gruppe der Carbide der seltenen Erden angegliedert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 955—58. [3/4.\*])  
DÜSTERBEHN.

Driot, *Mercurioxychloride*. Beim Zusammenschmelzen von  $HgCl_2$  und  $HgO$  im Rohr bildet sich, wie die metallographische Unters. ergab, nur die Verb.  $HgCl_2 \cdot 2HgO$ , welche durch Behandlung der Schmelzen mit sd. 5%ig.  $HgCl_2$ -Lsg. isoliert werden konnte. Schmelzen mit mehr als 30%  $HgO$  ließen sich nicht herstellen. — Wurden 0,5—4%ig. wss.  $HgCl_2$ -Lsgg. 8 Stdn. mit überschüssigem  $HgO$  gekocht, die Fl. sodann rasch filtriert und das Filtrat erkalten gelassen, so erschien zunächst eine gelbliche, von der Verb.  $HgCl_2 \cdot HgO$  (s. u.) herrührende Trübung, und darauf schieden sich, je nach ihrer Größe, gelb- bis schwarzgefärbte Nadeln von der Zus.  $HgCl_2 \cdot 3HgO$  ab.  $HgCl_2$ -Lsgg. von 4—8% Gehalt lieferten unter den gleichen Bedingungen neben der bereits erwähnten gelblichen Trübung schwarze, rhomboedrische Krystalle von der Formel  $HgCl_2 \cdot 2HgO$ . Eine 10%ig.  $HgCl_2$ -Lsg. schied ein Gemisch von schwarzen Krystallen, gelblichweißen Krystallen u. einem gelben, amorphen Pulver ( $HgCl_2 \cdot HgO$ ) ab. 13—20%ig.  $HgCl_2$ -Lsgg. lieferten neben einer geringen Menge des gelben, amorphen Pulvers ( $HgCl_2 \cdot HgO$ ) gelblichweiße Krystalle von der Zus.  $2HgCl_2 \cdot HgO$ , welche Einschlüsse des gelben Pulvers enthalten dürften.  $HgCl_2$ -Lsgg. von noch stärkerer Konzentration schieden nur noch das gelbe Pulver ab. Am bequemsten ließ sich letzteres erhalten, wenn man sehr fein pulverisiertes  $HgO$  5—6 Tage bei etwa 100° mit einem großen Überschuß an 30%ig.  $HgCl_2$ -Lsg. behandelte oder eine mit  $HgO$  gesättigte  $HgCl_2$ -Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne dampfte und das  $HgCl_2$  durch A. entfernte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 958—60. [3/4.\*])  
DÜSTERBEHN.



**Wilhelm Geibel**, *Über einige elektrische und mechanische Eigenschaften von Edelmetall-Legierungen. II.* (Forts. von S. 201.) Die Bezeichnungen *elektrische Leitfähigkeit*, *Temperaturkoeffizient* derselben, *thermoelektrische Kraft*, *Zugfestigkeit*, werden in folgendem durch E. L., T. K., Th. E. K. und Z. F. abgekürzt. — II. *Palladium-Silber-Legierungen*. Sämtliche Legierungen sind zu Draht ziehbar, jedoch weniger gut als die Pd-Au-Legierungen. Der Verlauf der Kurven bestätigt (vgl. RUEB, Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 315; C. 1907. I. 150), daß Pd und Ag eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden. Die Minima von E. L., T. K., und Th. E. K. liegen bei 40% (T. K. außerordentlich niedrig; zwischen 0 u. 160° 0,00003—7), das Maximum der Z. F. bei 50% Ag. Die (negative) Th. E. K. des Pd gegen Pt steigt durch 40% Ag zu ähnlich hohen Werten wie durch Au-Zusatz. Für praktische Zwecke sind jedoch die Pd-Legierungen nicht geeignet, da sie (vgl. auch LE CHA-LIELIER, Amer. Journ. Science 36. 427. [1888]) durch Gasaufnahme zu stark beeinflußt werden.

III. *Palladium-Platin-Legierungen*. Aus den Kurven ergibt sich ebenfalls, daß eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen vorliegt. Die Minima von E. L. u. T. K. u. das Maximum (bei 1200°) der Th. E. K. liegen bei 60% (45 At.-%) Pt, das Maximum der Z. F. (wegen der schlechteren Verarbeitbarkeit der Legierungen zu Draht unsicher) bei 70% Pt. Die Th. E. K. der Legierungen sind gegen Pd und (mit Ausnahme der von 0 bis ca. 10% Pt) gegen Pt positiv.

IV. *Platin-Iridium-Legierungen*. Reines Iridium ist sehr hart und spröde und läßt sich nicht zu Draht ziehen; nur durch Hämmern u. Walzen lassen sich Stäbe von nicht gleichmäßigem Querschnitt herstellen. Zusatz von Ir macht auch das Pt härter und schwerer bearbeitbar, weshalb nur Legierungen bis 35% Ir untersucht wurden. E. L. und T. K. zeigen eine regelmäßige Abnahme, Z. F. ein regelmäßiges Ansteigen. Die Th. E. K. ist positiv gegen Pt und erreicht bei 600° ihr Maximum bei 20%, bei 1200° erst bei 30% Ir. Gegenüber den Pt-PtRh-Thermoelementen haben die aus Pt und PtIr den Nachteil, bei sehr hohen Temp. infolge Verdampfens von Ir veränderlich zu sein. Während reines Platin und Legierungen bis zu 10% Ir beim Erhitzen gleichmäßig weicher werden, steigt die Z. F. bei Drähten mit 20 u. 25% Ir (weniger deutlich bei 15%) mit der Glühtemp. zunächst bis etwa 750° an, um dann rasch abzufallen. Rekrystallisation kommt nicht in Frage, da die untersuchten Metalle im gewöhnlichen krystallinischen Zustand weicher sind als im gezogenen. In H<sub>2</sub> geglühte Drähte verhalten sich ebenso. Außerdem wächst durch das Ausglühen die *Dehnbarkeit der Platin-Iridiumdrähte* stark (stärkste Zunahme derselben nach dem Glühen bei 900—1000°), und zwar um so mehr, je geringer der Ir-Gehalt.

V. *Platin-Gold-Legierungen* ließen sich nur bis 40% Pt zu Draht verarbeiten. Mit wachsendem Pt-Gehalt sinken E. L. u. T. K., u. steigt die Z. F. Die Th. E. K. der Legierungen sind gegen Pt negativ und wachsen mit steigendem Pt-Gehalt; doch ließen sich keine konstanten Werte erhalten, indem derselbe Draht bei wiederholtem Erhitzen immer stärker negativ wurde. — Auch die *Platin-Silber-Legierungen* konnten nur bis 33% Pt verarbeitet werden. Die Th. E. K. der Drähte sind ebenfalls stark von der Erhitzungsdauer abhängig; nach 2-stdg. Erhitzen auf 700—800° erreicht man konstante Endwerte. Die Z. F. zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der Ausglühtemp. wie bei den Pt-Ir-Legierungen (Maximum der Z. F. nach dem Glühen bei 400°) (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 240—54. 10/4. [26/1.] Hanau. Wiss. Lab. der Firma W. C. HERAEUS.)

GROSCHUFF.

**G. Petrenko und A. Fedorow**, *Über die Legierungen des Silbers mit Cadmium*. Die Legierungen des Silbers mit Cadmium wurden bis jetzt am eingehendsten von KIRKE-ROSE (Proc. Royal Soc. London 74. 218) untersucht, der ihr Zustands-

diagramm bestimmte und aus demselben auf die Existenz der Atomverb.:  $\text{Ag}_2\text{Cd}$ ,  $\text{Ag}_3\text{Cd}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Cd}_2$ ,  $\text{AgCd}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Cd}_3$  und  $\text{AgCd}_3$  geschlossen hat. Die sonderbare Gestalt

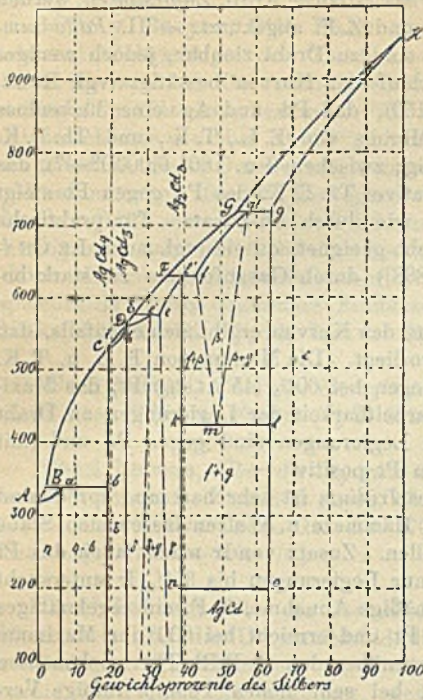


Fig. 68.

angewommen wurde. Die dieser Verbindung entsprechenden Reguli sind nämlich sehr spröde und rosa gefärbt. — Die den Punkten  $g'$  (57% Ag) und  $g$  (64% Ag) entsprechenden gesättigten Mischkristalle sind ihrer Zus. nach den von KIRKE-ROSE ermittelten Atomverb.  $\text{Ag}_3\text{Cd}$  (59,02% Ag) und  $\text{Ag}_2\text{Cd}$  (65,7% Ag) sehr nahe. — Der F. des Cadmiums wird durch Zusatz von Silber nicht erniedrigt, wie KIRKE-ROSE angibt, sondern im Gegenteil erhöht. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 157—69. 6/3. Charkow. Physik.-chem. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

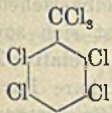
## Organische Chemie.

O. Nicodemus, Die pyrogenetische Zersetzung von *s*-Tetrachloräthan und Trichloräthylen. (Vgl. BESSON, C. r. d. l'Acad. des sciences 118. 1347; 119. 87; C. 94. II. 195. 307.) Vf. studierte die pyrogenetische Zers. von Tetrachloräthan und Trichloräthylen in einem vorher mit  $\text{CO}_2$  gefüllten App., der dem von IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3579; C. 1901. II. 1247) angewandten ähnlich konstruiert war. Die Heizung erfolgte elektrisch; konstante Zersetzungstemp.  $700^\circ$ . — *s*-Tetrachloräthan spaltet sich schon bei  $330$ — $350^\circ$  zum Teil in Trichloräthylen und  $\text{HCl}$ ; bei  $700^\circ$  wird die Zers. unter reichlicher Kohleabscheidung lebhaft. Die Trennung der fl. Reaktionsprod. ließ sich durch Addition von Br ermöglichen. Es ließen sich so isolieren: *s*-Dichloräthylen, aus Fraktion  $45$ — $60^\circ$ , als *s*-Dichloräthyläthan, Ausbeute  $1$ — $5\%$  des rohen Zersetzungsprod.; Chloroform, Menge

5–8%; *Tetrachlorkohlenstoff*, Menge 5–8%; *Trichloräthylen*, Kp. 88°, als Hauptzersetzungsp. (50–60%); *Perchloräthylen*, Kp. 121°, gibt mit Br s-Dibromtetrachloräthan, F. 200–205°; Menge 5–10%; *Pentachloräthan*, Kp. 162°, zu 1–3%; gibt mit alkoh. KOH Tetrachloräthylen; *Hexachloräthan*, zu 1–3%. Der Rest war Kohle und *Hexachlorbenzol*. Der nach Absorption der HCl und CO<sub>2</sub> verbliebene Gasrest enthielt etwas O, CO, bisweilen Spuren von Phosgen; durch Kältemischung ließ sich ein vermutlich aus Dichlormethan u. Dichloräthylen bestehendes Gemisch vom Kp. ca. 50° verflüssigen. — Trichloräthylen addiert leicht Br unter B. von *Trichloräthyläthan*, CHClBr·CCl<sub>2</sub>Br; die Augen heftig angreifendes Öl, Kp. 200 bis 205° unter Zers., Kp.<sub>17</sub> 94–95°, D.<sub>30</sub><sup>30</sup> 2,3045. Gibt mit alkoh. KOH *Mono-bromtrichloräthylen*, CClBr·CCl<sub>2</sub>, Kp. 145–148°.

Die Zers. des *Trichloräthylens* beträgt bei 450° erst einige %, nimmt aber dann bis 700° rasch zu und erfolgt stürmischer als die des Tetrachloräthans. Es entstanden in % das Rohprodukt: *Dichlormethan*, nur bei Verarbeitung größerer Mengen faßbar, *Dichloräthylen* 5–10%, *Chloroform* 5–10%, *Tetrachlorkohlenstoff* 5–10%, *Perchloräthylen* 5–10%, *Tetrachloräthan* 3–5% (vermutlich CH<sub>2</sub>Cl·CCl<sub>3</sub>), *Pentachloräthan* 3–5%, *Hexachloräthan* in Spuren. Aus dem bei der Dest. verbleibenden, schwarzen, krystallinen Rückstand ließ sich noch in beträchtlichen Mengen (15% des Rohprod.) eine Verb. C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, vermutlich *Hexachlorbuten* = CCl<sub>2</sub>·CH:CCl·CHCl<sub>2</sub>, isolieren, das wahrscheinlich der von Besson (l. c.) als Perchlorbutin aufgefaßten Substanz entspricht; Kp. 210–212° unter leichter Zers., Kp.<sub>17</sub> 180–230°, D.<sub>30</sub><sup>30</sup> 1,661. Chinolin spaltet daraus beim Erhitzen 1 Mol. HCl ab und gibt eine beständige, charakteristisch riechende Verb. C<sub>4</sub>HCl<sub>5</sub>, vermutlich CCl<sub>2</sub>:C:CCl·CHCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>80</sub> 130°. Erhitzen mit Na-Alkoholat führt zu einem angenehm riechenden Äther, C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>H·C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>120</sub> 240–245°; Reduktion mit Zink und Eg. gibt ein Gemisch, aus dem sich Allylchlorid u. Trichlorpropylen isolieren ließen. — Die Aufarbeitung des bei der Zers. des Trichloräthylens entstandenen festen Prod. erfolgte ebenfalls durch Dest., wobei eine geringe Menge bei 240–300°, die Hauptmenge bei 300–340° übergang. Die niedriger sd. Fraktion enthielt *Pentachlorbenzol*, C<sub>6</sub>HCl<sub>5</sub> (gibt mit rauchender HNO<sub>3</sub> Tetrachlornitrobenzol), F. 85–86°, und *2,3,4-Trichlorbenzalchlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·CHCl<sub>2</sub> (gibt mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Trichlorbenzaldehyd), F. 83–84°, Kp. 275–280°. Beide Verb. sind nur zu 0,1–0,2% im Rohprodukt enthalten.

Die 20–25% des Rohprod. betragende Hauptfraktion bestand fast ganz aus *Hexachlorbenzol*, doch läßt sich mit w. A. noch in einer 0,3–0,5% des Rohprod. betragenden Ausbeute *2,3,5,6-Tetrachlorbenzotrichlorid*, C<sub>6</sub>HCl<sub>7</sub> (Formel nebenstehend)



herauslösen; farblose Krystalle (aus A.), F. 101–102°, Kp. unzers. 320–330°; ll. in organischen Lösungsmitteln, sublimierbar. Durch KMnO<sub>4</sub> nicht oxydierbar, gibt mit Chromsäure rasch Chloranil, mit h. alkoh. Kali den angenehm

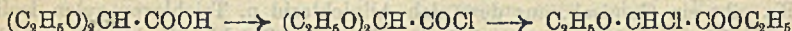
riechenden *2,3,5,6-Tetrachlororthobenzoesäuretriäthylester*, C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>H·C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Kp.<sub>120</sub> 240–245°. Chromsäure oxydiert den Äther sofort, verd. HNO<sub>3</sub> langsam zu Chloranil. Die Verseifung zu der entsprechenden Tetrachlorbenzoesäure mit W. ist noch bei 250° außerordentlich langsam. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 312–22. 22/3. Gießen. Phys.-chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

**S. Smirnow**, *Zur Frage über die Einwirkung von Isoamylnitrit auf Amine und Amide*. Vf. untersuchte die Einw. von Isoamylnitrit auf Amine und Amide, um diesen Reaktionsmechanismus mit der Einw. von salpetriger Säure auf Amine und Amide zu vergleichen. Isoamylnitrit gibt mit Acetamid in der Wärme Isoamylalkohol, Essigsäure, Isoamylacetat, N und Wasser; mit Carbamid Carbaminsäureisoamylester, Isoamylalkohol, CO<sub>2</sub>, N, H<sub>2</sub>O; mit Isoamylamin Isoamylalkohol, N;

mit Dibenzylamin Nitrosodibenzylamin und Isoamylalkohol; mit Diphenylamin Nitrosodiphenylamin u. Isoamylalkohol. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1—17. 8/2.) FRÖHLICH.

E. E. Blaise und L. Picard, *Bildungsweise des Chloräthoxyessigsäureäthylesters. Verwendung dieses Esters zur Synthese der  $\alpha$ -Oxysäuren.* (Vgl. S. 869. 1117.) Bei der Darst. der Diäthoxyessigsäure nach der Methode von SCHREIBER erhält man ein unreines Prod., welches man esterifizieren und sodann der fraktionierten Dest. unterwerfen muß. Hierbei erhält man das Alkoholat des Glyoxylsäureäthylesters und den Diäthoxyessigsäureäthylester, Kp.<sub>15</sub> 87—90°. Die Verseifung des letzteren bei niedriger Temp. lieferte die freie Diäthoxyessigsäure, dickliche, im Vakuum nur in sehr kleinen Mengen destillierbare Fl., Kp.<sub>11</sub> 108—110° unter beträchtlicher Zers. Läßt man auf diese S. Thionylchlorid einwirken, so erhält man an Stelle des zu erwartenden Säurechlorids ein Glyoxylsäureanhydrid, ferner die Verb. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>·O·SO·Cl, Kp.<sub>60</sub> 50—53°, und Chloräthoxyessigsäureäthylester, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·CHCl·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, bewegliche, nicht unangenehm riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> 79—81°, reagiert nicht mit k. W. Der letztere Ester liefert bei der Kondensation mit Propylzinkjodid  $\alpha$ -Äthoxy-n-valeriansäureäthylester.  $\alpha$ -Äthoxy-n-valeriansäure, Kp.<sub>11</sub> 114°; Amid, F. 91°; Anilid, F. 68°; p-Toluid, Kp.<sub>11</sub> 184°; das Ca-Salz krystallisiert mit 2 Mol. W. — Der Chloräthoxyessigsäureäthylester läßt sich durch Chlorieren von Äthoxyessigsäureäthylester direkt nicht darstellen, wohl aber durch Einw. von Thionylchlorid auf das Alkoholat des Glyoxylsäureäthylesters, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·CHOH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, bei 75—80°, wobei als Nebenprod. ein Glyoxylsäureanhydrid entsteht.

Bei der Einw. des Thionylchlorids auf die Diäthoxyessigsäure hat also eine molekulare Umlagerung:



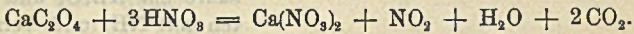
stattgefunden. — Die Kondensation der Alkylzinkjodide mit dem Chloräthoxyessigester wäre ein Weg zur Synthese der  $\alpha$ -Oxysäuren, wenn es gelänge, den Chloräthoxyessigester auf leichte Weise darzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 960—62. [3/4.\*]) DÜSTERBEHN.

Hans Euler, *Über die Spaltung der Milchsäure und der Brenztraubensäure.* Vorläufige Mitteilung. Freie Milchsäure und andere Oxysäuren zerfallen im ultravioletten Licht unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>, auch in Abwesenheit irgendeines Katalysators (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 8. 1911). Noch schneller findet eine solche Zers. bei  $\alpha$ -Ketosauren statt, sowohl bei ein- als zweibasischen. Wie bei den Photokatalysen durch Mangan- und Eisensalze (S. 56) hat sich sowohl in bezug auf den Gang der Milchsäurespaltung, als in bezug auf die relative Zeretzlichkeit der verschiedenen Oxy- und Ketosauren eine unverkennbare Parallelität ergeben zwischen der *Wrkg. des ultravioletten Lichts und der der Gärungsorganismen* (vgl. auch NEUBERG, HILDESHEIMER, S. 1603). — Die Verss. wurden mittels Uviolampe durchgeführt; die Lsgg. befanden sich in kleinen flachen Kolben aus reinem durchsichtigen Quarz. Die Milchsäure (0,25/1-n., 0,5/1-n. und 1/1-n.) lieferte ein Gas, das zu 90% aus CO<sub>2</sub> bestand, ferner Äthylalkohol und keine FEHLINGSche Lsg. reduzierende Substanz. Auch eine Mischung von äquivalenten Mengen Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt unter der Einw. ultravioletter Strahlen in CO<sub>2</sub> u. Äthylalkohol; daneben bilden sich Aldehydharz und vermutlich Aldol u. Crotonaldehyd. Die Kondensationen des Acetaldehyds, welche sonst nur in alkal. Lsg. eintreten, gehen im ultravioletten Licht also auch in neutraler Lsg. vor sich. — Bei beiden SS., Milch- und Brenztraubensäure, spalten sich in verd. u. konz. Lsgg. pro Einheit belichteter Oberfläche beinahe die gleichen Mengen CO<sub>2</sub> ab, die Menge pro

Zeiteinheit ist bei Brenztraubensäure etwa 6 mal größer als bei Milchsäure. Bei der Lichtspaltung von Brenztraubensäure entsteht offenbar zunächst Acetaldehyd, der sich unter dem Einfluß des Lichts teils kondensiert, teils in Alkohol u. Essigsäure spaltet. — Alanin spaltet unter denselben Bedingungen unerwarteterweise nur langsam  $\text{CO}_2$  ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 311—14. 29/4. [8/3.] Biochem. Lab. d. Hochschule. Stockholm.)

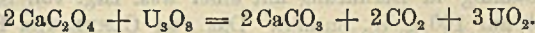
BLOCH.

**W. Oechsner de Coninck** und **A. Raynaud**, *Über einige Reaktionen des Calciumoxalats*. Leitet man Chlor über pulverisiertes  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ , so tritt bei gelindem Erhitzen Umsetzung in  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CO}_2$  ein. Dieselbe Rk. vollzieht sich auf Zusatz von konz.  $\text{HCl}$  zu einem Gemisch von Calciumoxalat u.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Brom und Jod wirken auf das Calciumoxalat in analoger Weise. — Calciumoxalat löst sich in konz.  $\text{HCl}$  beim Erwärmen allmählich auf; beim Kochen der Lsg. entwickelt sich eine geringe Menge  $\text{CO}_2$ . Leitet man trockenes  $\text{HCl}$ -Gas über Calciumoxalat, so tritt bei beginnender Rotglut Rk. unter B. von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  ein.  $\text{HBr}$  verhält sich dem Calciumoxalat gegenüber wie die  $\text{HCl}$ . — Konz. gewöhnliche  $\text{HNO}_3$  löst das Calciumoxalat bei gelinder Wärme auf; bei stärkerem Erhitzen der Lsg. erfolgt Rk. gemäß der Gleichung:

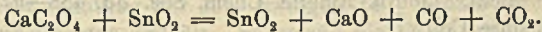


Mit überschüssiger konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickeln die Oxalate beim Erhitzen bekanntlich ein Gas aus gleichen Vol.  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ . — Beim trockenen Erhitzen verliert das Calciumoxalat oberhalb  $100^\circ$  zunächst sein Krystallwasser, bei beginnender Rotglut setzt dann eine Entw. von  $\text{CO}_2$  ein, die sich ziemlich lange fortsetzt, wobei gleichzeitig eine allmähliche Verkohlung der M. eintritt. Bei lebhafter Rotglut entwickelt sich sodann plötzlich eine gewisse Menge  $\text{CO}$ . Das Gleiche gilt auch für die anderen Oxalate.

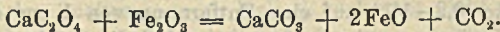
Gleiche Mol. Calciumoxalat und  $\text{SiO}_2$  (Sand) liefern bei lebhafter Rotglut  $\text{CO}_2$  und Calciumsilicat,  $\text{CaSiO}_3$ , während in Ggw. eines größeren Überschusses von  $\text{SiO}_2$  in der Hauptsache ein Dicalciumtrisilicat,  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ , entsteht. Überschüssige Borsäure liefert unter den gleichen Bedingungen  $\text{CO}_2$  und ein Gemisch verschieden basischer Borate. Wie die Borsäure verhält sich auch  $\text{TiO}_2$ . Uranhydrat,  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , reagiert mit Calciumoxalat bei Dunkelrotglut im Sinne folgender Gleichung:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Ähnlich verläuft die Rk. beim Erhitzen von Calciumoxalat mit Uranosouranioxyd:



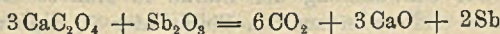
$\text{SnO}_2$  reagiert mit Calciumoxalat bei Dunkelrotglut in folgendem Sinne:



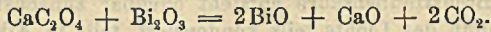
B. von  $\text{CaSnO}_3$  erfolgt erst bei höherer Temp.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wirkt auf das Calciumoxalat bei Dunkelrotglut in folgender Weise:



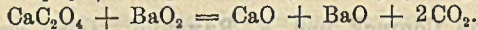
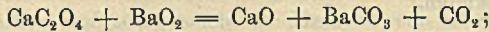
$\text{Fe}_3\text{O}_4$  reagiert in ähnlicher Weise. Bei der Einw. von  $\text{PbO}_2$  auf Calciumoxalat entwickelt sich bei heller Rotglut  $\text{CO}_2$ , während ein Gemisch von  $\text{CaO}$ , Mennige u. etwas Bleiglätte zurückbleibt. Mennige reagiert in analoger Weise unter Entw. von  $\text{CO}_2$  und B. von  $\text{CaO}$  und  $\text{PbO}$ .  $\text{MnO}_2$  reagiert mit Calciumoxalat gemäß folgender Gleichung:  $2\text{CaC}_2\text{O}_4 + 3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{CO}_2 + 2\text{CaO}$ .  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  entwickelt beim Erhitzen mit Calciumoxalat nur  $\text{CO}_2$ ; bei Verwendung von 3 Mol. Oxalat auf 1 Mol.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wird ein Teil des Oxyds im Sinne der Gleichung:



zu Metall reduziert.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  liefert unter den gleichen Bedingungen Wismutoxydul:



$\text{BaO}_2$  reagiert mit Calciumoxalat bei gelindem Erhitzen unter Glüherscheinungen im Sinne der beiden Rkk.:



(Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 301—6. 5/4. Montpellier. Chem. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

L. A. Pratt und C. James, *Yttriumkaliumoxalat*. Durch Schütteln von  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  mit W. bei  $25^\circ$  und Analyse der Lsgg. und Bodenkörper haben Vff. die Existenz eines Doppelsalzes  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  sichergestellt. Die Reinigung des Y wurde nach dem früher (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 873; C. 1910. II. 629) beschriebenen Verf. ausgeführt. In den über den Salzen stehenden Lsgg. bestimmen Vff. die Oxalsäure durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$ , zur Best. des

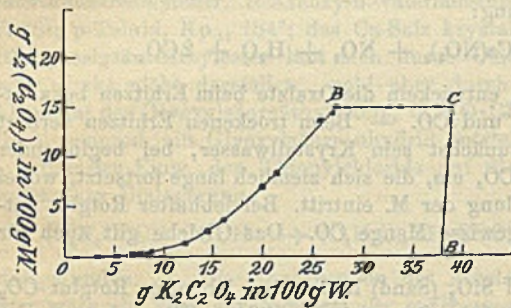


Fig. 69.

$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Das Kurvenstück  $CD$  zeigt, daß die Löslichkeit des K-Oxalats in Ggw. von Y-Oxalat zunimmt. — Vff. stellten das Y-K-Oxalat durch Kristallisieren von Y-Oxalat aus einer h., konz. K-Oxalat-Lsg. dar u. wuschen die Mutterlauge mit Ammoniumacetat oder besser mit Glycerin und schließlich mit A. aus. Das Salz ist beständig in Berührung mit einer wss. Lsg. von  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , die mehr als 27,5 g Oxalat auf 100 g W. enthält. Das von CLEVE und HOEGLUND (Bull. Soc. Chim. Paris 19. 193. 289) beschriebene Doppelsalz  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  existiert bei  $25^\circ$  nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 488—92. März. Durham. N. H. New-Hampshire Coll.)  
PINNER.

L. Massol, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Stärke*. Setzt man Lsgg. von l. Stärke (0,2—1%) auf eine Entfernung von 1 cm einer Quarzquecksilberlampe (300 Watt) aus, so beobachtet man, daß die Stärke allmählich aufhört, Jod zu bläuen; wie bei der Verzuckerung wird die ursprünglich blaue Farbe violett, rot, rosa und schließlich braun. Noch schneller erfolgt die Umwandlung der Stärke, wenn die Konzentration der Lsg. abnimmt, und die Lsg. angesäuert wird. FEHLINGSche Lsg. wird nach der Bestrahlung der Lsg. deutlich reduziert. Alkohol fällt in geringerem Maße; der in A. I. Teil, der Reduktionswrkgg. zeigt, ist rechtsdrehend. Der von den ultravioletten Strahlen gebildete Zucker scheint Maltose zu sein. Die Umwandlung der Stärke in Maltose ist ein rein photochemisches Phänomen und weder auf den Einfluß der S., noch auf die Wrkg. der

Temp., noch auf die Ggw. von  $H_2O_2$  zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 902—4. [27/3.\*])  
BUGGE.

Henri Van Laer, *Neue Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Verzuckerung von Stärke*. III. Mitteilung. (Vgl. S. 132.) Verss. über die Einw. von Malzextrakt und Diastaselsgg. auf Stärkelsgg. haben zu folgenden Resultaten geführt: 1. Das Auftreten der reduzierenden Körper, als Maltose berechnet, bei der Verzuckerung löslicher Stärke unter der Einw. einer begrenzten Menge Amylase erfolgt im Sinne des logarithmischen Gesetzes der unimolekularen Rkk. — 2. Eine große Anzahl sekundärer Vorgänge sind imstande, die Kurve, welche die Geschwindigkeit der Verzuckerung wiedergibt, zu modifizieren; unter bestimmten Einflüssen erfolgt eine Beschleunigung der Rk., und die Kurve wird eine Gerade oder eine andere Kurve mit weniger steilem Anstieg; unter anderen Einflüssen wird die Rk. langsamer. — 3. Unter den sekundären Vorgängen, welche das Hauptphänomen verschleiern, sind zu nennen die Geschwindigkeit, mit welcher die Verzuckerung sich vollzieht, selbst, die Heterogenität der Stärke, die Abschwächung der Diastase durch die Wärme, die Rolle der chemischen Agenzien, die Koagulationen, welche im Verlauf der Rk. erfolgen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 84—109. 15/4. [4/2.\*] Gent.)  
HENLE.

M. Marquoyrol und D. Florentin, *Über die Salpetrigsäureester der Cellulose*. Vff. sind der Ansicht, daß NICOLARDOT u. CHERTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 719; C. 1910. II. 1888) noch keinen Beweis für die Existenz von Salpetrigsäureestern der Cellulose erbracht haben, da Salpetrigsäureester mit niedrigerem N-Gehalt, welche Vff. aus Viscoseseide, Kupferseide oder Watte u.  $HNO_3$  bei Ggw. von Harnstoffnitrat, also bei völligem Ausschluß von nitrosen Dämpfen dargestellt haben, ebenso wie die angeblichen Salpetrigsäureester, in Aceton unl. sind und bei der Verseifung Nitrit liefern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 306—9. 5/4.)  
DÜSTERBEHN.

Hermann Suida jun., *Studien über unsymmetrische, aromatische Derivate des Oxamids*. II. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 583; C. 1910. II. 881.) Vff. berichtet über weitere *unsymmetrische Diaryloxamide* und ihr Verhalten bei der *Verseifung in alkal. Lsg.* Die neuen Verbb. sind Oxanilide, in die einseitig die  $CO_2H$ -,  $NH_2$ -,  $OH$ - oder  $\cdot N:N \cdot C_6H_5$ -Gruppe eingeführt ist; ferner wurde ein  $\alpha$ -Naphthylphenyloxamid erhalten, das in jedem Kern eine Nitrogruppe enthielt. — Die Kondensation:



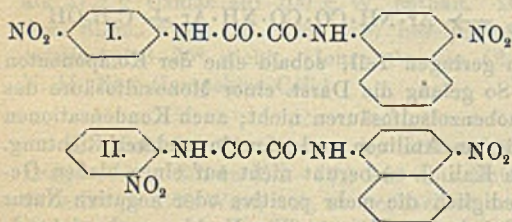
verläuft in dieser Richtung nur zum geringen Teil, sobald eine der Komponenten stark aktive Substituenten enthält. So gelang die Darst. einer Monosulfosäure des Oxanilids aus Oxanilester und Aminobenzolsulfosäuren nicht; auch Kondensationen von Aminooxanilsäuren mit substituierten Anilinen verlaufen in anderer Richtung. — Der Verlauf der Spaltung durch Kali (l. c.) beruht nicht auf einer bloßen Gewichtswirkung der Reste; es ist lediglich die mehr positive oder negative Natur des einen Kerns ausschlaggebend. Bei den neu dargestellten Verbb. wurde nirgends das Auftreten von Oxalsäure bei der Spaltung beobachtet. Dieses Ausbleiben einer sekundären Rk. (Zerfall einer primär entstandenen Oxaminsäure) ist um so bezeichnender für die stufenweise Verseifung, als einzelne der entstehenden Aryloxaminsäuren ausnehmend labil sind und durch bloßes Erwärmen mit W. leicht zerlegt werden können.

Experimenteller Teil. *Oxanilid-o-carbonsäure*,  $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , aus Oxanilsäureester u. Anthranilsäure bei 140—150° (3 Stdn.);

farblose Nadelchen mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus sehr verd. A.), F. 226—227°, sl. in A., noch leichter in Aceton, schwerer in Chlf., Ä. und Bzl. — Saures  $\text{NH}_4$ -Salz,  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ , Krystalle (aus h., schwach ammoniakal. W.), zwl. in k. W., ll. in A. und sd. W., außerordentlich krystallisationsfähig. Gibt in wss. Lsg. auch ohne Zusatz von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{CaCl}_2$  das neutrale, wl. Ca-Salz. — K- $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ , rhombische Nadeln mit  $4\text{H}_2\text{O}$  (aus h. W.). — Ag-Salz, krystallinischer Nd., fast unl. in sd. W., sehr lichtempfindlich. — Ca( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ )<sub>2</sub>, Nadelchen, swl. in sd. W. — Ba-( $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ )<sub>2</sub>· $\text{H}_2\text{O}$ , krystallinischer Nd. — Cu-Salz, hellgrüner, amorpher Nd. — Mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  gibt die S. eine blutrote Färbung. Die Spaltung durch sd., alkoh. KOH erfolgt nur einseitig, wobei der die  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppe enthaltende Kern eine größere Verwandtschaft zum Oxalsäurerest beweist als der nicht substituierte; die Reaktionsprodd. sind Anilin und Kynursäure (Oxalylanthranilsäure).

*p*-Phenylazooxanilid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Oxanilester und *p*-Aminoazobenzol bei 140—150° (1 Stde.); ockergelbe Krystallschüppchen (aus sd. Eg.), F. 256—257° ohne Zers.; swl. in Bzl. Gibt eine dunkelcarminrote TAFELSche Rk. Durch sd., alkoh. KOH erfolgt einseitige Spaltung unter Ablösung des höher substituierten Kernes; es entstehen *p*-Aminoazobenzol u. Oxanilsäure. — *p*-Aminooxanilid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , aus 10 Tln. Oxanilester und 4,6 Tln. *p*-Phenylendiamin bei 150—155° im  $\text{CO}_2$ -Strom (1 Stde.); farblose Prismen und Platten (aus sd. A. und Bzl.), F. 215°; unl. in W., ll. in Eg., sd. A. oder Bzl., swl. in verd., h. Mineralsäuren. Gibt diazotiert mit R-Säure einen roten, wl. Farbstoff; TAFELSche Rk. matt braunstichig carminrosa. Durch h., alkoh. KOH erfolgt doppelseitige Spaltung in 2 Oxaminsäuren (Oxanilsäure und *p*-Aminooxanilsäure) und 2 Basen (Anilin und *p*-Phenylendiamin), ohne daß die primären Spaltprodukte weiter zerlegt werden. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl}$  und  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , Krystalle aus h. alkoh. Lsg. der Base mit HCl, bezw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Neben dem *p*-Aminooxanilid entsteht eine in A. unl. Verb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_6$ , die man fast ausschließlich erhält, wenn man 2 Mol. Oxanilester mit 1 Mol. Diamin reagieren läßt; fast unl. in allen organischen Lösungsmitteln, l. in w., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fällt beim Eingießen in W. als schleimiger Nd. wieder aus. Wird durch h., alkoh. KOH nur sehr langsam verseift unter B. von Oxanilsäure, *p*-Phenylendiamin und einer in Ä. unl. S., wahrscheinlich Aminooxanilsäure. Gibt die TAFELSche Rk. in feurig dunkelcarminroter Farbe. — *p*-Nitrooxanilid wird durch Eg. u. Zinkstaub auch bei langem Kochen nicht angegriffen; auch *p*-Phenylazooxanilid ließ sich nicht zur Aminoverb. reduzieren.

$\alpha$ -Naphthylphenyloxamid gibt mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) auf dem Wasserbad ( $\frac{1}{2}$  Stde.)



4-Nitro- $\alpha$ -naphthyl-*p*-nitrophenyloxamid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{I}$  (gelbe Nadelchen aus Eg., sintert bei 230° und zersetzt sich dann allmählich; gibt keine TAFELSche Rk.; swl. in sd. A. und Bzl., ll. in sd. Eg., unl. in SS., rot l. in KOH), nebenbei 4-Nitro- $\alpha$ -naphthyl-*o*-nitrophenyloxamid = II., das beim Umkrystallisieren aus Eg. in die Mutterlauge geht. TAFELSche Rk. dunkelrotbraun. Bei der Verseifung des nicht durch Eg. getrennten Nitrierungsprod. tritt beiderseitige Spaltung in Nitrooxaminsäuren und Nitroarylamine (*o*- und *p*-Nitranilin, 4-Nitro-1-naphthylamin) ein.

Die Kondensation von 1 Mol. Oxanilester mit 1 Mol. *m*-Aminophenol bei 150 bis 160° liefert nur eine geringe Ausbeute an *m*-Oxyoxanilid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , das aus der Reaktionsmasse durch Umkrystallisieren



aus A., Extraktion des beim Verdampfen der Mutterlaugen bleibenden Rückstandes mit k. wss. NaOH und sofortiges Ansäuern zu gewinnen ist; schwach pfrsichrote Blättchen (aus 30% ig. A.), sl. in verd. wss. u. alkoh. NaOH, Aceton u. w. A., ll. in Eg. und verd. A., wl. in h. W. u. Bzl. TAFELSche Rk. blutrot. Heißes alkoh. Alkali spaltet doppelseitig in Anilin, m-Aminophenol, Oxanilsäure u. m-Oxyoxanilsäure. — Das Hauptprod. bei der Rk. zwischen Oxanilester u. m-Aminophenol ist eine Verb.  $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ , anscheinend durch Austritt von 1 Mol.  $H_2O$  aus 4 Mol. Oxyoxanilid entstanden; schwach rosa, monokline Krystalle (aus 60% ig. Essigsäure oder A.), F. 246—247°. Unl. in verd. wss. NaOH, W. u. Bzl., sl. in Aceton, ll. in alkoh. NaOH u. h. Eg., wl. in 95% ig. A., swl. in verd. A. u. k. Eg. TAFELSche Rk. violett. Gibt bei längerem Schütteln mit verd. wss. NaOH unaufhörlich geringe Mengen m-Oxyoxanilid ab. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverb.  $C_{16}H_{14}O_4N_2$ ; Krystalle (aus A.), F. 176—178°, unl. in wss. NaOH. Die komplexe Verb. entsteht nicht durch einfaches Erhitzen des m-Oxyoxanilids. Durch Verseifung mit 8 Mol. KOH entstehen dieselben Spaltstücke wie aus m-Oxyoxanilid, durch Totalverseifung mit konz. NaOH Anilin, m-Aminophenol und Oxalsäure. — p-Aminophenol gibt mit Oxanilester eine Verb. von derselben Zus.  $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ ; schwach violett (aus Eg.), F. 246—250°; unl. in wss. NaOH. (Monatshefte f. Chemie 32. 197—223. 30/3. [12/1.\*] Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

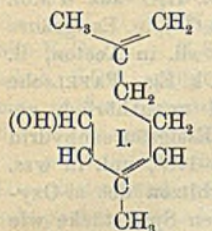
Hans Stobbe, *Bleichung und Polymerisation*. Die Polymerisationen einiger Äthylenderivate lassen sich strukturell in der Weise deuten, daß zwei Moleküle der monomeren Verb. unter Verlust von Doppelbindungen und Herstellung neuer einfacher Bindungen addiert werden, wie es bei dem Übergang von *Zimtsäure* in  *$\alpha$ -Truxillsäure* der Fall ist. Derartige Konstitutionsänderungen bedingen nach den bisherigen Erfahrungen große Änderungen der Lichtabsorption, die in den Fällen, in denen das Monomere farbig und das Dimere farblos ist, schon rein äußerlich durch eine Farbaufhellung wahrgenommen werden, so bei der Polymerisation der gelben *Cinnamalmalonsäure* zur farblosen *Diphenylcyclobutanbismethylenmalonsäure* (RIIBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2412; C. 1902. II. 444) und der des gelben *Cinnamalacetophenons* zu dem farblosen *dimere Keton*, ( $C_{17}H_{14}O$ )<sub>2</sub> (STOBBE, RÜCKER, S. 1414). Da solche Dimerisationen in der Regel durch die Wrkg. des Lichtes beschleunigt oder bisweilen erst hierdurch realisierbar werden, so haben wir es hier mit Bleichungserscheinungen zu tun, deren systematische Unters. der Vf. in Angriff genommen hat. — Der Vf. hat die oben genannten sechs Verbb. in äquimolekularen, alkoh. Lsgg. auf ihr Verhalten gegen ultraviolettes Licht geprüft. Die *Zimtsäure* absorbiert stark selektiv; sie zeigt bei großer Verdünnung ein tiefes und breites Band, dessen Boden zwischen 3600—3700 liegt. Im Gegensatz hierzu ist die *Truxillsäure* bei gleicher Konzentration lichtdurchlässig und zeigt erst bei viel größerer Konzentration ein kleines Band mit der Maximalabsorption bei 3900. Die *Cinnamalmalonsäure* absorbiert stärker selektiv als die *Zimtsäure*. Ihr außerordentlich tiefes u. breites Band (Maximum bei 3100) ist weit nach dem sichtbaren Teil des Spektrums verschoben. Ihr *Polymeres* absorbiert bei gleicher Verdünnung nur im äußersten Ultraviolett, und zwar nur kontinuierlich. Das *Cinnamalacetophenon* und sein *Dimeres* sind in spektroskopischer Hinsicht vollkommene Analoga der *Cinnamalmalonsäure* und ihres Polymeren. Das Monomere zeigt ein großes Band (Maximum bei 2900), während das Dimere nur kontinuierlich u. viel weiter im Ultraviolett absorbiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 960—63. 6/5. [1/4.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

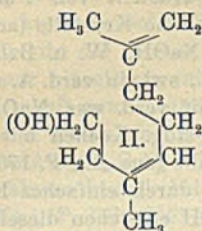
F. W. Semmler und E. Schoßberger, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Enolisierung des Citrals; Darstellung von Isogeraniol,  $C_{10}H_{18}O$ )*. Vf.

hat Citral der Rk. mit Essigsäureanhydrid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2014; C. 1909. II. 211) unterworfen, wobei sich durch Verseifung der Doppelbindung nach der  $\text{CH}_2$ -Gruppe aus dem enol-Citralacetal *Isogeraniol* bildet.

Experimenteller Teil. *Enolcitralacetal*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}:\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  (I.). Kocht man Citral mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Na-Acetat ca. 1 Stde., so erhält man bei der Aufarbeitung des Rk.-Prod. ein Öl, dessen Fraktion  $\text{Kp}_{10}$



Enolform des Citrals.



Isogeraniol.

118—126°,  $D_{20}^{20}$  0,9420,  $n_D = 1,5010$  aus *Enolacetal* besteht, während die Fraktion  $\text{Kp}_{10}$  135—145°,  $D_{20}^{20}$  0,9670,  $n_D = 1,4958$  sich größtenteils als *Citralsdiacetal* erwies. Bei der Verseifung des Enolacetats konnte der zugehörige Aldehyd nicht regeneriert werden, da weitgehende Verharzung eintrat. *Isogeraniol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$  (II.). Die Reduktion des Enolacetats in Methylalkohol mit Na-Amalgam liefert einen Alkohol von rosenähnlichem Geruch, der

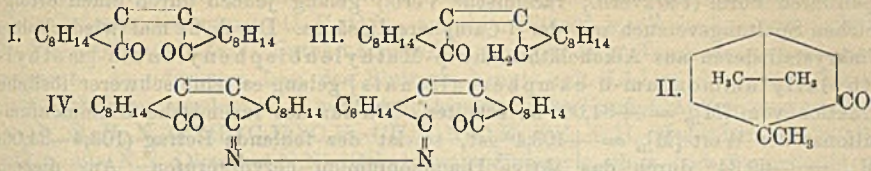
nicht mit Geraniol oder Nerol identisch ist. Die Konstanten des über die Phthalestersäure gereinigten Isogeraniols sind  $\text{Kp}_0$  102—103°;  $D_{20}^{20}$  0,8787;  $n_D = 1,47325$ . Das nach v. SODEN u. TREFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 911; C. 1906. I. 1252) dargestellte *Isogeranyldiphenylurethan*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , F. 73°, war frei von Neryl- und Geranylurethan. Durch Verseifung ließ sich der Alkohol regenerieren. *Tetrabromid* und *Phenylurethan* waren ölig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 991—95. 6/5. [31/3.].)

ALEFELD.

Paul Jeancard und Conrad Satie, *Die Rosmarinöle und ihre hauptsächlichsten Merkmale*. Man unterscheidet nach den Produktionsstätten des Öles französisches, österreichisches (italienisches), spanisches u. afrikanisches Rosmarinöl. Die physikalischen Konstanten dieser vier Öle müssen sich in folgenden Grenzen bewegen:  $D_{15}^{15}$  0,900—0,920, Drehungsvermögen 0 bis +12°, Verseifungszahl nach der Acetylierung 35—60, Gesamtborneolgehalt 9—18%, l. bei 15° in 0,1—0,5 Tln. 90%ig., in 0,5—1 Tl. 86%ig. A. Der Best. der Löslichkeit in 80%ig. A. und des Gehaltes an Bornylacetat ist kein besonderer Wert beizumessen. Die kürzlich von PARRY aufgestellten Grenzwerte sind unannehmbar. Ebenso ist die VZ. nach den von den Vf. in ihrem Abriß der Riechstoffchemie 1904 angegebenen Methode, aber nicht nach der Vorschrift der U. S. P. VIII. auszuführen. Eine Verwechslung mit *Salbeiöl* gibt sich leicht durch die abweichenden Konstanten dieses Öles:  $D_{15}^{15}$  0,9250—0,9300, Drehungsvermögen +10 bis +20°, VZ. 30—40, VZ. nach der Acetylierung 70—90, l. in 1—2 Tln. 80%ig., 1,5—5 Tln. 75%ig., 8—12, bezw. 20 Tln. 70%ig. A., zu erkennen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 125—31. 23/4.) DÜSTERB.

Giuseppe Oddo, *Über einige Derivate des Dicumphers*. Vf. stellt einige Angaben von CASTELLANA und FERRERO (S. 882) richtig. So hat Vf. bereits 1893, nicht erst 1897, wie jene Forscher annehmen, das *Dicumphochinon* (Formel I.) entdeckt u. ihm bereits die erst 10 Jahre später von MALMGREN benutzte Formel gegeben. Die durch die KOMPASche Synthese 1903 begründete Campherformel II. wird überhaupt vielfach mit Unrecht KEKULÉ-BREDTSCHE Formel genannt — diese Bezeichnung betrifft eine vom Vf. (Gazz. chim. ital. 21. II. 505) als ungenau erwiesene Konstitutionsformel — richtiger wäre es, sie als ODDO-BREDTSCHE Formel anzuführen. Unzweckmäßig, ja falsch ist die von CASTELLANA und FERRERO (l. c.) gewählte Benennung *Dicumphenon*; dieser Name kommt nach der vom Vf. bereits früher aufgestellten Nomenklatur der Verb. der Formel III. zu. Ebenso unhaltbar ist die

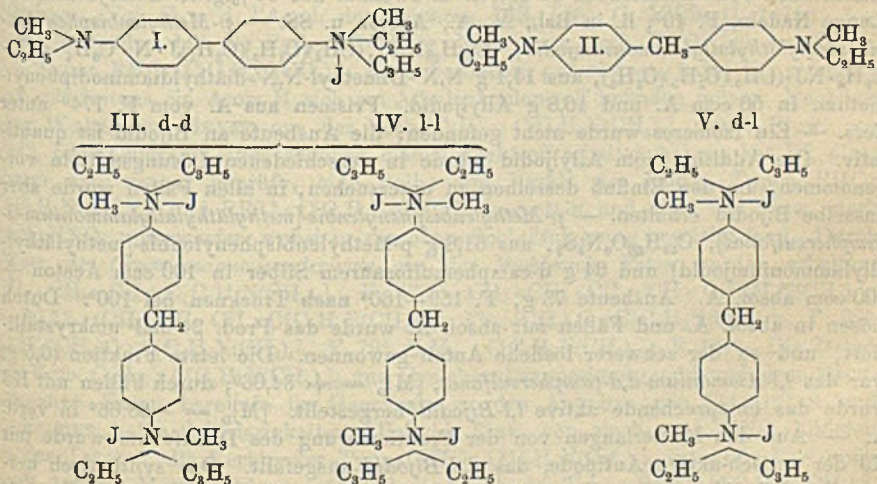
von CASTELLANA und FERRERO angenommene Bezeichnung *Dicamphenonazin* für die vom Vf. bereits als Azin des Dicamphochinons beschriebene Verb., die rationell



als *Dicamphenazin* anzuführen wäre, während der Name *Dicamphenonazin* dem bisher unbekanntem Körper der Formel IV. zukäme. Entgegen CASTELLANA und FERRERO (l. c.) ist *Dicamphochinon* mit Wasserdampf wenig flüchtig. (Gazz. chim. ital. 41. I. 126—31. 17/4. [Jan.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

**B. Bysov**, *Zur Kenntnis der Kaltvulkanisation*. (Vgl. S. 314 u. 733.) Es wird der *Einfluß der Feuchtigkeit* im Kautschuk und im Benzin auf die Kaltvulkanisation studiert. Im Gegensatz zu HINRICHSSENS Ansicht (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 65; C. 1910. II. 1654) wird, wenn Feuchtigkeit nicht ausgeschlossen ist, gerade weniger Schwefel gebunden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 209. April. [4/17/2.] Lab. Russ.-Americ. India Rubber Co. St. Petersburg.) BLOCH.

**E. Fröhlich**, *Über Spaltungen von asymmetrischen Diammoniumverbindungen in optische Antipoden*. Vf. stellte eine Reihe von ditertiären Basen her, um durch Anlagerung von Halogenalkylen oder Halogenarylen zu asymmetrischen Diammoniumverbindungen zu gelangen. Derivate des Benzidins, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diäthylbenzidin sind nicht dazu geeignet, da nur einer der beiden tertiären Stickstoffe in die Ammoniumverb. übergeht (I). Derivate des Diphenylmethans dagegen, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diäthyl-diaminodiphenylmethan (II), geben leicht die gewünschten asymmetrischen Diammoniumverb. A priori könnten drei Isomere auftreten, von denen zwei optisch entgegengesetzt aktiv (III. und IV.), das dritte dagegen intramolekular kompensiert sein könnte (V.). — Bei der Anlagerung von



zwei Molekeln Allyljodid entstand p-Methylenbisphenylenbis-[methyl-äthylallylammoniumjodid] (III—V), das jedoch quantitativ nur in einer einzigen

Form gefunden wurde. Alle Vers., eine event. mögliche Umlagerung hervorzurufen, schlugen fehl (siehe experimentellen Teil). Die Zugehörigkeit dieses Bijodids zur spaltbaren Form (Paraverb., racemische Verb.) gelang jedoch durch einen erfolgreichen Spaltungsversuch mit der *d*-Camphersulfosäure. Durch 24 mal wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkoholäther des *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylallylammonium-*d*-camphersulfonats] gelang es, eine schwerer lösliche Fraktion vom  $[M]_D = +34,06^\circ$  zu erhalten. Da für das racemische Diammoniumsulfonat der Wert  $[M]_D = +103,4^\circ$  ist, so ist der fehlende Betrag  $(103,4 - 34,06)$   $[M]_D = -69,34^\circ$  durch das aktive Diammonium hervorgerufen. Aus diesem Disulfonat konnte das entsprechende aktive Bijodid,  $[M]_D = -68,66^\circ$ , hergestellt werden. Aus den Mutterlaugen wurde der optische Antipode das *d,d*-Bijodid isoliert. — Die Spaltung gelang auch mit dem synthetisch hergestellten Dibromid.

Zwei homologe asymmetrische Diammoniumverbb., das *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylbenzylammoniumbromid] u. das *p*-Methylenbisphenylenbis-[methylpropylallylammoniumjodid] konnten nicht gespalten werden, so daß deren Zugehörigkeit zur Para- oder Antireihe vorläufig nicht entschieden ist.

*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthylbenzidin,  $C_{18}H_{24}N_2$ , aus 32 g Methyläthylanilin, 130 g konz.  $H_2SO_4$  und 1 g Terpentinöl bei 180–200° 3–4 Stdn. lang. Das Prod. wird in W. gegossen, die Lsg. mit  $NH_3$  neutralisiert und das ausgefällte Rohprod. nach sorgfältigem Trocknen mit Bzl. extrahiert, worin die Base ll. ist. F. 110°; ll. in Chlf., Bzl., Ä., A. Ausbeute 12 g. — *Monojodallylat des N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthylbenzidins,  $C_{21}H_{26}N_2J$ ,  $(CH_3)(C_2H_5)N \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_5)J$ , aus Dimethyldiäthylbenzidin und Allyljodid in Acetonlösung. F. 154–155° unter Zers., Prismen aus A. — *Monobrombenzylat des N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthylbenzidins,  $C_{25}H_{31}N_2Br$ , aus Dimethyldiäthylbenzidin und Benzylbromid in Acetonlsg. F. 146 bis 147° unter Zers. — *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-diaminodiphenylmethan,  $C_{19}H_{26}N_2$ ,  $(CH_3)(C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)$ , aus 56 g Methyläthylanilin, 60 ccm konz. HCl und 18 g Formaldehydlsg. (34%) 3–4 Stdn. lang bei 100°. Das mit NaOH abgesonderte Öl wird unter vermindertem Druck fraktioniert. Kp.<sub>40</sub> 282°, dickes, gelbliches Öl, das in der Kälte fest wird. Die Krystalle wurden durch Abnutschen vom anhaftenden Öl befreit u. zweimal aus 90%ig. A. umkrystallisiert. Lange Nadeln, F. 40°; ll. in Bzl., Ä., A., Aceton u. SS. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylallylammoniumjodid],  $C_{26}H_{36}N_2J_2$ ,  $(CH_3)(C_2H_5)(C_2H_5)J \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NJ \cdot (CH_3)(C_2H_5)(C_2H_5)$ , aus 14,1 g *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-diaminodiphenylmethan in 50 ccm A. und 16,8 g Allyljodid. Prismen aus A. vom F. 174° unter Zers. — Ein Isomeres wurde nicht gefunden; die Ausbeute an Bijodid ist quantitativ. Die Addition vom Allyljodid wurde in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen, um den Einfluß desselben zu untersuchen, in allen Fällen wurde aber dasselbe Bijodid erhalten. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylallylammonium-*d*-camphersulfonat],  $C_{45}H_{66}O_8N_2S_2$ , aus 61,8 g *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylallylammoniumjodid] und 64 g *d*-camphersulfosaurem Silber in 100 ccm Aceton + 100 ccm absol. A. Ausbeute 73 g, F. 159–160° nach Trocknen bei 100°. Durch Lösen in absol. A. und Füllen mit absol. Ä. wurde das Prod. 24 mal umkrystallisiert, und so der schwerer lösliche Anteil gewonnen. Die letzte Fraktion (6,5 g) war das *l,l*-Ammonium-*d,d*-camphersulfonat,  $[M]_D = +34,06^\circ$ ; durch Füllen mit KJ wurde das entsprechende aktive *l,l*-Bijodid hergestellt.  $[M]_D = -68,66^\circ$  in verd. A. — Aus den Mutterlaugen von der Fraktionierung des Disulfonats wurde mit KJ der optisch-aktive Antipode, das *d,d*-Bijodid ausgefällt. Das synthetisch hergestellte Bijodid gehörte also der racemischen Form oder der Parareihe an. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylallylammoniumbromid],  $C_{25}H_{30}N_2Br_2$ , aus 28,2 g *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-diaminodiphenylmethan in 10 ccm absol. A. und 24,2 g

Allylbromid; kleine Krystalle aus A.-Ä. F. 205° unter Zers. Ausbeute 49 g. Auch dieses Bibromid gehört der Parareihe an, da es analog dem obigen Bijodid mittels d-Campfersulfosäure gespalten werden konnte. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylallylammoniumnitrat],  $C_{22}H_{30}O_6N_4$ , aus dem Bijodid in alkoh. Lsg. mit  $AgNO_3$ . F. 164—165° unter Zers. Enthält Krystallalkohol, der beim Trocknen im Exsiccator weggeht. Aus der wss. Lsg. des Binitrats konnte mit KJ-Lsg. das obige Bijodid zurückerhalten werden. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylbenzylammoniumjodid],  $C_{33}H_{40}N_2J$ ,  $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)J \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot J \cdot (C_6H_5 \cdot CH_2)(C_2H_5)(CH_3)$ , aus *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthylidiaminodiphenylmethan und Benzyljodid in alkoh. Lsg.; kleine Krystalle vom F. 129—130° unter Zers. Zersetzt sich langsam beim Stehen. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylbenzylammoniumbromid],  $C_{33}H_{40}N_2Br_2$ , aus *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthylidiaminodiphenylmethan und Benzylbromid in absol. A. kleine Prismen aus A.-Aceton. F. 145° unter Zers. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methyläthylbenzylammonium-d-campfersulfonat],  $C_{63}H_{70}O_6N_2S_2$ , aus dem entsprechenden Bibromid u.  $\alpha$ -campfersulfosaurem Silber in A.-Acetonlsg. Prismen vom F. 130—140°.  $[M]_D = +97,07^\circ$ . Spaltungsvers. durch Fraktionierung des Disulfonats blieben resultatlos. — *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipropylidiaminodiphenylmethan,  $C_{21}H_{30}N_2$ ,  $(CH_3)(C_6H_7) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_6H_7)$ , aus 29,8 g Methylpropylanilin, 30 g konz. HCl und 9 g Formaldehydlösung, 4 Stdn. lang bei 100°. Kp.<sub>40</sub> 295—297°. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methylpropylallylammoniumjodid],  $C_{27}H_{40}N_2J_2$ ,  $(CH_3)(C_6H_7)(C_6H_5)J \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \cdot J(C_6H_5)(C_6H_7)(CH_3)$ , aus 31 g *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipropylidiaminodiphenylmethan und 33,6 g Allyljodid in 20 ccm A. Ausbeute 51,5 g. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus A. war der Schmelzpunkt konstant. F. 140° unter Zers. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methylpropylallylammoniumbromid],  $C_{27}H_{40}N_2Br_2$ , aus *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipropylidiaminodiphenylmethan und Allylbromid in A. Prismen aus A.-Aceton. F. 135° unter Zers. — *p*-Methylenbisphenylenbis-[methylpropylallylammonium-d-campfersulfonat],  $C_{47}H_{70}O_6N_2S_2$ , aus dem entsprechenden Bijodid und d-campfersulfosaurem Silber in A.-Acetonlsg. Prismen vom F. 130° unter Zers.  $[M]_D = +103^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1057—70. 6/5. [29/3.] Riga. Synthetisches Lab. des Polytechnischen Inst.)

FRÖHLICH.

P. Lemoult, Über die neue Serie von Leukobasen und Farbstoffen des Diphenyläthylens. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 606; C. 1909. II. 1871.) Aus dem Umstande, daß die Farbstoffbildung durch stark verd.  $HNO_2$  bei den Verb. des Typus  $RHC : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$  ganz besonders gut eintrat, hatte Vf. gefolgert, daß mindestens ein Atom H sich am Äthylenkohlenstoff befinden müsse. Nachdem aber WAHL und MEYER aus der Verb.  $C_6H_{10} : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$  durch Einw. von  $PbO_2$  oder Chloranil einen schönen blauen Farbstoff erhalten haben, hat Vf. diese Frage von neuem geprüft, eine Reihe von Verb. der beiden Typen  $RHC : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$  und  $RR'C : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$  dargestellt und diese der Einw. stark verd.  $HNO_2$  unterworfen, wobei er die obige Schlußfolgerung bestätigt fand. Durch Einw. der Organomagnesiumderivate auf das Michlersche Keton wurden erhalten:  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$ , F. 47,5°,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$ , F. 50,5°,  $(CH_3)_2CH \cdot CH : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$ , Fl.,  $(CH_3)_2C : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$ , F. 89°,  $(C_2H_5)(CH_3)C : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$ , F. 79°,  $C_6H_{10} : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$ , F. 144°. Die Darst. der Verb.  $C_6H_{10} : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$  aus Cyclohexylmagnesiumbromid und dem MICHLERSchen Keton bereitete im Gegensatz zu den Angaben von SCHMIDLIN und v. ESCHER keine Schwierigkeiten. Bei der Einw. von stark verd.  $HNO_2$  bildeten in der Tat nur die Verb. des Typus  $RHC : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$  intensive Farbstoffe nach Art des Methylenblaus, während die Verb. des Typus  $RR'C : C[C_6H_4N(CH_3)_2]$  nur außerordentlich schwache Färbungen lieferten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 962—64. [3/4.\*])

DÜSTERBEHN.

Ch. Astre und J. Vidal, *Verbindungen des Antipyrins mit den Zinnchloriden*. Läßt man eine Lsg. von 10 g  $\text{SnCl}_2$  in 100 cem  $\text{HCl}$  von  $21^\circ \text{Bé.}$ , verd. mit dem gleichen Volumen  $\text{W.}$ , in eine solche von 10 g Antipyrin in 100 cem der gleichen  $\text{HCl}$  bei  $100^\circ$  eintropfen, so erhält man beim Erkalten der Fl. weiße, klinorhombische Tafeln von der Zus.  $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_4\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{HCl}$ , erweichen bei  $80^\circ$ , schm. unscharf, unl. in  $\text{W.}$ ,  $\text{A.}$ ,  $\text{Ä.}$ ,  $\text{Chlf.}$ ,  $\text{CS}_2$  u. Aceton, l. in h. konz.  $\text{HCl}$  u. bei längerem Kochen auch in verd.  $\text{HCl}$  (1 + 1), l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entw. von  $\text{HCl}$ , l. in konz.  $\text{HNO}_3$  mit gelber Farbe, gibt die Rkk. des Antipyrins und der Stannisalze. Die salzsaure Lsg. erzeugt mit  $\text{HgCl}_2$  einen weißen, in der Hitze l. Nd., mit Ferricyankalium eine grünliche, im Überschuß des Reagens l. Fällung. Die gleiche Verb. entsteht auch beim Einlegen von Zinn in eine salzsaure Antipyrinlsg. — Ersetzt man das  $\text{SnCl}_2$  durch 10 g  $\text{SnCl}_4$ , so erhält man bei gewöhnlicher Temp. einen weißen, aus mkr. klinorhombischen Krystallen bestehenden Nd. von der Zus.  $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2)_3\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{HCl}$ , der unscharf unter vorherigem Erweichen schm., unl. in den neutralen Lösungsmitteln, l. dagegen in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist und im Gegensatz zu der ersteren Verb. durch  $\text{HgCl}_2$  und Ferricyankalium nicht gefällt wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 309—12. 5/4.) DÜSTERBEHN.

J. v. Braun und W. Sobacki, *Über aliphatische Halogenverbindungen aus  $\alpha$ -Pipicolin*. Benzoyl- $\alpha$ -pipicolin gibt bei der Aufspaltung mittels  $\text{PCl}_5$  das 1,5-Dichlorhexan,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ , mittels  $\text{PBr}_5$  neben dem als Hauptprod. entstehenden 1,5-Dibromhexan,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ , dessen Konstitution sich aus der Überführung in tertiäre  $\alpha$ -Pipicolinderivate unter der Einw. von primären Basen ergibt, ein ungesättigtes Bromid,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , das sich im reinen Zustande nicht isolieren ließ, und ein Tribromid,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ . Die aus dem Tribromid nach GRIGNARD gewonnene Mg-Verb., der die Zus.  $\text{BrMg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  zuzuschreiben ist, gibt bei der Einw. von  $\text{CO}_2$  die von FICHTER und GULLY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2048; C. 97. II. 838) beschriebene  $\delta, \varepsilon$ -Heptensäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , deren Konstitution durch die Oxydation zu Glutarsäure u. Essigsäure sichergestellt wird.

*Benzoyl- $\alpha$ -pipicolin*. Wird zweckmäßig dargestellt, indem man das bei der Reduktion des  $\alpha$ -Picolins mittels  $\text{Na} + \text{A}$ . erhaltene Basengemisch ohne Rücksicht auf die noch vorhandene Ausgangsbasis benzoiliert. Krystallmasse, F.  $44^\circ$ ;  $\text{Kp.}_{10}$   $180$ — $182^\circ$ . — *1,5-Dichlorhexan*. Bei der Dest. des durch Zusammenschmelzen von Benzoylpipicolin und  $\text{PCl}_5$  erhaltenen fl. Gemenges über freier Flamme. Ziemlich intensiv riechendes Öl,  $\text{Kp.}_{10}$   $74$ — $78^\circ$ . — *1,5-Dibromhexan*. Man schmilzt Benzoylpipicolin mit  $\text{PBr}_5$  auf dem Wasserbade zusammen, destilliert im Vakuum, erhitzt das von  $\text{POBr}_3$  befreite Destillat, welches neben dem Dibromid das Tribromid, das ungesättigte Bromid und Benzotrifl. enthält, mit  $\text{HBr}$  auf  $105^\circ$  und trennt nach Entfernung der Benzoesäure das Gemisch von Dibromid und Tribromid durch fraktionierte Destillation. Aromatisch riechende Fl.,  $\text{Kp.}_{10}$   $101$ — $105^\circ$ ;  $\text{D.}_{20}$   $1,5989$ . — *N-Benzyl- $\alpha$ -pipicolin*,  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$  (LADENBURG, SOBECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3152; C. 1909. II. 1348). Aus Dibromhexan und Benzylamin in sd. A.  $\text{Kp.}_{10}$   $127^\circ$ . — *N-Phenyl- $\alpha$ -pipicolin*,  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Dibromhexan und Anilin in sd. A.;  $\text{Kp.}_{20}$   $143^\circ$ . — *Pikrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ . F.  $162^\circ$ ; wl. in A. — *Jodmethylat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NJ}$ . Krystallpulver aus A. + Ä. F.  $145^\circ$ . — *1,4,5-Tribromhexan*. Sehr schwere Flüssigkeit,  $\text{Kp.}_{16}$   $152$ — $154^\circ$ ; färbt sich bei längerem Stehen gelb. —  *$\delta, \varepsilon$ -Heptensäure*. Man setzt das Tribromid in absol. Ä. mit Mg um u. gibt zu der mit einem Gemisch von  $\text{CO}_2$  u. Ä. gekühlten Lsg. feste  $\text{CO}_2$ .  $\text{Kp.}_{11}$   $117^\circ$ ;  $\text{Kp.}$   $224^\circ$  (korr.);  $\text{D.}_{20}$   $0,9496$ ;  $n_D = 1,4444$ . Wird in sodaalkal. Lsg. durch  $\text{KMnO}_4$  zu Glutarsäure oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1039—48. 6/5. [5/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Troeger und H. Runne, *Beiträge zur Erforschung der Angosturaalkaloide*. (Kurzes Ref. nach Apoth.-Ztg. s. S. 163.) Nachzutragen ist folgendes. Das *Angosturin*,  $C_{19}H_{15}O_4N$ , F. 233°, wird jetzt *Galipoidin* genannt. Das Pt-Salz enthält 2,5 Mol., das anormale Au-Salz, wie l. c. angegeben ist, 1,5 Mol. Krystallwasser. — Das *Cusparin*,  $C_{20}H_{19}O_3N$ , ist dimorph und krystallisiert aus einer Mischung von Lg. und PAe., in welcher der PAe. in geringem Überschuß vorhanden ist, sowohl in feinen, weißen, sternförmig gruppierten Nadeln vom F. 91°, als auch in bernsteinfarbenen, derben Krystallen, die bei 110° sintern u. erst bei 122° geschmolzen sind. Das Pt-Salz des Cusparins,  $(C_{20}H_{18}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , enthält nicht 6, sondern 3 Mol. Krystallwasser und krystallisiert aus alkoh. HCl in gelben, glänzenden Nadelchen, die nicht bei 179°, sondern bei 197° schm., bezw. in breiten, langen, gelben Prismen, die bei 197, bezw. 205, bezw. 207° sintern und bei 210° völlig geschmolzen sind. — Die *Aminobase*,  $C_{17}H_{16}O_2N_2$ , ließ sich in schwefelsaurer oder salzsaurer Lsg. durch gasförmige, salpetrige S. normal diazotieren, doch gelang es nicht, die Diazogruppe gegen H auszutauschen. Dagegen ließ sich die Diazolsg. mit  $\beta$ -Naphthol in alkal. Lsg. kuppeln, wobei der *Azofarbstoff*,  $C_{17}H_{14}O_2N \cdot N : N \cdot C_{10}H_7OH + C_2H_5OH$ , in chamäleon-schimmernden, filzigen, 1 Mol. Krystallalkohol enthaltenden Nadeln, F. 206°, entsteht. — Beim Erhitzen von Cusparin mit verd.  $HNO_3$  im Rohr auf 150° entsteht eine in bräunlichgelben Nadeln krystallisierende *Verb.*  $C_5H_5O_5N_3$  (?). (Arch. der Pharm. 249. 174—208. 20/4. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide (Protopin, Glaucin)*. 7. Mitteilung. (Vgl. S. 1064.) Vf. hat die bei den früheren Unterss. abgefallenen amorphen Basen systematisch durchforscht und hierbei aus 10 g amorphen Chlorhydraten von schwarzer Farbe, die aus insgesamt 21 kg getrocknetem Kraut = ca. 200 kg frischem Kraut stammten., folgende Basen isoliert. 1. Basen ohne Phenolcharakter: 0,3—0,4 g *Protopin*, 0,5 g HAARSSche Base  $C_{21}H_{22}O_7N$ , 1,5 g *Glaucin*, ca. 0,5 g bisher noch nicht krystallisierter Basen, die aber zum Teil als Perchlorat krystallisieren, 0,3 g amorphe Alkaloide. 2. Basen mit Phenolcharakter: 0,8 g Bulbocapnin, 2,5 g l-Ditartrat vom  $[\alpha]_D = \text{ca. } +20^\circ$  (Base S). 1,4 g l-Ditartrat vom  $[\alpha]_D = \text{ca. } +42^\circ$  (Base R). 0,5 g Gemisch der Basen S und R. 0,65 g Rest, hauptsächlich aus dem l-Ditartrat vom  $[\alpha]_D = \text{ca. } +42^\circ$  bestehend. — Anhang. Das von G. O. GAEBEL in den Knollen von *Corydalis cava* aufgefundene neue *Alkaloid*,  $C_{26}H_{25}O_7N$  (*Pseudocorycavin*) (Arch. der Pharm. 248. 249; C. 1910. II. 169), hat sich als ein äquimolekulares Gemisch von Corycavin und Corycavidin erwiesen und ist daher zu streichen. (Arch. der Pharm. 249. 224—33. 20/4. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. E. Sayre, *Gelseminin und andere Bestandteile des Gelsemiums*. Vf. hat drei verschiedene Verff. zur Herst. von *Rohgelseminin* angewandt. A. Mit 2%ig.  $H_2SO_4$  wird der alkoh. Extrakt versetzt und die *Gelseminsäure* mit Chlf. extrahiert. Die alkal. gemachte Lsg. wird dann mit Ä.-Chlf. (5 : 1) erschöpfend extrahiert, durch Behandeln der äth. Schicht mit 2%ig. HCl erhält man nach dem Konzentrieren Gelsemininhydrochlorid, wenig oder kein *Gelsemin* war gegenwärtig. B. Ein zunächst getrockneter Teil des alkoh. Extraktes wird wie unter A. behandelt. Das saure Waschwasser der Ä.-Chlf.-Lsg. wird im Vakuum zur Trockene gedampft, beim Behandeln mit A. (U. S. P.) erhält man ein farbloses Salz, das *Gelseminhydrochlorid*. Die alkoh. Lsg. ergab beim Konzentrieren keine Krystalle mehr und wird als *Rohgelseminin* angesprochen. Es ist eine rote, harzige, bitter schmeckende Masse, die Alkaloidreaktion zeigt. (C.) Der alkal. gemachte Extrakt wird mit Bzl. ausgeschüttelt und mit 2%ig. HCl versetzt, die Gelseminsäure wird mit Chlf. extrahiert. Beim Eindunsten der sauren Lsg. erhält man die größte Menge Gel-

seminhydrochlorid, neben wenig Gelseminhydrochlorid. Das Rohgelsemin gibt mit Manganoxyd u.  $H_2SO_4$  eine Purpurfärbung während Gelsemin eine kirschrote Färbung gibt. Die nach A, B u. C erhaltenen Rohgelsemine werden verschieden verarbeitet. Aus dem in saurem W. l. und (mit  $NH_3$ ) wieder ausgefällten Prod. (A.) erhält man etwas Gelseminhydrochlorid. Eine weitere Reinigung des harzigen Rückstandes ist nicht gelungen. Das nach dem zweiten Verf. (B.) erhaltene Prod. erwies sich als in absol. A. bis auf  $6\frac{1}{2}\%$  Rückstand l. und konnte in einen in Ammoniak ( $\frac{1}{4}$ ) unl. — Gelseminin genannten — u. einen ( $\frac{3}{4}$ ) in Ammoniak l. — *Gelsemoidin* genannten — Teil zerlegt werden. Das nach dem Verf. C hergestellte Rohprod. ist in absol. A. l. und enthält  $5,81\%$  des in Ammoniak unl. Prod. Eine Unters. der Giftwrkg. von H. W. EMERSON ergab für Gelseminhydrochlorid die 10-fache Wrkg. als für Gelsemin. Eine Analyse des Gelseminhydrochlorids ergab für Gelseminin die Zus.  $C_{14}H_{16}NO$ . (Pharmaceutical Journ. [4] 32. 242—43. 25/2.)

STEINHORST.

A. J. J. Vandeveld, *Untersuchungen über die Ausfällung der Proteine*. Zusammenstellung von Fällen, in denen bei Ausfällung, Wiederauflösung und nochmaliger Ausfällung von Proteinen Umwandlungen eines Proteinkörpers in einen anderen beobachtet werden (vgl. S. 399). Die Proteine der Milch, des Colostrums, des Rinder- und Pferdeserums u. des Hühnereiweißes zeigen ein solches Verhalten. (Bull. Soc. Chim. Belgique 25. 166—73. April.)

HENLE.

## Physiologische Chemie.

E. Schaffnit, *Über den Einfluß niedriger Temperaturen auf die pflanzliche Zelle*. Die Unterss. des Vfs. ergaben, daß das Protoplasma der winterharten saftigen Gewächse sich bei Frost durch Zuckeranhäufung gegen weitgehende Veränderungen durch Kältedenaturation der Eiweißstoffe schützt. Es sind die *Kohlenhydrate als Schutzstoffe für die Eiweißkolloide* gegen Koagulation infolge des Gefrierprozesses in der Pflanzenzelle aufzufassen. Der Preßsaft von Winterroggen, der im Gewächshaus bei  $15^\circ$  kultiviert war, enthielt nur halb soviel Zucker (bestimmt als Invertzucker), als der Saft von Roggen, der im Freien kultiviert u. bei Frost entnommen war. Bei Abkühlung des Preßsaffes der im Gewächshaus gezogenen Pflanzen auf  $-6^\circ$  fand eine Abscheidung von Eiweiß statt, die aber durch vorherigen Zusatz von Zucker verhindert werden konnte. Es zeigte sich allgemein auch bei anderen Pflanzen, daß der Preßsaft bei Frost entnommener Pflanzen keinen Nd. von Eiweiß bei Einw. von Kälte gibt, wohl aber der Preßsaft von im Gewächshaus kultivierten Pflanzen. Es handelt sich dabei nicht um eine vorübergehende Abscheidung im Gelzustand, sondern um eine Koagulation. Die Temp., bei der die Koagulation stattfindet, ist für die verschiedenen Pflanzen verschieden. Die *Aussalzung von Eiweißkörpern in Preßsäften von grünen Pflanzen beim Gefrierprozeß* ist abhängig von der Dauer der Einw., der Abwesenheit von Schutzkolloiden, der Art der Eiweißstoffe, der Konzentration (Eiweiß, wie Salz), der Temp. und dem Entwicklungszustand des Individuums.

Über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Kälteresistenz ergaben Verss. mit Weizenkörnern, daß Samen, die in W. vorgequollen waren, durch eine Temp. von  $-20^\circ$  bedeutend in ihrer Keimfähigkeit geschädigt wurden, nicht aber trockene Samen. Für Pilzsporen und Pollenkörner ergab die Einw. derselben Temp. keine Schädigung der Keimfähigkeit. — Weiterhin untersuchte Vf. die *Kälteresistenz pflanzlicher Enzyme* (Oxydasen, Katalasen, Diastase und Protease). Nachdem die Enzymlysgg. ca. 8 Stdn. der Einw. von  $-17^\circ$  ausgesetzt waren, ließen sich stets die unverändert wirksamen Enzyme nachweisen, obgleich eine erhebliche



Eiweißdenaturation in den betreffenden Proben stattgefunden hatte. Da beim Auszungsprozeß in erster Linie die weniger beständigen hochmolekular zusammengesetzten Eiweißkörper des Protoplasmas dauernd verändert werden, so schließt Vf. aus diesen Verss., daß solche in den pflanzlichen Enzymen nicht vertreten sind, sondern daß diese aus einfacheren Stoffgruppen bestehen.

Auf Grund seiner Verss. und anderer bekannten Tatsachen kommt Vf. zu folgenden Anschauungen über die Einwirkung der Kälte auf die verschiedenen Lebenserscheinungen der pflanzlichen Zelle, besonders über den Kältetod: Bei Temp. unter  $0^{\circ}$  erfolgen in der pflanzlichen Zelle chemische Stoffumlagerungen, die einen Übergang labiler Verb. in stabilere Formen repräsentieren u. lediglich ökologische Bedeutung haben. Für den Kältetod pflanzlicher Organismen ist zu unterscheiden zwischen 1. differenzierten Pflanzen u. Pflanzenorganen, für deren Existenz W. ein absolut unentbehrlicher Faktor ist, u. 2. solchen, die austrocknungsfähig sind, ohne ihre Existenz einzubüßen (Flechten, Moose etc.), und asomatischen Organen im Dauerzustand, die ebenfalls völlige Austrocknung vertragen (Samen, Sporen etc.). Für den Kältetod der letzten Gruppe dürfte die Tatsache in Frage kommen, daß jedem Individuum ein spezifisches Minimum eigen ist, daß bei einer gewissen Temp. das Leben erlischt aus Gründen, deren Zusammenhang noch unklar ist.

Für den Kältetod der zuerst genannten Gruppe dürften als Ursachen zu betrachten sein: primär Entziehung von W., sekundär Faktoren, die als chemische Stoffumlagerungen und physikalische Zustandsänderungen zusammengefaßt werden. In gewissen Fällen dürfte der Kältetod auf eine Aussalzung oder Ausflockung der Eiweißstoffe zurückzuführen sein, z. B. bei Frühjahrsfrösten, wo die Pflanzen durch Temp. geschädigt werden, die sie im Winter anstandslos ertragen. Für die Kälteresistenz kann die Ggw. von Schutzstoffen nicht als einzige Ursache in Frage kommen. Das zeigt z. B. die Tatsache, daß die Zuckerrübe trotz hohen Zuckergehaltes relativ leicht erfriert. Es ist vielmehr anzunehmen, daß vom Protoplasten bei höherer Temp. kompliziertere und gleichzeitig labilere, gegen äußere Agenzien erheblich empfindlichere Eiweißstoffe produziert werden. Mit dem Temperaturabfall werden diese, wenn der Pflanze genügend Zeit gelassen wird, in einfachere resistenterer Verb. übergeführt. Wird die Pflanze dagegen mitten in der Vegetation von plötzlichen Wetterstürzen überrascht, so treten dauernde Zustandsänderungen der wichtigsten chemischen Substanzen ein, die den Tod der Pflanze zur Folge haben. (Ztschr. f. allg. Physiologie 12. 223—36. [11/12. 1910.] Bromberg. Kaiser WILHELM-Inst. f. Landwirtschaft (Abt. f. Pflanzenkrankheiten). Vortrag auf der 82. Naturforscherversammlung in Königsberg. Sep. v. Vf.) KEMPE.

W. Zaleski, *Über die Rolle der Nucleoproteide in den Pflanzen*. Vf. bestimmte den Gehalt an Nucleoproteid- $P_2O_5$  in den Organen von verschiedenen Pflanzen in verschiedenen Stadien der Entw., besonders von Keimpflanzen. Es geht aus den Verss. hervor, daß der Aufbau der Nucleoproteide in allen wachsenden Zellen stattfindet. Das spricht deutlich dafür, daß die Nucleoproteide formative Stoffe darstellen, die am Aufbau des Protoplasts beteiligt sind. — In den hungernden Teilen der Pflanzen findet keine Abnahme der Nucleoproteide statt. Hiergegen scheint die Ggw. von Nuclease in Pflanzenteilen zu sprechen. So konnte Vf. *Nuclease in Weizenembryonen* nachweisen. Da nun, wie Verss. des Vfs. zeigen, der Aufbau der Nucleoproteide in den Achsenorganen vor sich geht, u. diese Substanzen beim Hungern keine Abnahme erfahren, so ist daraus zu schließen, daß der Abbau der Nucleoproteide in den Kotyledonen stattfindet. — Unterss. über die Verteilung der Nucleoproteide in den Pflanzen sprechen gleichfalls für

die Ansicht, daß die Nucleoproteide formative Stoffe darstellen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 146—55. 27/4. [20/3.] Charkow. Pflanzenphysiol. Lab.) KEMPE.

M. Lesueur, Über die Gegenwart von Saccharose in den getrockneten Wurzeln einiger Pflanzen aus der Familie der Aristolochiaceen und eines durch Emulsin spaltbaren Produktes in den Wurzeln der Haselwurz. Vf. hat aus den getrockneten Wurzeln von *Aristolochia longa* L. ca. 8% Saccharose isolieren können. Die getrockneten Wurzeln von *Aristolochia Serpentina* L. und *Asarum europaeum* L. enthalten gleichfalls Saccharose, aber in weit geringerer Menge, die letztere Wurzel außerdem eine geringe Menge eines durch Emulsin spaltbaren Glucosids. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 399—403. 16/4.) DÜSTERBEHN.

F. Kraft, Die Glucoside der Blätter der *Digitalis purpurea*. (Vorläufige Mitteilung. Ein von den früheren Digitalinen verschiedenes Glucosid, das *Gitalin*, erhält man in folgender Weise. Ein mit k. W. bereiteter Digitalisblätterauszug wird mit Bleiacetat gereinigt, aus der vom überschüssigen Bleisalz befreiten Lsg. das Glucosid durch Chlf. ausgeschüttelt, die Chloroformlsg. durch trockene Soda und wasserfreies Natriumsulfat von Digitalissäure und W. befreit und dann in PAe. einlaufen gelassen. Das abgeschiedene Gitalin wird abfiltriert, getrocknet, durch sehr schnelles Umkrystallisieren aus k. A. gereinigt und durch Lösen in Chlf. und Wiederausfällen der Lsg. mit PAe. in die in W. ll., amorphe, wasserfreie Modifikation zurückverwandelt. Das wasserfreie Gitalin bildet ein amorphes, weißes, neutrales, luftbeständiges Pulver. F. 150—155°, sl. in Chlf. ohne Zers., l. in 600 Tln. k. W., swl. in PAe. und CS<sub>2</sub>, schwerer l. in h. als in k. W. Wird durch die übrigen organischen Lösungsmittel, sowie durch b. W. teilweise zers., wobei es in W. und Chlf. zum Teil unl. wird. Löst man das amorphe Gitalin bei gewöhnlicher Temp. in 1,5 Tln. A., setzt 0,75 Tle. W. hinzu und schüttelt, so erhält man das krystallinische Hydrat des Gitalins, F. 75°, l. in ca. 3000 Tln. k. W., swl. in A., verliert an der Luft ca. 10% W., geht aber erst durch Auflösen in Chlf. und Ausfällen der Lsg. mit PAe. wieder in die amorphe, ll. Modifikation über.

Die oben erwähnte Zers. des Gitalins erzielt man am besten durch Eindunsten einer alkoh. oder Acetonlsg. des Glucosids im Vakuum und Schütteln des Rückstandes mit 10 Tln. Chlf., wobei das Zersetzungsprod., das *Anhydrogitalin*, ungelöst zurückbleibt. Das anfangs noch größtenteils amorphe, in A. nicht swl. Anhydrogitalin wird durch Kochen mit A. krystallinisch und in allen Lösungsmitteln swl. Wetzsteinförmige Krystalle, F. 255°, unl. in W., fast unl. in Chlf., Ä. und Essigester, l. in einem sd. Gemisch von 300 Tln. A. und 60 Tln. W., aus welchem es beim Erkalten aber nicht auskrystallisiert. Weder beim Kochen der wss. Gitalinlsg., noch bei der Zers. des Gitalins durch A. konnte die B. von Zucker beobachtet werden. Die Ausbeute an Gitalin betrug ca. 0,7%<sub>00</sub>. Wss. Gitalinlsgg. schäumen beim Schütteln stark und geben noch in Verdünnungen von 1 : 2500 mit Tannin Ndd. Am empfindlichsten prüft man eine wss. Lsg. auf die Ggw. von Gitalin durch einfaches Erhitzen. Gitalin und Anhydrogitalin geben mit dem KILIANischen Reagens eine prachtvolle und beständige Violettfärbung. Mit dem KELLERschen Reagens gibt das Gitalin in der Eisessigschicht eine indigoblaue Färbung, in der Schwefelsäureschicht an der Trennungszone einen violetten Ring.

Erhitzt man 1 g Anhydrogitalin mit 20 g A. und 10 g 10%<sub>00</sub> HCl 5 Minuten auf dem Wasserbade, so tritt glatte Spaltung in Digitoxose, einen nicht krystallisierbaren Zucker und *Anhydrogitaligenin* ein, welches letzteres beim Erkalten der mit 125 ccm W. verd. Lsg. auskrystallisiert. Mkr. flache Platten, F. 119°, geben mit dem KILIANischen Reagens prachtvolle Violettfärbung, sind nach SCHMIEDEBERG

hinsichtlich ihrer pharmakologischen Wrkg. dem Digitalinum verum an die Seite zu stellen.

Das Gitalin (Pseudodigitoxin) bildet einen Hauptbestandteil des KELLERSchen und sämtlicher im Handel erhältlichen *Digitoxine*, es ist darin aber größtenteils in seiner in W. swl., kristallisierten Form und auch teilweise anhydriert enthalten. Auch das MERCKsche Digitoxinum purissimum ist noch eine solche Mischung. Das Digitoxin-KELLER ist größtenteils kein Digitoxin. Wss. Digitalisblätterauszüge enthalten gar kein Digitoxin, sondern nur Gitalin. Die Frage nach der Natur des Digitoxins ist überhaupt noch nicht erledigt. — *Digitalinum verum* ist in den Blättern der Digitalis nur in Mengen von ca. 0,01% enthalten. — Für das SCHMIEDEBERGsche Digitonin, das in W. ll., saponinartige Glucosid, schlägt Vf. den Namen *Digitsaponin* vor, während er die Bezeichnung *Digitonin* für das von KILIANI dargestellte krystallinische Prod. beibehalten wissen will.

Vf. hat aus den mit verd. A. hergestellten, vom Digitoxin durch Chlf. befreiten Auszügen der Digitalisblätter ein vom Digitonin verschiedenes, neues Glucosid in einer Ausbeute von 1‰ erhalten können. Lange Nadeln aus verd. A., F. 260 bis 265° unter Verkohlung, unl. in W., Bzl., Essigester, Chlf., l. in 130 Tln. sd. A. und in 25 Tln. 70%ig. A., enthält 11,5% Krystallwasser. Das neue Glucosid unterscheidet sich vom KILIANischen Digitonin, mit welchem es Wirkungslosigkeit, Hydratbildung, Fehlen einer Färbung mit eisenoxydhaltiger  $H_2SO_4$  gemeinsam hat, durch sein Verhalten gegen sd. W. und sd. A., durch die Art des Krystallisierens aus verd. A. und die Krystallform, durch den F., sowie durch folgende Rk. Versetzt man eine Lsg. von 0,035 g Digitonin in 15 cem A. mit 2 cem einer 1%ig. alkoh. Cholesterinlg., so beginnt erst nach 1—2 Minuten eine schwache Trübung, die sich langsam verstärkt, keine charakteristische Krystallform zeigt und stundenlang in der Fl. verteilt bleibt. Das neue Glucosid zeigt unter den gleichen Bedingungen bereits nach einigen Sekunden Beginn einer Krystallisation von kurzen, kräftigen, sich leicht zu Boden setzenden Nadelchen.

Um das Digitsaponin SCHMIEDEBERGS direkt aus den Blättern zu erhalten, fällt man die wss. Auszüge mit Tannin aus, setzt aus dem Nd. die Glucoside durch ZnO wieder in Freiheit, erschöpft die wss. Glucosidlg. mit Chlf. und Essigester und dunstet sie im Vakuum über  $H_2SO_4$  ein. Den Rückstand löst man wiederholt in A. und fällt die Lsg. durch Ä. wieder aus, bis das Prod. seinen gelben Farbstoff abgegeben hat und sich mit eisenoxydhaltiger  $H_2SO_4$  nicht mehr färbt. Bei der Hydrolyse entstehen amorphe Saponine und Glucose mit einer Pentose. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 49. 161—65. 25/3. 173—76. 1/4. 236—37. 29/4. Brugg.)

DÜSTERBEHN.

A. Tschirch und H. Bromberger, *Über die Rinde von Rhamnus cathartica*. Aus dem mittels sd. 90%ig. A. gewonnenen Auszug der Rinde schied sich beim Erkalten ein Phytosterin, das *Rhamnosterin*,  $C_{13}H_{28}O_2$ , mkr. Stäbchen aus A., F. 83—85°, ballt sich im Exsiccator zu einer braunen, harten M. zusammen, unl. in wss. verd. Kalilauge, indifferent gegen alkoh. Kalilauge, ab. — Das Filtrat vom Rhamnosterin wurde eingedampft u. der dickfl. Rückstand in viel W. eingegossen. Hierbei schied sich ein roter Lack ab, dem durch Ä. *Frangulaemodin* entzogen werden konnte, während sich aus dem Rückstand *Rhamnofluorin*,  $C_{14}H_{12}O_8$ , heraussublimieren ließ; graue, mkr. Tafeln aus Pyridin, verkohlt oberhalb 220°, l. in  $NH_3$  und A. mit grügelber Fluorescenz, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber, sich auf Zusatz von  $H_2O$ , nicht verändernder Farbe, wird durch  $FeCl_3$  olivbraun gefärbt, reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, ammoniakalische Silberlsg. erst in der Wärme. — Die Mutterlauge vom auskrystallisierten Frangulaemodin enthielt noch eine aus A. in mkr. roten, langen Nadeln und großen Rosetten krystallisierende Verb.  $C_{15}H_{10}O_8$ .

die oberhalb 305° verkohlte, in Alkalien mit blauvioletter Farbe l. und vermutlich *Isoemodin* war. Das Acetat desselben schmilzt bei 233°. — In der Rinde konnte ferner reines *Chrysophanol* (reine Chrysophansäure ohne Beimengung von Emodinmonomethyläther) isoliert werden. — Die wss. Lsg., welche (s. o.) bei der Fällung der alkoh., eingeeengten Auszüge der Rinde erhalten wurde, enthielt noch gerbstoffartige Körper und d-Glucose. (Arch. der Pharm. 249. 218—23. 20/4. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. A. Dangeard, *Über die Bedingungen der Chlorophyllassimilation bei den Cyanophyceen.* (Vgl. S. 667. 900.) Die blauen beweglichen Cyanophyceen (*Algen*) zeigen in bezug auf den Phototaktismus die Eigenschaft, den am wenigsten brechbaren Teil des Spektrums aufzusuchen, so z. B. die Wellenlängen zwischen 670 und 635; eine zweite Anhäufung findet statt zwischen den Wellenlängen 720 und 730. Mit Hilfe der Photographie ließ sich in dem Pigment dieser Oscillarien das dieser Algenanhäufung im Infrarot entsprechende Absorptionsband nachweisen; es war etwas schwächer als die Linie I des Chlorophylls. Das Entfärbungsspektrum (l. c.) dieses Pigments entsprach dem Fixierungs- und Absorptionsspektrum. Verss. mit einer unbeweglichen Cyanophycee, einem Phormidium, ergaben folgendes: Die grünen und am stärksten brechbaren Strahlen waren ohne merkliche Wrkg. Abgesehen von den hauptsächlich wirkenden Strahlen der Wellenlängen 670—635 ist noch eine schwächere Wrkg. der in der Nähe der Absorptionsbänder II. und III. des Chlorophylls liegenden Strahlen wahrnehmbar. — Die Cyanophyceen besitzen also die Eigenschaft, ebenso wie die orangefarbenen Strahlen auch die infraroten Strahlen für ihr Wachstum ausnutzen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 967—69. [3/4.\*]) DÜSTERBEHN.

G. André, *Konservierung der Salze bei einer einjährigen Pflanze; Verteilung der fixen Elemente.* (Forts. von S. 666. 1368.) Vf. studierte nunmehr die Wanderung der fixen Elemente, der Phosphorsäure, des Kalis, Kalks und der Magnesia, in allen Organen der Mohnpflanze. Die Resultate waren folgende: Die Verteilung der Phosphorsäure ist eine weit regelmäßigere, als diejenige des N. In den Wurzeln, Zweigen und Blättern erreicht die Phosphorsäure ihr Maximum zu Beginn der Fruchtbildung, worauf die Phosphorsäuremenge bis zum Ende der Vegetation wieder abnimmt. In den Früchten steigt die Phosphorsäuremenge während der aktiven Reifepériode mit derselben Schnelligkeit wie der N, darauf weniger beträchtlich, gerade wie der N. Die Schwankungen des Kalis folgen genau denen des N. Der Kalk- und Magnesiagehalt nimmt, in absol. Gewichten ausgedrückt, in allen Organen ständig zu. Während der letzten Vegetationsperiode tritt in den Blättern eine Abnahme an diesen beiden Elementen ein; wahrscheinlich wandert ein Teil der Magnesia in die Frucht und die Samen ab. — Bei der Mohnpflanze tritt also während der Entw. der Pflanze weder ein Verlust an N, noch an fixen Bestandteilen ein. Immerhin hält Vf. eine Ausscheidung von Salzen, insbesondere von Kali, bei gewissen Pflanzen, welche sich während der aufsteigenden Periode ihrer Entw. mit diesen Stoffen beladen, nicht für ausgeschlossen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 965—67. [3/4.\*]) DÜSTERBEHN.

Th. Bokorny, *Über die Einwirkung von Methylalkohol und anderen Alkoholen auf grüne Pflanzen und Mikroorganismen.* Phenole wirken im allgemeinen ungünstiger als wirkliche Alkohole der Fettreihe; die meisten der untersuchten Stoffe aus dieser Gruppe vermögen keine Vegetationen zu ernähren, nur in wenigen kommen Schimmelpilze fort. Häufig ist eine giftige Wrkg. zu konstatieren. — Von den Alkoholen der Fettreihe ist  $CH_3(OH)$  eine gute C-Quelle für manche Bakterien

und Sproßpilze (S. 996); er ernährt aber auch grüne Pflanzen, und zwar nicht bloß Algen, sondern auch Blütenpflanzen. Wasserkulturen von Feuerbohnen, Erbsen etc. kommen in  $\frac{1}{2}$ —1%<sub>ig</sub>. Lsgg. von  $\text{CH}_3(\text{OH})$  gut fort und nehmen eine bessere Entw. als Kontrollpflanzen mit nur mineralischer Nährlsg. Auch an Topfpflanzen von Bohne, Erbse, Getreide etc. wurden positive Resultate gewonnen. — *Äthylalkohol* ernährt Bakterien, ist aber für höhere Pflanzen kaum ein Nährstoff. Auch die übrigen einwertigen höheren Alkohole sind für Keimlinge und Blütenpflanzen keine Nahrung. Mehrwertige Alkohole der Fettreihe sind meist gute Nährstoffe, wie Glykol, Glycerin, viele Kohlenhydrate. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 30. 53—64. 15/4.) PROSKAUER.

D. Neljubow, *Geotropismus in der Laboratoriumsluft*. Die bekannte Erscheinung, daß Erbsen, die im Dunkeln keimen, in der Laboratoriumsluft oft eine horizontale Lage annehmen und sich ähnlich den kriechenden Stengeln auf der Oberfläche des Substrats ausbreiten, anstatt vertikal aufwärts zu wachsen, ist durch eine Beimischung von Leuchtgas zur Laboratoriumsluft bedingt. Wie *Pisum sativum* verhalten sich auch *Vicia sativa*, *Ervum Lens*, *Lathyrus odoratus* u. *Tropaeolum*. Das im Leuchtgas enthaltene Acetylen u. Äthylen rufen die betreffende Erscheinung hervor. Der Lichtmangel u. der Grad der Luftfeuchtigkeit sind dabei bedeutungslos. Aus den Verss. des Vf. geht hervor, daß die Veränderungen in der Zus. der umgebenden Luft eine geotropische Stimmungsänderung hervorrufen: unter *Einw. des Äthylens oder des Acetylens auf die Pflanzenkeimlinge* werden die Stengel transversal geotropisch; werden sie darauf in reine Luft übergeführt, so wird der negative Geotropismus wieder hergestellt. — Da der Gehalt der Laboratoriumsluft an Leuchtgas unbekannt ist u. auch nicht bestimmt werden kann, dabei auch variiert, zog Vf. es vor, die Laboratoriumsluft durch ein bestimmtes Gemenge reiner Luft und Äthylens zu ersetzen. Es handelte sich bei den Verss. um äußerst kleine Mengen von Äthylen, 0,005 cem Äthylen auf 2—3 l Luft. Weitere Methodik cf. Original. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 29. 97—112. 27/4. [4/3.]) KEMPE.

Stefano Mancini, *Über den Restkohlenstoff der menschlichen Blutes unter normalen und pathologischen Verhältnissen*. Aus den Unterss. geht hervor, daß das normale menschliche Blut im Durchschnitt 0,0765 g Restkohlenstoff pro 100 cem enthält, also annähernd dieselbe Menge, die Vf. im Blut des Hundes und des Pferdes gefunden hat. Dagegen fand er eine gewisse Zunahme des Restkohlenstoffs bei verschiedenen Krankheiten, was dafür spricht, daß diese Zunahme auf eine Zunahme der im Blute enthaltenen kolloidalen Stoffe zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. 32. 164—71. 21/4. [21/3.] Livorno. R. Ospedali Riuniti.) RONA.

J. O. Wakelin Barratt, *Komplementablenkung bei Mäusecarcinom*. Unter Verwendung von Mäusetumorextrakt als Antigen wurde die komplementablenkende Kraft des inaktivierten Serums von Mäusen mit malignen Tumoren bestimmt. Dieselbe war in einigen Fällen größer als die von inaktiviertem normalem Mäuseserum; in anderen Fällen war ein Unterschied zwischen den beiden Sera nicht zu erkennen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 359—73. 3/4. [2/2.\*] Liverpool.) HENLE.

P. Nolf, *Beitrag zur Kenntnis der Anaphylaxie*. Auf Grund einer vor kurzem (Arch. internat. de Physiologie 10. 37) veröffentlichten Arbeit ist Vf. zu der Ansicht gekommen, daß unter normalen Bedingungen für alle parenchymatösen Zellarten unserer Gewebe Antikörper gebildet werden und im Blut zirkulieren; daß sie aber in dem Maße, wie sie sich bilden, auch schon von den extravaskulären Zellen, für welche sie bestimmt sind, aufgebraucht werden, und daß daher ihre Konzen-

tration im Blut niemals einen zu ihrem Nachweis ausreichenden Grad erreicht. War diese Auffassung richtig, so mußte man erwarten, daß nach Exstirpation eines Organs und darauffolgender parenteraler Verabfolgung eines Extraktes dieses Organs eine Anhäufung des spezifischen Antikörpers im Blut des Tieres erfolgen würde.

Um festzustellen, ob dies zutrifft, wurde sowohl kastrierten wie auch normalen Kaninchen und Meerschweinchen ein aus den Hoden dieser Tiere bereiteter Extrakt intraperitoneal injiziert. Nach 14 Tagen erhielten die Tiere eine intravenöse Injektion von Hodenextrakt; dabei zeigten die kastrierten Tiere Anaphylaxie, die nicht kastrierten Tiere dagegen erwiesen sich in der Regel als resistent. Die Verss. lehren, daß Exstirpation eines Organes den Eintritt von Anaphylaxie unter der Einw. eines Extraktes dieses Organes begünstigt, und sprechen für die Richtigkeit der aufgestellten Hypothese. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 71—83. 15/4. [4/2.\*] Lüttich. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

**Pietro Rondoni**, *Beiträge zur hämolytischen Wirkung der Lipide*. Durch das Zusammenwirken nicht lösender Dosen von HCl und alkoh. Organextrakten entstehen starke hämolytische Effekte. Die hämolytische Wrkg. der Organextrakte wird durch Alkali gehemmt, jedoch wird bei größeren Natronlaugenmengen durch Zusatz von Organextrakten eine Verstärkung der hämolytischen Wrkg. bedingt. Für das Zusammenwirken von HCl und NaOH einerseits, Natriumoleat und Oleinsäure andererseits bei der Hämolyse wurden dieselben Beziehungen wie bei Verwendung der Organextrakte festgestellt. Auch durch das Zusammenwirken nicht lösender Dosen von Seife und Oleinsäure kann komplette Hämolyse erzielt werden, und zwar scheint es sich hierbei ebenfalls um eine wirkliche Verstärkung u. nicht nur um eine Additionswrkg. zu handeln. Der Ersatz der Oleinsäure durch andere SS. bei der Aktivierung hämolytisch unwirksamer Gemische von Seife und Serum dürfte daher im Sinne der Analogisierung derartiger Erscheinungen mit der Amboceptor-Komplementwrkg. nicht befriedigen. Durch Erhitzen von Rinderserum konnte dessen die Seifenhämolyse hemmende Funktion gesteigert werden, wenn auch das Erhitzen der Seifen-Serumgemische eine stärkere Reduktion ihrer hämolytischen Wrkg. herbeiführte. Eine Reihe von Verss., hämolytische Amboceptoren durch Seifen oder Seifen-Serumgemische zu aktivieren, vermochte eine Stütze für die Auffassung der Komplemente als seifenartige Verb. nicht zu erbringen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 9. 191—215. 29/3. [7/2.] Florenz. Inst. f. experim. Therap. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

**M. Eiger**, *Die hämolytische und hämagglutinierende Wirkung des Äthyl- und Methylalkohols und des Acetons. Hämolyse und Hämagglutination unter der Einwirkung der Wärme*. Die Arbeit enthält Unterss. über den Einfluß der drei genannten Verb. auf die Agglutination und Lyse der roten Blutkörperchen. Sie wirken in schwächeren Konzentrationen hämolytisch, in stärkeren agglutinierend. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 9. 238—45. 29/3. [10/2.] Krakau. Physiolog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

**C. Delezenne und S. Ledebt**, *Wirkung des Cobragiftes auf das Pferdeserum-Seine Beziehungen zur Hämolyse*. Nach den Verss. des Vfs. beruht das Hämolysevermögen, welches ein Gemisch von Cobragift und Serum für rote Blutkörperchen besitzt, auf der Wrkg. einer Substanz, die sich aus dem Serum unter dem Einfluß eines im Cobragift enthaltenen Fermentes bildet. Dieses Ferment besitzt schon in geringer Menge eine aktivierende Wrkg. Läßt man eine größere oder kleinere Giftmenge bei 40 oder 50° auf Serum einwirken, so erhält dieses nach einer bestimmten Zeit dieselbe maximale hämolytische Fähigkeit. Diese wird auch noch manifest bei

Dosen, die 200—500-mal kleiner als die bei der direkten Wrkg. auf die Blutkörperchen minimalen wirksamen Giftmengen. Dieser letztere Umstand erklärt sich durch die Annahme eines in den Blutkörperchen enthaltenen antikatalytischen Prinzipes. Die fermentativ gebildete aktive Substanz ist l. in W. und A., thermostabil und durch Antigiftserum nicht neutralisierbar.

Das Hämolysevermögen der Gemische Gift-Serum vermindert sich, nachdem es einen optimalen Grad passiert hat. Diese Abnahme beruht ebenfalls auf einem Fermentprozeß, welcher durch das spezifische Antiserum gehemmt wird. Ein Gemisch Gift-Serum-Antigiftserum vermag die hämolytischen Fähigkeiten unvermindert zu konservieren. Läßt man den Inaktivierungsprozeß des Hämolyse-serums zu Ende gehen, so scheiden sich die gebildeten Substanzen als kugelige, doppeltbrechende Gebilde ab. Das so inaktivierte Serum besitzt antihämolytische Eigenschaften gegenüber dem hämolytischen Effekt von Lecithin-Schlangengift u. gegenüber anderem, mit den zu hämolisierenden Blutkörperchen zusammengebrachten Gift-Serumgemisch. Es vermag jedoch an frisch zugefügtem Serum die genannten Prozesse, B. und Zerstörung einer hämolytischen Substanz, von neuem auszulösen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 790—92. [20/3.\*]) GUGGENHEIM.

L. Hewgill Smith, *Einige Konstanten des „mutton bird oil“*. Es handelt sich um das Fett des als „mutton bird“ (Aestrelata lessoni) bezeichneten Eissturmvogels und verwandter Arten, die sehr reich an Fett sind und in den antarktischen Regionen (den Faröer, den Westschottland vorgelagerten Inseln, sowie den Küsten Tasmaniens und Neuseelands) vorkommen. Das als „mutton bird oil“ bezeichnete Öl wird aus den Nasenlöchern des Eissturmvogels ausgeschieden und nach dem Töten in dessen Magen vorgefunden; es besitzt eine strohgelbe bis hellrubinrote Färbung und einen schwachen, nicht unangenehmen fischigen Geruch. Durch Bleichen in üblicher Weise (mit  $H_2SO_4$ ) geht die rubinrote Färbung in Strohgelb über. Eine Probe des Öles enthielt 2,23% freie Fettsäuren, als Ölsäure berechnet; bei 0° bildet es eine durchscheinende feste M.; die  $D_{15.5}$  ist 0,8819—0,8858, VZ. 125,9, Jodzahl (nach Wljs) 71, Unverseifbares (Alkohole) 36,88%, F. der Alkohole 30,5—31,5°. Glycerin ist nicht vorhanden. Demnach scheint das Öl zu den fl. Wachsen gerechnet werden zu müssen. Es wird angenommen, daß die Jungen damit im Nest gefüttert werden. Das *Körperfett* dieser Vögel ist von weicher Konsistenz, brauner Farbe und stark fischigem Geruch; die untersuchten Proben enthielten 3,5—4,3% freie Fettsäuren, als Ölsäure berechnet. Jodzahl (nach Wljs) 89,1, Unverseifbares 1,76—2%,  $D_{15.5}$  0,9351—0,9380, Titer 29,4°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 405. 15/4. [20/3.]) RÜHLE.

N. Sieber, *Über die Beziehung der Infektion zu Enzymen*. Verschiedene Infektionen und Intoxikationen mit Diphtherietoxin beeinflussen die fermentativen Prozesse verschieden; die einen bedingen eine Steigerung, die anderen hingegen eine Hemmung der fermentativen Tätigkeit. Unter dem Einfluß einer und derselben Infektion können in der Tätigkeit eines und desselben Ferments in verschiedenen Organen ganz verschiedene Veränderungen, Steigerung wie Hemmung, hervorgerufen werden. Verschiedene und gleiche Infektionen beeinflussen einen und dieselben fermentativen Prozesse in verschiedenen Organen ganz verschieden. (Biochem. Ztschr. 32. 108—13. 21/4. [14/3.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Kais. Inst. f. exper. Med.) RONA.

L. Lichtwitz, *Die Konzentrationsarbeit der Niere*. Nach Versuchen mit F. STROMEYER, E. ESKUCHEN u. H. MÜLLER. Aus dem an verschiedenen Kranken und Normalen gesammelten Beobachtungsmaterial ergibt sich die Unabhängigkeit

der Konzentrierung des Cl u. des Traubenzuckers von der der übrigen untersuchten Stoffe, ein Zusammenhang oder Zusammengehen der Konzentrierung des N von der Konzentration der  $P_2O_5$  u. der Purinbasen, die Einw. diuretisch wirkender Mittel auf den Verlauf der Cl-Kurve, das Fehlen des Einflusses dieser Mittel (mit Ausnahme des Kalomels) auf die Kurve des N und der  $P_2O_5$  und die gelegentliche Wrkg. der Erwärmung der Nierengegend. Diese Befunde werden in Zusammenhang gebracht mit im Original entwickelten theoretischen Vorstellungen über die Abhängigkeit der in der Niere sich abspielenden Konzentrations- und Sekretionsprozesse von Zustandsänderungen kolloidaler Stoffe (Sol-, reversible und irreversible Gelbildung). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 128—54. 10/4. Göttingen. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

**Emil Abderhalden**, *Die Bedeutung der Verdauung für den Zellstoffwechsel im Lichte neuer Forschungen auf dem Gebiete der physiologischen Chemie*. Zusammenfassender Vortrag über den im Titel erwähnten Gegenstand, gehalten in der Versammlung der Fachgruppe für Chemie des Österr. Ingenieur- und Architekten-Vereins am 27/1. 1911. (Ztschr. des Österr. Ingenieur- u. Architekten-Vereins 1911. Nr. 11 u. 12. 39 Seiten. Sep. vom Vf.)

RONA.

**Vittorio Scaffidi**, *Untersuchungen über den Purinstoffwechsel*. VI. Mitteilung. *Über das Verhalten des Purinstoffwechsels bei Verminderung des Oxydationsprozesses des Organismus*. Aus den Verss. geht hervor, daß bei Tieren, bei denen die B. der Harnsäure durch oxydative Prozesse bedingt ist, bei denen der Harnsäurestoffwechsel nur einen geringen Teil des gesamten N-Stoffwechsels darstellt, eine zeitweilige experimentelle Verminderung der oxydativen Vorgänge tiefe Veränderungen im Harnstoff und auch  $NH_3$ -Stoffwechsel hervorrufen kann. Diese Verminderung vermag keinerlei Einfluß auf den Stoffwechsel der Harnsäure auszuüben. Diese Tiere vermögen auch größere Mengen zugeführter Harnsäure zu zerstören, selbst wenn die oxydativen Tätigkeiten der Gewebe zeitweise herabgesetzt werden. Bei Tieren hingegen, bei denen der Harnsäurestoffwechsel eine größere Rolle im gesamten N-Stoffwechsel spielt und bei denen die Harnsäure synthetisch aus den Spaltprod. der Proteinstickstoffmoleküle dargestellt wird, genügt eine zeitweilige Verminderung der oxydativen Prozesse des Organismus, um eine Zunahme der Harnsäurebildung zu bewirken. (Biochem. Ztschr. 32. 101—7. 21/4. [13/3.] Neapel. Inst. f. allgem. Pathol. d. Univ.)

RONA.

**Richard Chiari und Hans Januschke**, *Hemmung von Transsudat- und Exsudatbildung durch Calciumsalze*. Auf Beobachtungen WRIGHTS (Lancet 1896. S07) über die fördernde Wrkg. der Ca-Salze auf die Blutgerinnung und die Heilerfolge bei gewissen Urticariaformen sich stützend, prüften die Vff. die Wrkg. der Ca-Salze auf verschiedenartig erzeugte Transsudation oder Exsudation im tierischen Organismus. Es gelang, die durch Vergiftung mit NaJ, Thiosinamin u. Diphtherietoxin an Hunden und Meerschweinchen erzeugten Pleuraergüsse, ferner das entzündliche Ödem der Konjunktiva des Kaninchenauges nach Senfö- und Abrininstillation durch genügende Anreicherung des Organismus mit Ca-Salzen ganz zu verhindern oder sehr abzuschwächen. Die intensivste hemmende Wrkg. entfaltet das  $CaCl_2$ , diesem steht am nächsten das Lactat. Die exsudathemmende Wrkg. der Ca-Salze kommt bei intravenöser Injektion nach 3 Stdn. zustande u. ist nach subcutaner Injektion nach 24 Stdn. wieder verschwunden. Sie ist von der gerinnungsfördernden Wrkg. der Ca-Salze unabhängig und steht vielleicht im Zusammenhang mit Permeabilitätsveränderungen der Gefäßwände. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 120—27. 10/4. Wien. Pharmakolog. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.



**J. Studzinski**, *Über die den Blutdruck herabsetzende Wirkung der Nebennieren.* (Vgl. POPIELSKI, S. 411.) Es gelang dem Vf., aus dem Nebennierenextrakt ein den Blutdruck senkendes Prinzip zu isolieren. Dieses ist in dem Phosphorwolframsäure-Nd. des mit physiologischer NaCl-Lsg. hergestellten Extraktes enthalten, das Adrenalin findet sich im Phosphorwolframsäurefiltrat. Nach Zers. des Nd. wurde ein in A. l. Prod. erhalten, welches die charakteristischen Eigenschaften des Vasodilatins zeigte. Die Ansicht POPIELSKIS, daß das Adrenalin auf die glatten Muskelfasern, das Vasodilatin aber auf die Endigungen der vasomotorischen Nerven wirke, wird bestätigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 155—60. 10/4. Lemberg. Univ.-Inst. f. exper. Pharmakologie.) GUGGENHEIM.

**Antonio Berti und Amelio Malesani**, *Über die Wirkung des Strophantins auf das Herz.* Der mit der Pericardium-Fistelmethode von STEFANI beobachtete Effekt einer intravenösen Strophantinzufuhr zeigte sich in einer auf direkter Herzwrkg. beruhenden Verstärkung des diastolischen Herzdruckes und einer weniger großen Erhöhung des arteriellen Druckes. Cardiovolumetrische Messungen konstatierten ferner den Einfluß der Vagi auf die infolge von Strophantininjektion eintretenden Veränderungen des Herzrhythmus, primäre Verlangsamung, sekundäre Beschleunigung. — Es zeigte sich, daß das Stadium der Beschleunigung einer Paralyse der Vagi entspricht. (Arch. d. Farmacol. sperim. 11. 167—74. 1.—15/2. Padua. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Doyon, A. Morel und A. Policard**, *Übergang des antikoagulierenden Nucleoproteids in das Blut. Vergleichende Wirkung des Atropins mit Berücksichtigung der Injektionsbahn.* Während die Injektion von Pepton in der Leber unabhängig vom Injektionsweg das früher (vgl. S. 1308) erwähnte *Antithrombin* in das Blut übergehen läßt, vollzieht sich dieser Vorgang nach Atropininjektion nur, wenn diese in eine Vena mesaraica oder in den Gallengang erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 793—94. [20/3.\*]) GUGGENHEIM.

**Jacques Loeb** (mit **Hardolph Wasteneys**), *Die Erhöhung der Giftwirkung von KCl durch niedrige Konzentrationen von NaCl.* Zusatz von NaCl zu einer KCl-Lsg. beschleunigt die Giftwrkg. des Kaliums auf Fundulus, solange weniger als 8 oder 10 Moleküle NaCl auf 1 Molekül KCl in der Lsg. sind. Sobald 17 oder mehr Moleküle NaCl auf 1 Molekül KCl vorhanden sind, tritt die umgekehrte Erscheinung ein, nämlich die Entgiftung des Kaliums (vgl. S. 1230). Wie Verss. mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zeigen, scheint die sensitivierende wie die entgiftende Wrkg. von NaCl auf KCl vom Na-Ion auszugehen. Die Konzentrationen von NaCl, die imstande sind, die Giftwrkg. von KCl zu verstärken, sind an sich völlig ungiftig, da die Fische in denselben beliebig lange leben können. (Biochem. Ztschr. 32. 155—63. 21/4. [28/2.] New-York. ROCKEFELLER Inst.) RONA.

**Theodor Karaulow**, *Über Entgiftung glucosidischer Herzgifte durch Cholesterin in Versuchen am ausgeschnittenen Froschherzen.* Die Verss. zeigen, daß echte therapeutisch bewährte Digitalisglucoside von Cholesterin nicht entgiftet werden. Dies geschieht quantitativ nur bei den echten Saponinen, zu denen auch das Digitonin der Digitalissamen gehört. Das therapeutisch geringwertige Helleborein steht in der Mitte zwischen beiden Typen. (Biochem. Ztschr. 32. 145—54. 2/4. [18/3.] Freiburg i. Br. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

**Alexander Ellinger und Yashiro Kotake**, *Die Verteilung des Broms im Organismus nach Darreichung anorganischer und organischer Brompräparate.* Für

die *Bromverteilung nach NaBr-Eingabe* wurden die Resultate von NENCKI und SCHOUMOW-SIMANOWSKI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 313) bestätigt. Die in der Norm an Cl reichsten Organe sind besonders reich an Br. Wenn die letzte Br-Gabe nur ca. 24 Stdn. vor dem Tod erfolgt ist, so steht im prozentischen Br-Gehalt das Blut weit voran. Das Verhältnis Brom : Gesamthalogen ist mit wenigen Ausnahmen (Knochenmark und Fett) ebenfalls im Blut am höchsten u. im Serum und Körperchen annähernd gleich (in Übereinstimmung mit Verss. von BÖNNIGER, (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 7. 556; C. 1910. I. 458). — *Zimtesterdibromid* leistet hinsichtlich der Br-Anhäufung und Cl-Verdrängung im Blut, sowie hinsichtlich der physiologischen Wrkg. annähernd das gleiche wie NaBr, auf die gleiche Br-Dosis berechnet. Die Br-Ausscheidung im Harn verläuft ähnlich wie bei NaBr, doch wird früher ein größerer Anteil Br im Vergleich zum Gesamthalogen ausgeschieden, ein kleiner Teil des Br erscheint in organischer Bindung. Im Kot findet sich ein beträchtliches Quantum Br, das zum Teil durch die Darmschleimhaut ausgeschieden ist. Die Br-Verteilung in den Organen ist ähnlich wie bei NaBr. Das Gehirn enthält das Br fast ganz in Ionenform.

*Sabromin* bewirkt, auf gleiche Br-Dosis berechnet, einen weit geringeren Br-Gehalt des Blutes, und die physiologische Br-Wrkg. läßt sich am Tier erst mit Dosen hervorrufen, nach denen eine Schädigung der Niere eintritt. Die Resorption ist eine gute. Die Br-Verteilung unterscheidet sich prinzipiell von der nach den beiden anderen Präparaten. Unterhautzellgewebe und Leber sind die hauptsächlichsten Br-Depots. Das Verhältnis Br : Gesamthalogen ist im Blut u. Gehirn am kleinsten von allen Organen, in den Körperchen erheblich größer als im Serum. Im Harn findet sich nur wenig Br in organischer Bindung, im Gehirn höchstens Spuren. Diese Resultate beweisen, daß die Lipoidlöslichkeit eines organischen Br-Präparates keine Schlüsse auf die Verteilung im Organismus erlaubt. Nach den Tierverss. entspricht das Zimtesterdibromid den Anforderungen, die von WYSS u. ULRICH (Arch. f. Psych. u. Nerv. 46. 197) an ein organisches Br-Derivat gestellt haben. Es bewirkt Cl-Verdrängung, bezw. Br-Anreicherung in den Organen und zeigt keine schädlichen Nebenwrkgg. Für die Sabromintherapie mahnen die Tierverss. zur Vorsicht in der Anwendung großer Dosen u. führen zu folgender grundsätzlicher Erwägung. Wenn bei der Wrkg. der Br-Derivate die Cl-Verdrängung oder die Anhäufung von Br-Ionen das wesentliche ist, so muß das Sabromin dem NaBr nachstehen. Leistet aber das Sabromin, wie in den bisherigen Mitteilungen behauptet wird, das gleiche oder mehr als NaBr, so muß ihm noch eine besondere Wrkg. zukommen, die nicht auf einer Speicherung von organischem Br im Gehirn beruhen kann. Diese Erwägung mahnt zu einer Nachprüfung der therapeutischen Resultate unter Kontrolle der Halogenverteilung im Blut oder im Magensaft. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 87—119. 10/4. Königsberg. Univ.-Lab. für med. Chem. u. Pharmakol.)

GUGGENHEIM.

Julius Baer und Léon Blum, *Über die Einwirkung chemischer Substanzen auf die Zuckerausscheidung und die Acidose*. 3. Mitteilung. Die früher (vgl. 2. Mitt. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 101; C. 1908. I. 758) festgestellte Wrkg. der *Glutarsäure auf den Phlorrhizindiabetes* (Rückgang der Acidose und der Glucosurie) sollte dadurch aufgeklärt werden, daß man Phlorrhizintieren Substanzen verfütterte, die sich von der Glutarsäure durch Oxydation, Substitution u. Veränderungen an den Carboxylgruppen ableiten ließen. Eine Herabsetzung der Glucosurie und der Acidose wurde als Kriterium für eine der Glutarsäure ähnliche Wrkg. betrachtet. Sie offenbarte sich nach Verfütterung der vollständig hydroxylierten Dicarbonsäuren mit 5—6 C-Atomen, der *l-Arabinosetrioxylglutarsäure*, der *Xylotrioxylglutarsäure* und der *Zuckersäure*. Die *Schleimsäure* verhielt sich abweichend; sie zeigte keine Glutar-

säurewrkg. und erwies sich giftig. Aus der Identität der Glutarsäurewrkg. mit der Wrkg. ihrer hydroxylierten Derivate und Homologen wird geschlossen, daß diese ein normales Endprod. beim Abbau der Glutarsäure bilden. Zwischenprodd. dieses oxydativen Abbaues scheinen die  $\beta$ -Oxyglutarsäure und die  $\beta,\gamma$ -Dioxyglutarsäure zu bilden, denn auch diese SS. zeigen Glutarsäurewrkg. Hingegen erwies sich die  $\alpha$ -Oxyglutarsäure und die Acetondicarbonsäure unwirksam. Dafür, daß die Oxyssäuren der wirksamen Substanz näherstehen als die unoxydierten SS., spricht die Tatsache, daß die Weinsäure Glutarsäurewrkg. zeigt, die Bernsteinsäure jedoch nicht. Äpfelsäure und Tartronsäure ließen keinen deutlichen Einfluß erkennen.

In früheren Arbeiten war bei der B. der Oxybuttersäure und Acetessigsäure festgestellt worden, daß Methyl- und Äthylgruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung durch eine OH-Gruppe ersetzt werden können, daß Carboxylgruppen in  $\alpha$ -Stellung nicht abgespalten oder durch eine OH-Gruppe ersetzt werden können. Diese Gesetze bestätigten sich auch nach Verfütterung der  $\alpha,\gamma$ -Diäthylglutarsäure, der  $\beta$ -Methylglutarsäure, der  $\alpha,\gamma$ -Dicarboxylglutarsäure, der Citronensäure und Glutaconsäure an Phlorrhizintieren, bei welchen das Verhalten der Acidose und Glucosurie Indicatoren für die Art des Abbaues bildeten. Das Verhalten der  $\beta$ -Carboxylglutarsäure spricht für einen Ersatz der Carboxylgruppe in  $\beta$ -Stellung durch eine Oxygruppe.  $\alpha$ -Aminoglutarsäure verhält sich wie  $\alpha$ -Oxyglutarsäure. — Für das Zustandekommen der Glutarsäurewrkg. ist das Vorhandensein zweier Carboxylgruppen wesentlich. Sie tritt ein nach Eingabe von Glutarsäureimid, wo eine Aufspaltung zur Dicarbonsäure möglich ist, sie bleibt aus nach Verfütterung von Glutarsäurediamid, *l*-Arabonsäure, *l*-Gluconsäure und Glucuronsäure. Bei letzteren SS. scheint demnach keine Oxydation der endständigen OH- und CHO-Gruppe zur COOH-Gruppe stattzufinden. —  $\alpha,\gamma$ -Dioxyglutarsäure,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. aus  $\alpha,\gamma$ -Dibromglutarsäure durch Kochen mit W. oder Alkali. Sie schm. bei  $127^\circ$  zu einer trüben Fl., vollständig bei  $136^\circ$ . Das Ca-Salz krystallisiert aus der Lsg. des Na-Salzes nach Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ . (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 1—34. 10/4. Straßburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Eduard Schott, Über das Verhalten der Gluconsäure und Zuckersäure im Organismus. Eine Nachprüfung der Verss. PAUL MAYERS (Ztschr. f. klin. Med. 47. 87) ergab im Gegensatz zu den Feststellungen dieses Forschers und in Übereinstimmung mit der vorstehenden Arbeit: 1. daß Kaninchen nach Eingabe von Gluconsäure nur Gluconsäure und keine Zuckersäure ausscheiden, 2. daß größere Quantitäten Zuckersäure nicht restlos verbrannt, sondern zum Teil als solche ausgeschieden werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 65. 35—37. 10/4. Straßburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

P. Sisley und Ch. Porcher, Über das Schicksal der Farbstoffe im tierischen Körper. Die Vff. geben vorerst die Reduktionserscheinungen an, welche verschieden sind nach der Struktur und dem Verhalten. Farbstoffe, welche leicht Leukoverbb. geben, finden sich im Harn teilweise in diese umgewandelt. Das ist z. B. der Fall bei Methylenblau. Bei anderen findet eine Veränderung des Moleküls statt, z. B. bei Azofarbstoffen. Man erhält hier die gleichen Reduktionsprodd. wie bei Einw. von Reduktionsmitteln in vitro, z. B. spaltet sich Orange I in Sulfanilsäure und 1,4-Aminonaphthol, bei Krystallponceau findet sich im Harn und auch in den Exkrementen neben etwas unverändertem Farbstoff  $\alpha$ -Naphthylamin; Chrysoidin ergibt Triaminobenzol. Diese Reduktionen finden nur statt bei Zuführung durch den Mund, subcutane Injektion läßt diese Prodd. nur zum geringen Teil entstehen. Daraus ist zu schließen, daß zur Reduktion der Azofarbstoffe diese den Verdauungstrakt passieren müssen, und daß die Darmflora beim Reduktions-

prozeß mitwirkt. Wenn z. B. bei Ponceau auch nach hypodermischer Injektion sich im Harn etwas von den Reduktionsprodd. findet, so ist das darauf zurückzuführen, daß sich auch in diesem Fall ein wenig des Farbstoffs durch den Verdauungskanal ausscheidet, in welchen er durch die Galle gelangt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1062—64. [18/4.\*])

BLOCH.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**N. L. Söhngen**, *Mikrobenlipase*. (Vgl. S. 248.) Weitere Verss. betreffend die Spaltung von Fett durch Bakterien haben folgendes ergeben. Die Zus. des Kulturmediums ist ohne Einfluß auf die Abscheidung von Lipase durch Mikroben; wenn eine für einen fettspaltenden Organismus assimilierbare C- oder N-Quelle zugegen ist, so bewirkt sie stets auch die B. von Lipase durch diesen Organismus. Wird auf einem Kulturboden durch Mikroben S. produziert, so wird hierdurch die Abscheidung von Lipase erschwert. Lipase geht mit SS. Verbb. ein, aus denen sie sich durch Basen wieder frei machen läßt. Diese *Säurelipasen* diffundieren ebenso wie Lipase durch Gelatine- und Agarkulturböden; Säurelipasen höherer Fettsäuren diffundieren nicht; Fett wird durch Säurelipasen nicht zers.

H-Ionen verlangsamen, OH-Ionen beschleunigen die Lipasewirkung. Ist der Säuregrad eines Mediums höher als  $\frac{1}{100}$ -n., so tritt eine Fettspaltung unter Einw. von Mikrobenlipase nicht mehr ein. Lipase verhält sich gegenüber SS. wie eine schwache Base. Ca- und Mg-Ionen, Trimethylamin, Na-Glykocolat befördern die Lipasewirkg.; einwertige Alkohole hemmen den Prozeß; Zucker und Glycerin sind ohne Einfluß auf denselben. Die Ggw. von O und von Licht begünstigt die Zers. des Fettes unter der Einw. der Lipase. — Unter der Einw. von Mikrobenlipase kann sich auch eine Synthese von Fett vollziehen; aus Ölsäure und Glycerin entsteht dabei hauptsächlich Ölsäuremonoglycerid. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1263—74. 6/4. [25/3.\*])

HENLE.

**E. Kayser**, *Untersuchungen über den Saft der Bierhefe*. (Vgl. LEBEDEW, S. 674.) Bei einer Nachprüfung des LEBEDEWSCHEN Verf. zur *Darst. von Hefesaft* beobachtete Vf., daß der Zustand der Hefe, die Art des Trocknens, die Menge W., welche der Hefe zugesetzt wird, und vor allem die Temp., bei welcher die Maceration stattfindet, von größtem Einfluß sind. Als Ausgangsmaterial diente eine Bierhefe. Die Maceration bei 4° lieferte einen aktiveren Saft, als diejenige bei 1 und 25°; Temp. zwischen 35 und 40° lieferten stets inaktive Säfte. Ein Zusatz von 20% Glycerin zum Macerationswasser erzeugt weniger wirksame Säfte, als reines W., andererseits erhalten die glycerinhaltigen Säfte bei Abwesenheit von Zucker ihre Wirksamkeit am längsten. Wirksamer Hefesaft ruft in Ggw. von Zucker bei 3—4° eine länger andauernde Gasentw. hervor, als bei 25 und 30°. Bei niedriger Temp. bleibt der Saft klar und hell, bei 22—25° trübt er sich rasch durch Abscheidung von Eiweißstoffen, und die Gasentw. hört nach 40—72 Stdn. auf. Bei gewöhnlicher Temp. läßt sich der Saft tagelang aufheben. Hinsichtlich des Einflusses der Temp., der Zuckerart und der Zuckerkonzentration ist der LEBEDEWSCHEN Hefesaft mit der BUCHNERSCHEN Zymase vergleichbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 975—77. [3/4.\*])

DÜSTERBEHN.

**Gabriel Bertrand** und **M. Javillier**, *Gemeinsamer Einfluß des Zinks und Mangans auf die Entwicklung des Aspergillus niger*. (Forts. von S. 833.) Vf. haben ihre Verss. in der Weise fortgesetzt, daß sie den Aspergillus sowohl in einer Zn- und Mn-freien Nährlsg. (als Kontrollvers. dienend), als auch in einer

solchen, welche entweder Zn oder Mn oder beide Metalle gleichzeitig enthielt, kultivierten. Hierbei wurde festgestellt, daß stets die größten Ausbeuten an Mycelium erzielt wurden, wenn beide Metalle gleichzeitig der Nährlsg. zugesetzt worden waren. Wenn man das in der Zn- und Mn-freien Kontrollsg. erhaltene Gewicht an Trockensubstanz mit 100 annimmt, so erhält man in den Parallelverss. mit Zn 242, mit Mn 170, mit Zn und Mn gleichzeitig 284 Tle. Trockengewicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 900—2. [27/3.\*]) DÜSTERBEHN.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**Dietze**, *Über die Behandlung der Milch nach dem neuesten Stande der Chemie.* Es wird ausgeführt, daß zweifellos beim Genusse roher Milch dem Körper bakterientötende Stoffe zugeführt werden, weswegen rohe Milch ein besseres Nahrungsmittel als erhitzte sein dürfte, sofern sie von gesunden Tieren bei peinlichster Reinlichkeit gewonnen, aufbewahrt und versandt wird. Im Anschluß daran wird auf die von MUCH u. RÖMER (Berl. klin. Wchscr. 43. 1004; C. 1906. II. 1859) dargestellte *Perhydrasemilch* verwiesen; durch das Perhydraseverfahren, das kurz beschrieben wird, ist es möglich, die Baktericide 24 Stdn. lang in der Milch zu erhalten, was bei gewöhnlicher roher Kuhmilch nicht möglich ist. (Milch-Ztg. 40. 167—68. 29/4. Charlottenburg.) RÜHLE.

**Ivar Bang**, *Über den chemischen Vorgang bei der Milchgerinnung durch Lab.* Es wurde die Gerinnung der Milch unter Einw. von neutralisiertem Kalbsmagenextrakt in der Weise studiert, daß man den Gerinnungsprozeß in bestimmten Zeitabschnitten durch kurzes Aufkochen abbrach und untersuchte, welche Änderungen in der Milch nach einer solchen unvollständigen Labwrkg. eingetreten waren. Zuvor war festgestellt worden, daß das Lab durch kurzes Aufkochen vollständig zerstört wird, daß aber die Milch dabei keine wesentliche Veränderung erfährt. Die aus den Ergebnissen der Verss. gezogenen Schlußfolgerungen sind folgende: Die in der Milch enthaltenen Kalksalze sind zwischen den organischen u. anorganischen SS., dem Lactalbumin, Lactoglobulin u. dem Casein verteilt. Umgekehrt reagiert das Casein als S. mit sämtlichen Basen. Bei der Gerinnung bilden sich nach u. nach Paracaseine mit immer größerer Affinität zum Ca-Phosphat. Infolgedessen nehmen die Paracaseine nach und nach immer mehr Ca-Phosphat auf, bis schließlich so viel davon mit dem Paracasein verbunden ist, daß die Verb. nicht mehr in Lsg. gehalten werden kann: die Gerinnung tritt ein. (Skand. Arch. f. Physiol. 25. 105—44. 22/3. Lund. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) HENLE.

**Hugnes**, *Vergleichende Untersuchungen von Trauben, die an durch Frost beschädigten und an gesunden Reben gewachsen sind.* Die Unterss. des Vf. ergaben

|   | Wein von durch Frost beschädigten Trauben | Gesunder Wein |
|---|---|---------------|
| A. in Volum-% . . . . .   | 9,4                                       | 10,0          |
| Trockensubstanz . . . . .   | 35,30                                     | 24,50         |
| Gesamtsäure (berechnet als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .     | 5,80                                      | 7,00          |
| Flüchtige Säure (berechnet als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . . | 1,30                                      | 1,40          |
| Reduzierender Zucker (berechnet als Glucose) . . . . .                    | 1,10                                      | 1,05          |
| Gips (berechnet als K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .            | unter 1 g                                 | unter 1 g     |
| A. + nichtflüchtige Säure . . . . .                                       | 13,90                                     | 13,60         |
| Verhältnis von A. : Extrakt . . . . .                                     | 2,9                                       | 2,6           |

folgendes: Das Verhältnis von Kamm zu Beere war das gleiche, dagegen war die Zus. des Mostes verschieden: Säuregehalt im Liter 8,20 bei Frost geschädigten Trauben gegen 9,50 bei gesunden, reduzierender Zucker 160,00, resp. 120,00, Verhältnis von Glucose zu Lävulose 1,10, resp. 1,16. Die Analyse der Weine ergab die Zahlen in umstehender Tabelle. (Ann. des Falsifications 4. 175—76. April. Montpellier. Station oenologique.)

GRIMME.

**J. Laborde, Charakterisierung von Bleichert und Weißweinen aus roten Trauben.** Rote Weintrauben dienen zur Herstellung von Rotwein, Bleichert (blaßroter Wein) und Weißwein. Vf. gibt eine Übersicht über die Herst. derselben. Rotwein ist das normale Prod. aus roten Trauben, Bleichert entsteht nach vier Methoden: 1. Verarbeiten von noch nicht ganz rot oder blau gewordenen Trauben. — 2. Sehr kurze Gärung von roten Trauben (24 Stdn. im Höchstfalle). — 3. Auspressen von roten Trauben u. Vergären des Preßsaftes. — 4. Entfärben von Rotwein mit Tierkohle. Letztere Darst. ist als Fälschung anzusehen. — Weißwein wird aus roten Trauben durch Bleichen mit  $\text{SO}_2$  hergestellt. Vf. hat eine Reihe von Weinen aus roten Trauben wie üblich analysiert. Zur Best. des Gesamtgerbstoffs verfährt er wie folgt: An Reagenzien sind nötig: Lsg. I., 25 g Hg-Acetat, 100 g Ammoniumacetat, W. 1 l. — Lsg. II., 10 g  $\text{HgCl}_2$  lösen in wenig A., auffüllen auf 1 l. — Lsg. III., Zinnchlorürlsg.: Auflösen von 4 g Zinnfolie in 20 ccm HCl und auffüllen auf 1 l. — Man bestimmt mit III. den Titer von II., sodann mit II. den Titer von I. Zur Best. des Gesamtgerbstoffs in Rotweinen werden 50 ccm ungefähr mit verd.  $\text{NH}_3$  neutralisiert, zugeben von 20 ccm Lsg. I., auffüllen auf 200 ccm u. filtrieren. 100 ccm Filtrat mit Lsg. III. titrieren. Das Resultat wird auf 1 l berechnet. Bei Bleichert u. Weißwein werden 100 ccm neutralisiert, zugeben von 10 ccm Ammoniumacetatlsg. (10%) und 10 ccm Lsg. I., auffüllen auf 200 ccm,  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen lassen u. 100 ccm Filtrat titrieren. — Best. des Verhältnisses von Farbstoff zu Önotannin: Versetzen von 25 ccm Wein mit 1,5 ccm HCl. Eine Probe wird  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $120^\circ$  erhitzt, eine zweite bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen. Zugeben von je 20 ccm A. (ohne vorher abzukühlen) erkalten lassen und auffüllen mit W. auf 50 ccm. Die erhitzte Probe ist stets stärker gefärbt wie die nicht erhitzte. Vergleichen beider Lsgg. in colorimetrischen Gläsern. Die Berechnung wird an einem Beispiel erläutert. — Betreffs Einzelheiten, besonders wegen der Tabellen wird auf das Original verwiesen. (Ann. des Falsifications 4. 177—82. April. Bordeaux. Station agronomique et oenologique.)

GRIMME.

## Medizinische Chemie.

**I. Traube, Die Resonanztheorie, eine physikalische Theorie der Immunitätserscheinungen.** Im 1. Teil der Arbeit wird gezeigt, daß die gewöhnlichen Blut- und Protoplasmagifte (Schwermetallsalze, Alkaloide u. dgl.) in erster Linie nicht chemisch, sondern physikalisch wirken, indem dieselben die Kolloidbestandteile (von Blut- und anderen Kolloidsgg.) durch Aggregation und Desaggregation physikalisch verändern. Hierbei ist der elektrochemische Gegensatz zwischen Gift u. Kolloid ausschlaggebend. Je größer die mit Hilfe von Oberflächenspannungen gemessene physikalische Zustandsänderung der Kolloidsgg. ist, um so größer ist im allgemeinen auch die Giftwrkg. Die Reihenfolge der Gifte zeigt für verschiedene Milieus zwar größere Schwankungen, doch sind dieselben nur sekundärer Natur. Für den Giftigkeitsgrad ist in erster Linie der betreffende Stoff entscheidend und erst in zweiter Linie das Milieu, sofern man nur auf dessen basische (kationische) oder saure (anionische) Eigenschaften Rücksicht nimmt. Gifte, welche basische

Blutbestandteile vergiften, vergiften demnach auch im allgemeinen oder meist andere basische Milieus, und dasselbe gilt für anionische Blutbestandteile und anionische Milieus. *Blutgifte* sind daher meist auch ganz allgemein Kolloidgifte (Farbstoffgifte etc.). Mit zunehmender ultramkr. und mkr. Aggregation des Giftes oder ultramkr. und mkr. Fällung tritt eine Entgiftung des Giftes und des Milieus ein.

Im 2. Teile dieser Arbeit werden die Ergebnisse des 1. Teiles auf die *Wrkg. der Toxine und Antitoxine*, sowie auf weitere Immunitätsvorgänge übertragen. Es zeigt sich eine überraschende Analogie der Wrkg. der gewöhnlichen Gifte und Toxine. Sämtliche Vorgänge auf dem Immunitätsgebiete lassen sich in einfachster Weise durch eine physikalische Theorie auch da erklären, wo die chemische Theorie im Stich läßt oder nur durch verwickelte hypothetische Annahmen sich zu helfen weiß. Die Vorgänge der kolloidalen Aggregation und Desaggregation, verbunden mit Adsorptionserscheinungen, betrachten wir als die Quintessenz der Immunisationsvorgänge. Es ist falsch, anzunehmen, daß ein Gift erst dann aufhört, giftig zu wirken in bezug auf ein bestimmtes Milieu, wenn seine Ausscheidung dem Auge sichtbar wird, sondern es verliert bereits vorher seine giftigen Eigenschaften, und zwar in dem Maße, in welchem es sich ultramkr. und mkr. aggregiert.

Im 3. Teil bespricht Vf. die Ursache der Spezifität (Resonanztheorie). Die *Spezifität der Vorgänge auf dem Gebiete der Immunität* beruht nicht auf der Ggw. von haptophoren Gruppen oder sonstigen chemischen Umständen, sondern lediglich auf einer durch die Wrkg. des Antigens herbeigeführten physikalischen Abstimmung der Oberflächenkräfte. Diese Kräfte sind Kohäsionskräfte, bezw. elektrische Kräfte. Wie eine Stimmgabel durch Resonanz auf eine andere abgestimmt ist, oder eine elektromagnetische Welle Resonanzerscheinungen auslöst, so sind hier aufeinander abgestimmte Moleküle u. Molekularkomplexe in Wrkg. Ein *Antigen ist ein Ferment*, welches abgestimmte Moleküle hervorbringt — Molekularkomplexe, deren Energiequantenzahl in einem solchen Verhältnis steht zu der Energiequantenzahl auf der Oberfläche der Antigenteilchen, daß namentlich bei geeigneten Mengenverhältnissen (Optimis) der Mischung Präcipitationen, Agglutinationen etc. in analoger Weise erfolgen, wie bei der Mischung entgegengesetzt geladener Kolloide. Ein Ferment ist kein Katalysator im Sinne OSTWALDS, wie überhaupt nach Vf. diese Katalysatorentheorie keinen Fortschritt, sondern einen Rückschritt der Wissenschaft herbeigeführt hat. Ein Ferment schafft neue Werte; die verschiedensten Fermente könnten chemisch völlig identisch sein, u. auch dann würde das eine auf diese, das andere auf jene Stoffe wirken (Resonanzerscheinungen). Die physikalische Theorie der Immunität ist imstande, ein weit umfassendes Gebiet von Vorgängen auf einheitlicher Grundlage miteinander zu verknüpfen im Gegensatz zu der chemischen Theorie. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie. I. Tl. 9. 246—74. 29/3. [11/2.] Charlottenburg.)

PROSKAUER.

F. Medigreceanu und L. Kristeller, *Der allgemeine Stoffwechsel unter besonderer Berücksichtigung des Mineralstoffwechsels bei einem Patienten, der an einer durch Glucosurie komplizierten Akromegalie litt.* Nahrung, Harn und Faeces dieses Patienten wurden auf ihren Gehalt an N, NH<sub>3</sub>, Aceton, Glucose, Asche, Cl, S, P, Na, K, Ca u. Mg untersucht, u. zwar zunächst unter normalen Bedingungen, und sodann, nachdem dem Patienten frischer Extrakt aus dem lobus anterior der Hypophyse injiziert worden war. Die Glucosurie verlief in der gewöhnlichen Weise und wurde durch die Injektion in keiner Weise beeinflusst. Dagegen zeigte sich unter dem Einfluß des Extrakts eine allgemeine Steigerung des Stoffwechsels und

eine auffällig gesteigerte Ausscheidung von Phosphorsäure u. Calcium. (Journ. of Biol. Chem. 9. 109—20. April. New York.) HENLE.

## Pharmazeutische Chemie.

Richard Lüders, *Chemisch-pharmazeutische Industrie*. Bericht über Fortschritte und Neuheiten im Jahre 1910. (Chem. Ind. 34. 148—56. 15/3. 182—88. 1/4. 212—18. 15/4. 243—48. 1/5.) BLOCH.

Th. Budde, *Über flüssige Arzneimittel in zugeschmolzenen Glasröhren — Ampullen — insbesondere über Morphiumlösungen*. Zur Herst. von abgeteilten Alkaloidsalzsgg. in zugeschmolzenen Glasröhren darf nur solches Glas verwandt werden, das möglichst wenig Alkali an W. abgibt. Zur Prüfung des Glases auf abspaltbares Alkali wird eine schwache Phenolphthaleinslg. empfohlen, nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen der mit dieser Lsg. gefüllten und heiß zugeschm. Röhrchen bei  $100^\circ$  darf das Phenolphthalein nicht rot gefärbt sein. Beim Keimfreimachen muß ein Überdruck im zugeschm. Glase unbedingt vermieden werden, weil durch Überdruck die Menge des abgespaltenen Alkalis sich vermehrt. Ein Überdruck wird vermieden, wenn die Röhrchen mit sd. heißer Lsg. zugeschmolzen und dann bei  $100^\circ$  keimfrei gemacht werden. Geringe Spuren von Alkali gibt jedes, auch das beste Glas an W. ab; alle Alkaloidsalzsgg. müssen deshalb einen Säurezusatz erhalten, falls sie keine Einbuße in der Wirksamkeit erleiden sollen; die Jenenser Glassorte 16<sup>III</sup> erfordert  $\frac{1}{2000}$  Normalsäure. Zum Herstellen von Lsgg., die erst nach längerem Lagern gebraucht werden sollen, empfiehlt es sich,  $\frac{1}{1000}$  Normalsäure zu verwenden.

Durch 1-stdg. Erhitzen bei  $100^\circ$  wird in Alkaloidsalzsgg. auch unter ungünstigen Verhältnissen Keimfreiheit erzielt. Vf. schildert die Bereitung von keimfreien, wirksamen und haltbaren Morphiumsalszsgg. im einzelnen. (Veröffentl. a. d. Geb. des Militärsanitätswes. Heft 45; Arb. a. d. Hyg.-chem. Untersuchungsstellen 1911. IV. Tl. 100—115. Berlin.) PROSKAUER.

K. Feist, *Untersuchung einiger Arznei-, bezw. Geheimmittel*. 1. Dr. Schrömbgens Gichtpulver, 0,73—0,95 g schwere Pulver, bestehen aus 0,14 g Phenolphthalein, 0,53 g Pyramidon, 0,20 g Salicylsäure. — 2. Dr. Schrömbgens Gichtfluid ist ein Gemisch aus ca. 75% Terpentinöl und 22,5% Crotonöl mit etwas Bzn. und Parfümeriestoffen. — 3. Grellin-Salbe ist ein Gemisch aus 82,3% Fett tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, wahrscheinlich Cocosnuffett, mit 17,7% pflanzlichem Material, bestehend aus Curcupapulver und gröber gepulverten, vielleicht von einer Malvacee stammenden Blatt- und Blütenteilen. — 4. Grellin-Tee besteht aus Flores Verbasci. (Apoth.-Ztg. 26. 291—92. 15/4. Gießen. Pharm. chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Stöcker, *Die Untersuchung des Perubalsams nach dem Deutschen Arzneibuch, V. Ausgabe*. Vf. hat festgestellt, daß im Handel unzweifelhaft reine und echte Balsame vorkommen, welche die vorgeschriebene Probe auf fette Öle — 1 g Balsam soll sich in einer Lsg. von 3 g Chloralhydrat in 2 g W. klar lösen — nicht halten, sondern eine trübe Lsg. geben. Vf. schlägt vor, statt der vorgeschriebenen 3 g Chloralhydrat 3,5 g zu verwenden. (Apoth.-Ztg. 26. 283. 12/4.) DÜSTERBEHN.



## Agrikulturchemie.

Vermorel und E. Dantony, *Benetzende antikryptogame Brühen*. (Vgl. S. 506.) Direkte Messungen der Oberflächenspannung haben ergeben, daß die *Trauben* durch Fll., welche 150 Tropfen pro 5 ccm geben, völlig benetzt werden. Um eine derartige Oberflächenspannung zu erhalten, muß die Brühe, welche man erhält, indem man einer Lsg. von 2 kg Kupfersulfat in 50 l W. eine Lsg. von 2 kg Soda in 50 l W. auf einmal zusetzt, mit 8 kg Seife gemischt werden, während eine Brühe, bei welcher man die Sodalsg. allmählich zusetzt, nur 2 kg Seife braucht. Die letztere Lsg. gibt gleich nach ihrer Herst. 172, 30 Min. später 166, 2 Stdn. später 156, 6 Stdn. später 150 Tropfen pro 5 ccm. Erst nach etwa 10 Stdn. benetzt diese Lsg. nicht mehr. Durch Wärme wird die Abnahme des Benetzungsvermögens beschleunigt. Ersetzt man die obige Burgunderbrühe durch eine genau neutrale, so spielt die Art des Zusatzes der Sodalsg. keine Rolle mehr; es muß in diesem Falle zur Erzielung der gleichen Oberflächenspannung weit mehr Seife zugesetzt werden, auch nimmt das Benetzungsvermögen viel schneller ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 972—74. [3/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Heinisch, *Über eine Graphitbildung*. Unters. einer Graphitbildung, die sich andauernd in manchen *Bodenarten* abspielt, also ohne besonderen äußeren Druck und ohne wesentliche Temperaturerhöhung vor sich geht. An der Grenze von Südböhmen und Niederösterreich, im Bereich des Waldviertelgranitgebietes, finden sich auf den Äckern stellenweise harte, dunkelgraue, mit einer graphitartigen M. in bezug auf Strichfarbe große Ähnlichkeit aufweisende Stücke von matt schwarzer, sandiger Bruchfläche, die sog. „*Ackerkreide*“, die aus Resten von Ziegelsteinen und Tongefäßen entstanden ist. Die Farbe zeigt Übergänge von Tiefbraun bis zum Schwarzgrau und Tiefschwarz der feuchten Stücke. Durch längeres Erwärmen mit konz. HCl und mehrtägiges Behandeln mit HF hinterbleibt ein schwarzes Pulver, das wohl noch einen erheblichen Glührückstand enthält, aber mit konz. Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumchlorat entsprechend dem Verhalten des Graphits Graphitsäure liefert. — Das Alter der Ackerkreide kann höchstens einige Jahrhunderte betragen.

Für die B. des *Graphits* in der Ackerkreide gibt Vf. folgende Erklärung: Ein an der Oberfläche des Ackerbodens befindliches Stück leichtgebrannten, eisenhaltigen Tons saugt einerseits fortwährend gel. Humussubstanzen auf und dunstet andererseits das W. immer wieder ab, so daß eine Anreicherung an organischer Substanz die nächste Folge ist. Gleichzeitig wird an der Oberfläche und in den feinsten Poren des Tonscherbens Sauerstoff absorbiert u. aktiviert, was eine Wegoxydation des H der organischen Humussubstanzen zur Folge hat. Diese oxydablen Substanzen müssen dagegen eine Reduktionswrkg. ausüben, welche z. B. auf die katalytisch wirkenden Ferriverbb. nicht ohne Einfluß bleiben kann; durch deren fortwährende Reduktion und Wiederoxydation, welche im innigsten Kontakt mit den organischen Verbb. stattfindet, erfolgt ein Abbau der letzteren bis nahe auf den C, bis schließlich die entstandenen, äußerst kohlenstoffreichen Verbb. unter der Einw. der in dem porösen Material herrschenden Molekularkräfte, Kohlenstoff in graphitischer Form abscheiden. Jedenfalls müssen bei der Entstehung von natürlichem Graphit höhere Druckkräfte und Tempp. durchaus nicht immer „von außen“ einwirken; derselbe Effekt kann erzielt werden durch die in langer Zeitfolge sich summierenden Wrkgg. chemisch-physikalischer Molekularkräfte, sobald die in fein porösem Material oder Gestein entweder durch Bakterien oder durch aktivierten O aus pflanzlichen Stoffen schließlich entstandenen überaus kohlenstoffreichen Verbb.

die geeigneten Katalysatoren vorfinden, welche beim Zerfall der Moleküle den C in status nascendi in feinsten, auch für kolloidale Lsgg. gerade richtig geeigneter Verteilung, als *Graphit* hervorbringen helfen. (Monatshefte f. Chemie 32. 225—39. 30/3. [12/1.]) HÖHN.

**D. Meyer**, *Über die Abhängigkeit des Maximalertrages von einem bestimmten Verhältnisse von Kalk zu Magnesia im Boden.* Entgegnung auf die Kritik, die LOEW (S. 508) an den Verss. des Vf. geübt hat. (Landw. Jahrb. 40. 339 bis 340. 7/4.) KEMPE.

**Arthur Scheunert und Ernst Lötsch**, *Fütterungsversuche mit Tilletia.* Ein Beitrag zur Hygiene der Ernährung. Die weitverbreitete Meinung, daß Futtermittel, die durch Brandsporen der Gattung *Tilletia* verunreinigt sind, schwere Erkrankungen des Viehes hervorrufen, scheint nach den Verss. der Vf. unbegründet zu sein. Bei Fütterungsverss. an Schweinen mit brandigen Futtermitteln (*Tilletia*) traten keinerlei ernste Erkrankungen im Gefolge der Fütterung auf. Ein Verwerfen trotz reichlicher Brandweizenfütterung bei 2 trächtigen Tieren fand nicht statt. Sie brachten nach normaler Tragezeit voll entwickelte Junge zur Welt, die sich auch bei weiterer Brandweizenfütterung an die Mutter gut entwickelten. Es gelang nicht, durch akute oder chronische, mit Abführmitteln hervorgerufene, experimentelle Reizung des Darmes der Versuchstiere eine Erkrankung derselben durch den Genuß brandigen Futters herbeizuführen. (Ztschr. f. Infektionskrankheiten, parasitäre Krankheiten u. Hygiene d. Haustiere 9. 177—87. [19/12. 1910.] Dresden. Physiol.-chem. Versuchsstation der Tierärztl. Hochschule. Sep. von Vf.) KEMPE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**A. Bouchonnet**, *Einwirkung der Hitze auf die Ocker.* Vf. hat 12 Ockersorten verschiedener Herkunft — 6 Typen wurden analysiert — allmählich von 100 zu 100° steigend, von 150 auf 1100° erhitzt und den Einfluß der Temp., der Erhitzungsdauer und der Schnelligkeit des Erkaltens auf die Farbe studiert, sowie den Wasserverlust und das Schrumpfen unter dem Einfluß der Hitze bestimmt u. die Plastizität und die Fähigkeit zur Wiederaufnahme von W. aus der Luft untersucht. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 345—51. 20/4. Inst. f. angew. Chem.) DÜSTERBEHN.

**H. Stremme**, *Die Verwitterung der Silicatgesteine.* Vf. geht von VAN BEMMELENS zusammenfassender Übersicht über die Verwitterung der Silicatgesteine aus (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 322; C. 1910. I. 1048). Wenn dieser Autor zwischen der gewöhnlichen Verwitterung und der Kaolinisierung scharf unterscheidet, so kommt es darauf an, die bei beiden Prozessen wirksamen Agenzien zu ermitteln. Zunächst liegt eine sichere Beobachtung der Zers. von Feldspat zu Kaolin mittels  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  u.  $HF$  nicht vor. Diese SS. zersetzen den Kaolin, können ihn also nicht bilden.  $H_2SO_4$  und  $HCl$  bilden in der Natur bei Ggw. von wenig W. sulfat- oder chloridhaltige Zersetzungsprodd., bei Ggw. von viel W. reichert sich die Kieselsäure sehr an. Turmalin, Flußspat, Topas und Türkis werden nur verhältnismäßig selten, nämlich bei etwa 33% der Vork. gefunden. Ihre Ggw. läßt den Schluß auf Anwesenheit von Fluor- und Borverb. in den kaolinisierenden Agenzien nicht zu, zumal sie häufig auch in nicht kaolinisierten Gesteinen auftreten. Dagegen ergeben die Analysen und die natürlichen Vorkommnisse, daß k.  $CO_2$ -haltiges W. ein Kaolinbildner ist, ein anderer ist nicht nachgewiesen. Weder

starke SS., noch h. W., noch stark gesättigtes Thermalwasser laugen den Feldspat so weit aus, daß Kaolin zurückbleibt. Die Hauptagenzien der gewöhnlichen Verwitterung im Sinne VAN BEMMELENS sind W., CO<sub>2</sub> und O. Reichliche organische Substanz wirkt dabei ausbleichend, weil die eisenfixierende Wrkg. des O fortfällt, es entstehen dann Rohkaoline. Bei der Umwandlung des Feldspates in Kaolin treten glimmerartige Zwischenprodd. (Muskowit) auf. Vf. bespricht dann seine Allophantone u. Resttone (Sprechaal 43. 89; C. 1910. I. 1194) und sagt, die B. reiner Kaolinlager dürfte sich von der gewöhnlichen Verwitterung durch das beschränkte V. von Allophantonen unterscheiden. (Landw. Jahrb. 40. 325—38. 7/4. Berlin.) ETZOLD.

**Alphonse Berget**, *Genauere Bestimmung des Salzgehaltes des Meerwassers durch Ermittlung des Brechungsindex*. Vf. benutzte zu seinen Best. ein FÉRYsches Refraktometer und stellte zunächst an Kochsalzlgg. von bekanntem Gehalt die Brauchbarkeit der Methode fest. Meerwasser aus den Gewässern von Monaco lieferte den Wert  $n_D = 1,33929$  bei 22,7°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 984 bis 986. [3/4.\*]) DÜSTERBEHN.

**Ch. Moureu und Ad. Lepape**, *Über die Konstanz des Verhältnisses Krypton: Argon in natürlichen Gasgemischen. Erklärende Hypothese*. (Vgl. S. 1527.) Die Vf. bestimmten mit ihrer spektrophotometrischen Methode den Gehalt an Krypton und Argon in 13 Quellgasen und einem vulkanischen Gas (vom Vesuv). Vergleicht man die erhaltenen Zahlen, so findet man, daß die Grenzen, zwischen denen das Verhältnis Krypton: Argon variiert, sehr eng sind ( $6,1 \cdot 10^{-6}$  bis  $9,2 \cdot 10^{-6}$ ). Die Werte liegen nicht fern von dem Wert für das Verhältnis Krypton: Argon in Luft ( $5,2 \cdot 10^{-6}$ ). Die Ursache dieser Konstanz sehen die Vf. in der chemischen Trägheit der beiden seltenen Gase, die bewirkt hat, daß wir heute diese Gase in dem gleichen Verhältnis vorfinden, wie es in dem den Urnebel bildenden Gasgemisch geherrscht haben muß. Daß eine Proportionalität zwischen dem Helium und dem Argon nicht beobachtet wird, ist darauf zurückzuführen, daß das He sich beständig aus den in der Erdkruste sehr ungleichmäßig verteilten radioaktiven Elementen neu bildet. Für die Richtigkeit ihrer Hypothese führen die Vf. an, daß, wie experimentelle Unters. von natürlichen Gasgemischen gezeigt haben, auch eine gewisse Gleichmäßigkeit im Verhältnis zwischen dem Argon und dem relativ trägen Stickstoff besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 934—37. [27/3.\*]) BUGGE.

## Analytische Chemie.

**R. Jeller**, *Beiträge zur Berechnung der Gasverbrennungsanalysen*. Veranlaßt durch die Arbeit von G. DE VOLDERE und G. DE SMET (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 661; C. 1909. II. 1163) teilt Vf. die Ergebnisse seiner vor 20 Jahren begonnenen Unters. über die Berechnung der Verbrennungsanalysen von H u. KW-stoffen der Reihen C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub> und CO mit, wobei er auch das entstehende W. berücksichtigt. Er kommt im wesentlichen zu denselben Resultaten wie die genannten Autoren. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 250—63. 8/3. Leoben. Lab. d. mont. Hochschule.) ALEFELD.

**H. Blair**, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Schwefels im Kohlengas oder zur Bestimmung von Ammoniumsulfat*. Ammoniak kann rasch und genau nach der Rk. von MALFATTI bestimmt werden. — B. von Hexamethylentetramin, Freimachen von S. durch Behandeln einer Lsg. einer Ammoniumverb. mit Form-

aldehyd nach  $4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{CH}_2\text{O} = \text{N}_4(\text{CH}_2)_6 + 4\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  und Titration der freien S. mit Alkali und Phenolphthalein. Zur Bestimmung von Schwefel wird die bei der Schiedsprobe erhaltene Fl. auf 500 ccm aufgefüllt; 50 ccm davon werden zur Befreiung von  $\text{CO}_2$  zwei oder drei Minuten gekocht, dann werden zur h. Lsg. 10 ccm einer neutralen, etwa 30%ig. Formaldehydls. zugesetzt und die Lsg. sogleich mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert; 1 ccm dieser Lsg. entspricht 0,0247 grain Schwefel. Die KOH-Lsg. ist am besten mittels einer Standard-Ammoniumsulfatls., welche etwas Ammoniumcarbonat enthält, einzustellen. Die Bestst. als  $\text{BaSO}_4$  ergeben zwar etwas niedrigere Werte, doch ist der Unterschied so klein, daß er zu vernachlässigen ist. Zur Best. genügen 1—2 Kubikfuß Gas, das verbrannt wird, und dessen Verbrennungsprodd. mittels Wasserstrahlpumpe durch eine Ammoniumcarbonatls. gesaugt werden, welche man dann mit Formaldehyd behandelt. — Bestimmung von Ammoniumsulfat. Man löst in W., neutralisiert mit eingestellter KOH, kocht einen aliquoten Teil einige Minuten lang, fügt 10 ccm neutraler Formaldehydls. zu, kocht noch einige Sekunden, setzt Phenolphthalein zu und titriert die h. Lsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH, von welcher 1 ccm 0,0049  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,017  $\text{NH}_3$  und 0,0066  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  entspricht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 397—98. 15/4. [16/3.\*] Newcastle.) BLOCH.

**E. Rupp und F. Lehmann, Über eine neue Bestimmungsweise für Nitrite.** Das Verf. beruht auf der quantitativen Oxydation des Nitrits zu Nitrat durch Brom. Benutzt wird eine  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. und eine 6%ig.  $\text{KBr}$ -Lsg.; das überschüssige Brom wird nach Zusatz von  $\text{KJ}$  in üblicher Weise zurückeritriert. Man löst 2,5 g einer Durchschnittsprobe von  $\text{NaNO}_2$  in W. zu 500 ccm auf, gibt 10 ccm dieser Lsg. in eine 250 ccm-Glasstöpselflasche, läßt je 50 ccm Bromat- u. Bromidls. zufließen, säuert mit ca. 10 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, verschließt die Flasche und stellt sie beiseite. Nach 30 Min. fügt man 0,5 g  $\text{KJ}$  hinzu, schüttelt kräftig um u. titriert nach 2 Min. das freigemachte Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatls. zurück. Die Anzahl der verbrauchten ccm Thiosulfatls. ist von 30 abzuziehen; der Rest gibt, mit 0,00345 multipliziert, die in 0,05 g Substanz enthaltene  $\text{NaNO}_2$ -Menge an. — Der Titer der Bromatls. ist experimentell festzulegen, indem man 50 ccm der Lsg. mit ca. 1 g  $\text{KJ}$  und 20 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1—2 Min. stehen läßt u. dann mit Thiosulfat titriert. Man kann die 50 ccm  $\text{KBr}$ -Lsg. auch durch 0,3—0,4 g  $\text{Br}$  u. 50 ccm W. ersetzen. Auch ließe sich eine Normallsg. von 1,671 g  $\text{KBrO}_3 + 6,5$  g  $\text{KBr}$  zu 1 l verwenden. (Arch. der Pharm. 249. 214—17. 20/4. Königsberg.) DÜSTERBEHN.

**E. Fleurent und Lucien Lévi, Über die Bestimmung des Phosphors in der Milch.** Bezugnehmend auf die Publikation von BORDAS und TOUPLAIN (S. 1609) weisen Vff. darauf hin, daß der von den genannten Autoren beobachtete Verlust von 0,065 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  pro l Milch während der Einäscherung der organischen Substanz nicht vernachlässigt werden könne, da er zwar nur 3,90% des Gesamtphosphors betrage, auf organischen P bezogen aber einen Verlust von 21,39% bedeute. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1015. [10/4.\*].) DÜSTERBEHN.

**Bordas und Touplain, Über die Bestimmung des Phosphors in der Milch.** Vff. stellen den Ausführungen von FLEURENT und LÉVI (vgl. vorsteh. Ref.) gegenüber fest, daß der angebliche Verlust von 0,065 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  als solcher überhaupt nicht gelten könne. Bei der Phosphorbest. in der unter den üblichen Bedingungen erhaltenen Milchschale hatten Vff. 1,663 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  pro l Milch gefunden, bei der Kontrolle dieses Wertes durch zwei getrennte Phosphorbest. im Milchserum und Koagulum nach dem Verf. von MARIE 1,279 + 0,319 = 1,598 g, also weniger als in der Milchschale. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1127—28. [24/4.\*].) DÜSTERBEHN.

**Hilary Lachs und H. Friedenthal**, *Die Bestimmung des Eisens auf colorimetrischem Wege. (Eisengehalt der Kuhmilch.)* Das Prinzip der von den Vff. vorgeschlagenen Methode beruht darauf, daß die blutrote, undissoziierte  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ -Verb., die bei der Rk.  $\text{Fe}^{+++} + 3(\text{CNS})''' \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CNS})_3$  auftritt, mit Leichtigkeit quantitativ in Ä. übergeht: Stellt man sich eine Reihe äth. Lsgg. von  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  aus sukzessiv verdünnteren, genau bekannten Eisenlsgg. her, so verfügt man über die nötigen Vergleichslsgg. Die Ausführung der Best. des Eisens in der Kuhmilch ist die folgende. 5 cem Kuhmilch werden im Platintiegel verascht, die Asche wird 1 cem 6-n. HCl und 1 cem W. aufgenommen, die Lsg. mit 1 cem konz. KCNS-Lsg. versetzt, mit 1 cem Ä. ausgeschüttelt. Zu dem Farbenton in der äth. Schicht wird ein gleicher Farbenton in der Vergleichsreihe aufgesucht. Gefunden wurde auf diese Weise in 1 l Kuhmilch 1,3 mg Fe; bestimmt auf üblichem Wege in 500 cem Milch 1,4 mg Fe. — Die zentrifugierte Milch (ca. 8000 Touren pro Minute) teilte sich in drei Zonen, oben 2 Fettschichten (eine fl. und eine feste), dann folgte die Milchplasmanschicht, zu unterst das Casein (mit ca. 40% W.), verunreinigt mit Lecithin und einigen noch näher zu bestimmenden Milchbestandteilen. Das Milchplasma ist opalescent, enthält keine  $\text{Fe}^{++}$ ; hingegen enthält das Zentrifugat u. das Fett annähernd gleiche Eisenmengen. Demnach ist fettfreie oder fettarme Milch eine eisenarme, namentlich die häufig bei der Säuglingsernährung verwandte Buttermilch. (Biochem. Ztschr. 32. 130—36. 21/4. [17/3.] Nicolasse-Berlin. Privatlab. von H. FRIEDENTHAL.)

RONA.

**K. Charitschkow**, *Über eine neue Reaktion auf Eisenoxydul und über die Trennung von Eisen und Tonerde.* Mittels einer Lsg. von überschüssiger Naphthensäure in Bzn. oder PAe. kann man aus neutraler oder schwach saurer Lsg. Eisenoxydul (Ferro) quantitativ ausziehen, so daß die untere wss. Schicht keine Rk. mit rotem Blutlaugensalz mehr gibt. Die obere (Benzin- oder Ligroin-) Schicht färbt sich bei Anwesenheit von Eisenoxydulsalzen intensiv schokoladenbraun. Die Rk. ist ebenso empfindlich wie die auf Kupfersalze (vgl. Chem.-Ztg. 34. 479; C. 1910. I. 2036). Eisenoxydsalze geben die Rk. nicht. Diese Rk. läßt sich zu einer schnellen und scharfen Trennungsmethode für Eisen und Tonerde verwerten. In der neutralen oder schwach sauren Lsg., welche beide Metalle enthält, wird das Eisen zunächst zu Ferrosalz reduziert; es geht dann beim Behandeln mit Bzn-Naphthensäurelsg. in diese als naphthensaures Salz über, während die Tonerde in der wss. Schicht bleibt. In der oberen Schicht läßt sich keine Tonerde nachweisen. (Chem.-Ztg. 35. 463. 29/4. Tiflis.)

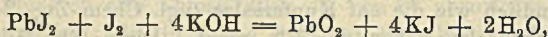
BLOCH.

**A. Chwala und H. Colle**, *Beitrag zur Wertbestimmung höherer Bleioxyde und zur Kenntnis einiger neuer Reaktionen von Bleisalzen.* Vff. haben gefunden, daß die Bestimmungsverf. für  $\text{PbO}_2$  u.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  oft unrichtige Resultate ergeben. Daher haben sie die Methoden einer Prüfung unterzogen und festgestellt, daß allgemein alle jodometrischen Verf. zur Best. von  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  und besonders von  $\text{PbO}_2$  niedrigere Resultate geben als die Methode von LUX (Ztschr. f. anal. Ch. 19. 153; C. 80. 376) u. andere nicht jodometrische Verf. Um den prinzipiellen Fehler aufzudecken, wurden die Analysen zum größten Teil mit  $\text{PbO}_2$  ausgeführt, da event. Nebenrk. des  $\text{PbO}_2$  sich im  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  4—5-mal weniger bemerkbar machen, als beim  $\text{PbO}_2$ . Die Ausführungen gelten für alle höheren Bleioxyde (mit superoxydischem O).

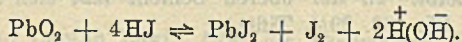
Zur Prüfung der Methode DIEHL-TOPF (Ztschr. f. anal. Ch. 26. 296; C. 87. 870) wurde die Vorschrift von TREADWELL (3. deutsche Auflage S. 492) benutzt, da es sich hier um bestimmte Angaben betreffs der zu verwendenden Essigsäuremengen handelt. Die Resultate nach dieser Methode sind nicht immer übereinstimmend (ca. 97—98%  $\text{PbO}_2$ ). Die Dauer der Rk., die Temp. u. die Verdünnung

mit W., der Zusatz von Essigsäure und HCl sind von Einfluß. Jedenfalls sind die Resultate niedriger als die nach LUX gefundenen durch die später angeführten Nebenrkk. Nach der Methode REINISCH (Ber. d. Chem. Unters.-Amts zu Altona. C. 1907. I. 993) sind die Werte noch geringer, ebenso nach der Methode MARCHESI (Gaz. chim. ital. 37. II. 292; C. 1907. II. 2031). Die Vorschrift von BECK (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 465; C. 1908. II. 1292) gehört zu den besten unter den jodometrischen Verff., da man die Titration recht bald ausführen kann, und sie keinen zu erheblichen Überschuß von S. verwendet. Beide Faktoren sind wichtig für die Verhinderung der Nebenrkk. MILBAUER (Chem.-Ztg. 33. 522; C. 1909. II. 2050) schreibt den Zusatz von viel S. vor, gestattet aber eine schnelle Titration. Daher sind die Resultate nicht sehr anormal in bezug auf die jodometrischen Bestst. Die Methode von MAX LIEBIG (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 828; C. 1901. II. 743) enthält nur geringe Fehlerquellen. Hierbei schreitet die Oxydation zu einem sehr kleinen Teil bis zum  $\text{PbSO}_4$  vor, d. h., daß weniger Thiosulfat für die gleiche Menge  $\text{PbO}_2$  verbraucht wird, so daß man scheinbar auch weniger  $\text{PbO}_2$  findet. Durch eine einfache Abänderung (Anwendung eines starken Überschusses von Thiosulfat) wird die LIEBIGsche Methode zu einem besonders für technische Zwecke recht brauchbaren Verf. gestaltet.

Bezüglich der Nebenrkk. war das Auftreten von Jodessigsäure nicht wahrscheinlich. Tatsächlich gelang es aber Vf., die B. von Jodessigsäure mit Wahrscheinlichkeit nachzuweisen, doch tritt sie in so geringen Mengen auf, daß sie für die Erklärung der Differenzen belanglos ist. Die B. von Jodaten war ebenfalls nach SAMMET (vgl. das Gleichgewicht  $6\text{H}^+ + 5\text{J}^- + \text{JO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ztschr. f. physik. Ch. 53. 642; C. 1905. II. 13) nicht zu erwarten. Trotzdem wurde das Auftreten von Jodaten nach dem Verf. DIEHL-TOPF-TREADWELL mit Sicherheit in deren Reaktionsgemischen festgestellt, während nach MARCHESI und MILBAUER keine Spur Jodat nachzuweisen war. Die B. von Jodaten verläuft so, daß in I alkal. Mittel Pb-Salze durch Halogene in  $\text{PbO}_2$  verwandelt werden:



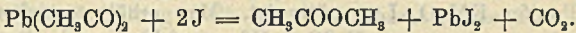
und aus Alkali + J das Jodat entsteht. In II saurem Mittel macht das  $\text{PbO}_2$ , das J aus Metalljodiden frei:  $\text{PbO}_2 + 2\overset{+}{\text{K}}\overset{-}{\text{J}} + \overset{+}{\text{H}}\overset{-}{\text{X}} = \overset{+}{\text{Pb}}\overset{-}{\text{X}}_2 + 2\overset{+}{\text{K}}\overset{-}{\text{X}} + \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{PbO}_2 + 2\overset{-}{\text{J}} + 4\overset{+}{\text{H}} \rightleftharpoons \overset{+}{\text{Pb}} + \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . In neutralem Mittel:



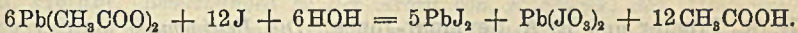
Durch Zufügen eines Neutralsalzes (Na-Acetat) bei II wird die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen herabgedrückt, so daß eine gewisse Koexistenz von  $\text{PbO}_2$  und J möglich ist. Durch zahlreiche Verss. wurde konstatiert, daß wenig  $\text{PbO}_2$  durch Na-Acetat in Lsg. geht (offenbar in Form eines Na-Plumbats). Nach dem Verf. DIEHL-TOPF-TREADWELL arbeitet man mit so wenig Essigsäure und so viel Na-Acetat, daß deren Reaktionsgemische als alkal. angesehen werden können, u. sich daher bestimmte, berechenbare Mengen von Jodat bilden, wenn auch in einer so geringen Menge, daß dadurch allein die Differenzen nicht erklärt werden. Die Titer nach allen diesen Verff. nehmen ständig ab (von einem 95%ig. Muster bis ca. 40%  $\text{PbO}_2$  nach 1—2 Monaten). Vf. haben auch festgestellt, daß J als solches sich mit Pb-Acetat umsetzt und  $\text{PbJ}_2$  bildet (vgl. CROSS u. HIGGINS, Journ. Chem. Soc. London 35. 249; auch Chemical Society Transactions 1879).

Aus den zahlreichen Versuchsreihen seien einige typische Verss. angeführt:  $\text{PbO}_2$  in W. suspendiert, liefert mit konz. KJ-Lsg. versetzt, Jodat. Ebenso bildet sich Jodat aus viel  $\text{PbO}_2$ , W. und einer Spur HJ. Bringt man  $\text{PbO}_2$ , Essigsäure u.

$\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. zusammen, so bildet sich wenig Jodessigsäure, ebenso bei Verwendung von Jodsäure statt  $\text{PbO}_2$ . Nach der Vorschrift von DIEHL-TOPF-TREADWELL angesetztes  $\text{PbO}_2$  ergab  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  neben wenig  $\text{BaJ}_2$  und sehr geringen Mengen Bariumbleisalz mit superoxydischem O. Letzteres wurde auch durch Behandeln von  $\text{PbO}_2$  oder  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  allein mit Na-Acetat erhalten. Es macht Cl aus HCl frei, enthält keine  $\text{CO}_2$  und zeigt schwach alkal. Rk. und läßt sich von  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  durch HCl, worin es unl. ist, trennen. Die gefundene Ba-Jodatmenge entspricht einem Verlust von 1,3%, während die Differenz zur gleichen Zeit ca. 4% betrug. Die nach MILBAUER oder MARCHESE angesetzten Verss. lieferten  $\text{CO}_2$ . Daraus schlossen Vf. auf die B. von Methylessigester (analog der Rk. von SIMONINI, Wiener Monatshefte 1893 S. 81 und 1892 S. 320). Aus einem Gemisch von 4 l W., 700 g Bleiacetat, 1300 g Na-Acetat, 250 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. J-Lsg. und 700 ccm Essigsäure schied sich nach 4 Tagen 0,06 g  $\text{CO}_2$  ab nach der Gleichung:



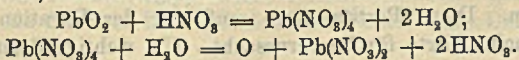
Ferner wurden relativ große Mengen Methylessigester nachgewiesen, die einem bedeutenden Verlust von  $\text{PbO}_2$  entsprechen. Die Einw. von Pb-Acetat auf J erfolgt in alkoh. Lsg. viel stärker als mit wss. J-Lsg., wobei freie Essigsäure nachgewiesen wurde. Die Rk. kann folgendermaßen verlaufen:



Bei Ggw. zugesetzter Essigsäure vergrößert oder beschleunigt sich die Umwandlung des Pb-Acetats. Pb-Acetat entwickelt bei An- oder Abwesenheit von Essigsäure nach ca. 2 Stdn.  $\text{CO}_2$ . Da nach den jodometrischen Verf. von DIEHL-TOPF-TREADWELL, REINISCH, MARCHESE und MILBAUER, sowie durch Einw. von Pb-Acetat auf die hierbei verwendeten Reagenzien  $\text{CO}_2$  und Methylessigester sich bildet, so ist dies der Hauptgrund für die ziemlich beträchtlichen Fehlerquellen dieser Methoden. Säuert man ein Gemisch aus Pb-Acetat und J mit HCl oder Essigsäure an, ohne daß man das Gemisch längere Zeit stehen läßt, so erhält man etwas vom verlorenen J wieder.

Vf. fassen die Resultate dahin zusammen, daß den besprochenen jodometrischen Methoden prinzipielle Fehler anhaften. Wichtig ist, jodometrische Analysen in genügend s. Mittel sich abspielen zu lassen. Die Verf., die mit stark oxydierenden Substanzen bei Ggw. organischer Körper, sowie von freiem Jod arbeiten, sind ungenau. Die Ggw. von Acetaten der Schwermetalle kann zu erheblichen Fehlern führen.

Um die jodometrischen Methoden mit anderen zu vergleichen, wurde zunächst die LUXsche Methode untersucht, die durchweg höhere Resultate liefert. Es wurden Abänderungen getroffen, um zu prüfen, unter welchen Bedingungen man  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Erreichung eines scharfen Überganges bei der Titration zufügen sollte oder durfte, und welchen Einfluß das Sieden und die Dauer desselben auf den Prozeß mit  $\text{HNO}_3$ , bezw. mit Oxalsäure haben. Eine Analyse nach der Vorschrift von TREADWELL (vgl. 3. deutsche Auflage S. 459) ergab ein negatives Resultat, da hierbei zu wenig  $\text{HNO}_3$  verwendet wird, und das Ende der Rk. undeutlich ist. Aus den im Original in Tabellen angeführten Resultaten ergibt sich, daß Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keinen schädlichen Einfluß hat auf die Best. nach LUX, wenn man das Ganze mindestens 15 Min. kocht. Dagegen wird bei Anwendung stärkerer  $\text{HNO}_3$  der Einfluß der Kochdauer mit derselben größer (wobei  $\text{PbO}_2$  von  $\text{HNO}_3$  gel. wird), je konz. diese und je feiner das  $\text{PbO}_2$ -Pulver wird, dagegen bleibt die Kochdauer mit n. Oxalsäure ohne Einfluß. Auch die Kochdauer mit verd.  $\text{HNO}_3$  wirkt schädlich. Vf. nahmen an, daß intermediär sich Bleitetranitrat bildet nach der Gleichung:



Tatsächlich löst sich  $\text{PbO}_2$  in 99,85%ig.  $\text{HNO}_3$  mit der Zeit vollkommen, wobei O frei wird. Läßt man auf  $\text{PbO}_2$  Oxalsäure k. einwirken, so geht die Zers. zwar vollständig, jedoch langsam vor sich; erhitzt man mit Oxalsäure, bis alles  $\text{PbO}_2$  zers. ist, fügt dann n.  $\text{HNO}_3$  zu, so wird der Titer konstant, und der Umschlag mit Permanganat scharf. Der Feinheitsgrad des  $\text{PbO}_2$  beschleunigt nur die Dauer der Zers. Die Fehlerquelle der LUXSchen Methode liegt lediglich im allzulangen Kochen mit  $\text{HNO}_3$ . Bei Vermeidung dieses Fehlers liefert sie bei Abwesenheit von  $\text{MnO}_2$  und Chloraten viel bessere Resultate als die jodometrischen Methoden. Vf. empfehlen, folgendermaßen zu arbeiten. Auf 1—2 g  $\text{PbO}_2$  gießt man k. 100 cem n.  $\text{HNO}_3$  und 25 cem n. Oxalsäure. Man erhitzt so lange (ca. 10—15 Min.) zum Sieden, bis völlige Zers. eintritt. Hierauf titriert man (bei ca. 70—80°) mit  $\frac{1}{10}$ -n. oder  $\frac{1}{5}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., läßt den Hauptteil  $\text{KMnO}_4$  rasch zuzießen, gibt dann ziemlich rasch bis zum Endpunkt weiter zu und liest nach 5 Min. ab, wobei nur selten noch 1 Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. nötig ist. Man erhält so sichere u. konstante Resultate ohne Verwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vf. empfehlen auch die Methoden von SCHLOSSBERG (Ztschr. f. anal. Ch. 41. 741; C. 1903. I. 358) u. FRESSENIUS (Quant. Analyse. VI. Auflage. Band II. S. 489). (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 209—49. 8/3. Mailand. Lab. der Firma CARLO ERBA.) ALEFELD.

H. R. Procter und R. A. Seymour-Jones, *Die Bestimmung löslicher Quecksilbersalze in stark verdünnten Lösungen.* Das Verf. beruht auf der Tatsache, daß in Ggw. gewisser organischer SS., wie Ameisen- u. Citronensäure,  $\text{HgS}$  nicht ausfällt, sondern als gefärbtes Kolloid in Lsg. bleibt; dabei ist diese Färbung der Konzentration der Lsg. des Salzes direkt proportional, derart, daß beim Vergleich mit einer Lsg. bekannten Gehaltes eine Lsg. von der halben Konzentration erst bei einer doppelt so starken Schicht dieselbe Farbstärke wie die Vergleichslsg. gibt. Als Vergleichslsg. dient eine solche von 1 Gewichtsteil  $\text{HgCl}_2$  in 10000 Tln. W., enthaltend 1 Gewichts-% Ameisensäure. Diese Lsg. wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt und dient in 1 cm tiefer Schicht zum Vergleich für alle Lsgg. geringerer Konzentration. Als Colorimeter wird das von PROCTER früher (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 663; C. 1910. II. 501) beschriebene verwendet. Wo viele derartige Bestst. auszuführen sind, empfiehlt sich oft die Verwendung der gefärbten Normalgläser nach LOVIBOND. Es lassen sich nach diesem Verf. noch 1 Tl.  $\text{Hg}$ -Salz in 100000 Tln. W. nachweisen, und ein geübter Beobachter vermag 76 Tle. von 77 Tln. in 100000 Tln. W. zu unterscheiden. In gleicher Weise lassen sich hiernach geringe Mengen As und Pb bestimmen, wenn die ursprüngliche Lsg. klar und farblos war und keine anderen Körper enthielt, die mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt oder gefärbt werden (vgl. SCHIDROWITZ und GOLDSBROUGH, S. 1321). (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 404—5. 15/4. [20/3.\*]) RÜHLE.

Edmund Knecht und Eva Hibbert, *Über Pertitansäure und ihren Einfluß auf die volumetrische Bestimmung von Eisen in titanhaltigen Mineralien.* Die Schmelze titanhaltiger Mineralien oder Erze kann bei der Best. des Eisens Anlaß zu Irrtümern geben. Die Schmelze wird besser als mit Soda oder Schmelzgemisch mit Ätzkali im Nickelgefäß vorgenommen, wodurch Mineralien wie Rutil oder Ilmenit bei 10 Minuten langem Erhitzen über einem Bunsenbrenner vollständig aufgelöst werden. Aus der Schmelze gehen dann beim Lösen in W. und starkem Ansäuern mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowohl Fe, als Ti in Lsg. Diese Lsg. zeigt immer eine charakteristische Orangefärbung, herrührend von Pertitansäure ( $\text{TiO}_3$ ), besonders bei Anwendung von Ni-Gefäßen zur Schmelzung, viel weniger bei Anwendung von Silbergefäßen. Diese Pertitansäure muß vor der Titration zerstört werden, da sie sonst zu hohe Werte für Fe verursacht. Um richtige Resultate zu erhalten,



säuert man die Lsg. der Schmelze mit  $H_2SO_4$  stark an und läßt dann  $KMnO_4$  zulaufen bis zur Schwachrosafärbung, wodurch Pertitansäure (wie  $H_2O_2$ ) unter Entw. von O reduziert wird zu Titansäure. — Die Menge der gebildeten Pertitansäure ist nicht unbeträchtlich (z. B. bei Rutil bisweilen 14,5%) und unabhängig vom Eisengehalt, da auch bei reiner Titansäure solche auftritt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 396—97. 15/4. [10/3.\*] Manchester.) BLOCH.

Ferdinand Schenk, *Über die Zuverlässigkeit des Peptonnachweises als Abbaureaktion bei der Anaphylaxie*. Es gelingt bei keinem der in Betracht kommenden Sera, durch bloßes Auskoagulieren in der Hitze bei schwach essigsaurer Rk. (ohne Erhöhung des Salzgehaltes) mit positiver Sicherheit ein Filtrat zu erhalten, das auf das ursprüngliche Vol. eingeengt, keine Biuretrk. gibt. Infolge dessen kann das Auftreten der Biuretrk. im Serum anaphylaktischer Meerschweichen, das man mit dem Antigen der Vorbehandlung in Rk. treten läßt, nicht als eine für die Anaphylaxie spezifische Erscheinung gelten (vgl. auch H. PFEIFFER u. MITA, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experiment. Therap. 6. 18. 727; C. 1910. II. 747. 819). (Wien. klin. Wehschr. 24. 521—23. 13/4. Prag. Pharmakol. Inst. d. Deutschen Univ.) PROSK.

H. Pfeiffer, *Bemerkungen zu der Arbeit von F. Schenk, das Abbauvermögen anaphylaktischer Sera betreffend*. Die im vorstehenden Referat mitgeteilten Befunde sind durch vermeidbare Fehler in der Enteißung bedingt. (Wien. klin. Wehschr. 24. 573—74. 20/4. Graz.) PROSKAUER.

C. Ordonneau, *Bestimmung des wahren Alkoholgehaltes der zuckerhaltigen Branntweine oder Bestimmung der Verdunkelung ohne Destillation*. Der in den Likören enthaltene Zucker bewirkt bekanntlich im Alkoholometer stets eine Erniedrigung des wirklichen Alkoholgehaltes. Durch Dest. läßt sich zwar die Menge des durch den Zucker maskierten (verdunkelten) A. bestimmen, jedoch ist dieses Verf., wenn der Zuckergehalt nur ein geringer ist, ziemlich mißlich. Vf. zieht daher die indirekte, auf der D. des Zuckers beruhende Methode vor. BLAREZ hat eine derartige Methode bekannt gegeben; dieselbe ist jedoch nicht einfach und gibt außerdem bei Likören mit starkem Zuckergehalt unrichtige Werte. Kennt man den Extrakt-, bezw. Zuckergehalt pro l (c) und den scheinbaren Alkoholgehalt, so kann man die wirkliche D. des A. (d') nach folgender einfacher Formel  $d' = a' - 0,367 c$  berechnen, in welcher a' die scheinbare D. des A. bedeutet. Die Werte d' und a' findet man in der 1884 von der Kommission für die Maße und Gewichte aufgestellten Tabelle. — Die obige Formel gibt für Gemische mit geringem Zuckergehalt ziemlich genaue, für solche mit starkem Zuckergehalt etwas weniger genaue Resultate. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 139—42. 15/4.) DÜSTERBEHN.

Philippe Malvezin, *Rasche Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein und den vergorenen Getränken*. Die auf der Löslichkeit der flüchtigen SS. in Ä. beruhende Methode ist bereits vom Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 784; C. 1909. I. 1609) mitgeteilt worden. Im Gegensatz zu dem dort Gesagten hat Vf. neuerdings festgestellt, daß die Temp. zwischen 18 und 30° keinen Einfluß auf das Resultat hat. — Die DUCLAUXsche Methode läßt sich in folgender Weise vereinfachen. Man gibt 22 cem des fraglichen Weines in einen ERLÉNMEYERschen Kolben von 115 cem Fassungsvermögen, destilliert 20 cem ab, titriert 10 cem des Destillats mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und multipliziert die verbrauchten cem Lauge mit 0,61. Der im Original abgebildete Destillationsapp. wird vom Vf. *Volatimeter* genannt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 560—61. Febr.; Ann. Chim. analyt. appl. 16. 169—70. 15/5.) DÜSTERBEHN.

**Samuro Kakiuchi**, *Ein Beitrag zur Fettbestimmung im pathologischen Harn*. Zur Best. des Fettes im Harn schlägt Vf. folgendes Verf. vor. 50 ccm Harn werden in ein ca. 200 ccm fassendes Becherglas gebracht, mit 14 ccm gesättigter NaOH (D. 1,5) versetzt u. auf sd. Wasserbad mit einer Glasglocke bedeckt 2 Stdn. erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht genau nach der bekannten Vorschrift von KUMAGAWA-SUTO. Demnach wird der Inhalt nach dem Erkalten in einen 500 ccm fassenden Scheidetrichter gebracht, 30 ccm konz. HCl vorsichtig hinzugefügt und gekühlt. Nachdem der Inhalt Zimmertemp. angenommen hat, wird derselbe mit 70 ccm Ä. versetzt, geschüttelt, die Wasserschicht abgezogen u. die ätherische Schicht in ein Becherglas abgegossen. Die Ausätherung wird wiederholt, die vereinigten Ätherauszüge werden abgedampft. Alsdann wird der Rückstand 2 Stdn. lang bei 50° getrocknet und noch w. mit PAe. übergossen. Nach etwa 1 Stde. wird der PAe.-Auszug durch Asbest in eine 80—100 ccm fassende Platinschale oder in einem Porzellantiigel abfiltriert und abgedampft. Die Schale wird dann im Vakuumapp. (vgl. Original) und im sd. Wasserbad 3 Stdn. lang bei 30—40 mm Hg gelassen, dann im Vakuumexsiccator getrocknet, gewogen. Im normalen Harn blieben nur 0,0003 g Substanz zurück, während in einem chylurischen Harn pro 100 g 0,423 g Substanz mit den Eigenschaften hochmolekularer Fettsäuren zurückblieben. (Biochem. Ztschr. 32. 137—44. 21/4. [17/3.] Tokio. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

**R. Gaze**, *Notiz zu den maßanalytischen Alkaloidbestimmungen des D. A.-B. V.* Vf. teilt einige Kunstgriffe mit, die geeignet sind, die Emulsionsbildungen bei den äth. oder chloroformhaltigen Gemischen zu verhindern, bezw. aufzuheben. (Apoth.-Ztg. 26. 301. 19/4. Marburg.) DÜSTERBEHN.

**C. Monthulé**, *Bestimmung des Theobromins und Kaffeins*. Man modifiziert die Methode von KUNZE in der Weise, daß man das Theobromin nicht durch Kochen der ammoniakalischen Lsg., sondern durch genaue Neutralisation derselben mit Essigsäure fällt. Man erhält so einen gelatinösen Nd., welcher das gesamte Theobromin enthält, während das Kaffein in Lsg. bleibt. 0,2 g des fraglichen Gemisches löst man in etwas NH<sub>3</sub>, bringt die Lsg. in einen 100 ccm-Kolben, gibt 20 ccm 1/10-n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. u. nötigenfalls noch etwas NH<sub>3</sub> hinzu, füllt den Kolben zur Hälfte mit W. an, neutralisiert in Ggw. von Phenolphthalein mit Essigsäure, verdünnt mit W. bis zur Marke und filtriert. In 50 ccm des Filtrats titriert man das nicht gebundene AgNO<sub>3</sub> nach VOLHARD; ist n die verbrauchte Anzahl ccm Rhodanlsg., so ergibt sich die in 100 g Gemisch enthaltene Theobrominmenge aus  $(10 - n) \times 16,6$ . In einem anderen Teil des Filtrats bestimmt man die Kaffeinmenge durch Eindampfen der Fl. in Ggw. von NaCl und Erschöpfen des Rückstandes mit Chlf. (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 137—38. 15/4.) DÜSTERBEHN.

**A. W. K. de Jong**, *Wertbestimmung der Cocablätter*. Vf. kritisiert die von BIERLING, PAPE und VIEHÖVER (Arch. der Pharm. 248. 303; C. 1910. II. 765) vorgeschlagenen modifizierten Methoden und empfiehlt, sein neues Verf. in der von ihm angegebenen Form zur Anwendung zu bringen. (Arch. der Pharm. 249. 209 bis 214. 20/4. 1911. [Dez. 1910.] Buitenzorg. Agrikulturchem. Lab.) DÜSTERBEHN

**Heinrich Loebell**, *Der Gehalt der Mineralschmieröle an in Alkoholäther unlöslichem Asphalt*. Für die Schmierfähigkeit der Mineralschmieröle ist die Angabe des Prozentgehalts an Asphalt nicht allein maßgebend, vielmehr wäre die Feststellung der Konsistenz sehr wesentlich. Der Vf. schlägt vor, das HOLDESche Alkoholätherverf. zwecks schneller Trocknung von Öl und Asphalt folgendermaßen

abzuändern. Man löst etwa 5 g Öl in 140 ccm Ä., fällt mit 70 ccm A., saugt nach fünfständigem Stehen bei 15° durch einen Goochtiiegel schwach ab, wäscht ölfrei, löst den Rückstand in h. Bzl., taucht in die h. Lsg. ein Stück trockene Watte, dampft das Bzl. ab, nimmt die an der Schale anhaftenden Asphaltmengen mit einem kleinen Stück Watte weg, bringt die gesamte Watte in eine 6—8 cm lange, 3—4 cm breite Filtrierhülse und extrahiert mit 60—80 ccm absoluten A. in einem 300 ccm-Kolben am Rückflußkühler, derart, daß die Hülse mittels eines Drahtes oder leinener Fäden am Kork des Kolbens befestigt ist und der Kolben bis kurz über dem oberen Ende der Hülse im kochenden W. steht. Nach etwa zweiständigem Auskochen nimmt man den Kolben ab, setzt an dessen Stelle einen gleich großen, etwa 60 ccm Benzol enthaltenden an, gießt nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -ständigem Kochen die h. Benzollsg. durch ein Filter, wäscht wie üblich mit Bzl. nach und wägt den nunmehr öl- und paraffinfreien Abdampfückstand nach kurzem Trocknen bei 105°. Der Prozentgehalt an Asphalt fällt nach dieser Methode viel niedriger aus als nach HOLDE. Es sollten Öle mit einem hohen, etwa 2—4% und mehr betragenden Asphaltgehalt auch nach dieser Methode untersucht werden, weiter sollte die Konsistenz des gefällten Asphalts ermittelt werden. (Petroleum 6. 774—75. 19/4. Berlin.)

BLOCH.

E. Louise, *Über eine neue analytische Methode durch Mischbarkeitskurven; ihre Anwendung zur Untersuchung der Lebertrane.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 183; 149. 284; 150. 526; C. 1907. II. 1455; 1909. II. 1384; 1910. I. 1557.) Bei der Unters. der Lebertrane wird ein wss. Aceton benutzt, von dem 20 ccm, mit 10 ccm Typmpetroleum gemischt, eine Mischbarkeitstemp. von +7° geben. Als Typmpetroleum ist ein Gemisch von Petroleumfraktionen vom Kp. 190—240° verstanden, von welchem 2 ccm mit 10 ccm absol. A. eine Mischbarkeitstemp. von +4,9° geben. Die zu prüfenden Lebertrane werden 24 Stdn. einer Temp. von 0° ausgesetzt, alsdann bei dieser Temp. durch Glaswolle filtriert und schließlich 48 Stdn. im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer 1 cm hohen Schicht getrocknet. Die braunen Trane weichen in ihrer Kurvenform etwas von den hellen Tranen ab; die blonden Trane stehen in bezug auf Kurvenform in der Mitte zwischen beiden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 377—85. 16/4.)

DÜSTERBEHN.

James Strachan, *Über die Hughessche Reaktion von Kaliumjodid auf Papier und deren Einfluß auf die Frage der Acidität im Papier.* HUGHES (Philos. Magazine [5] 35. 531) beobachtete, daß Papier, welches mit einer Lsg. von KJ angefeuchtet war und dem Licht ausgesetzt wurde, eine bräunlichviolette Farbe annahm. Die Färbung war besonders intensiv bei stark glasiertem Notenpapier. HUGHES schrieb die Rk. dem Freiwerden von Jod durch freies Chlor im Papier zu. BEADLE (Chapters on paper making 1. 98) hielt die Wrkg. des atmosphärischen Ozons und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> für die einzige zufriedenstellende Erklärung der Rk. Demgegenüber gibt der Vf. auf Grund des Einflusses verschiedener Gase auf die HUGHESsche Rk., auf Grund der chemischen u. mkr. Prüfung von Papierproben, der Einw. von KJ auf Cellulose u. auf Stärke, von Alaun auf KJ, von Alaun auf KJ in Ggw. von Cellulose und Stärke nachstehende Erklärung der Rk.: Die Rk. ist auf die gegenseitige Zers. von Alaun und KJ in den Poren des Papiers zurückzuführen. Sie bildet deshalb eine empfindliche Probe auf die im Papier durch Alaun bedingte Acidität. Die Ursache, warum die Rk. bei stark glasiertem Notenpapier überaus intensiv, ist, daß dieses Papier meist ein stark geleimtes Espartograspapier ist, das einen Überschuß von Alaun enthält, da Espartofaser viel Alaun in ihren Proben absorbieren kann. Der Alaun existiert im Papier in den Poren der Cellulose in teilweise dissoziiertem Zustand infolge der starken Affinität der Cellulose zu Metallbasen. Wird

die KJ-Lsg. auf das Papier gebracht, so gelangt sie in die Poren der Cellulose u. Stärke, und infolge der Molekularattraktion der Cellulose und wahrscheinlich auch der Stärke erfolgt Umsetzung, besonders bei konz. Lsgg.; die Rk. ist am intensivsten, wenn der größte Teil des Wassers fast verdunstet ist;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird von der Cellulose absorbiert u. Jod in Freiheit gesetzt. Die violettbraune Färbung ist auf Jod in Ggw. von gesättigten Lsgg. von KJ u.  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_3$  zurückzuführen. Wird reines W. den Flecken zugefügt, so löst dieses etwas überschüssiges KJ, die Lsg. von KJ nimmt Jod auf, das dann der Stärke zufließt und ihr die charakteristische blaue Färbung erteilt.

Die Rk. läßt sich zum *Nachweis von nichtgebundenem Alaun in Papier* verwerten. Nach der Prüfung auf freie S. mittels einer Lsg. von Kongorot wird ein viereckiger Ausschnitt aus dem Papier auf einen glasierten Tiegelerdeckel gebracht und ein Tropfen einer 20%ig. Lsg. von reinem KJ auf die Oberfläche des Papiers gegeben. Dann wird mit einem Uhrglas bedeckt und 1 Stde. in einer ammoniak- u. säurefreien Atmosphäre gelassen. Ein Papier, das nichtgebundenen Alaun und Stärke enthält, bildet rötliche oder violettbraune Flecken, Papier, das nur ungebundenen Alaun, keine Stärke enthält, bildet hellgelbe Flecken, deren Intensität in jedem Fall proportional der Menge des vorhandenen Alauns ist. Ist keine Stärke vorhanden, so kann die violettbraune Färbung durch Zusatz von Jodkaliumlsg., welche Stärke enthält, hervorgebracht werden. Papier, welches eine intensive Rk. gibt, muß bei der Absicht zu permanentem Verbrauch vorher erst rigorosen physikalischen und chemischen Prüfungen unterzogen und mindestens 12 Stdn. bei 100—110° in einem Luft- oder Dampfosen der Atmosphäre ausgesetzt werden. (Chem. News 103. 193—95. 28/4. [März.] Chem. Lab. Ballyclare, Co. Antrim.)

BLOCH.

## Technische Chemie.

C. Haslinger, *Die chemische Industrie in den Oststaaten der nordamerikanischen Union*. Bericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 625—35. 7/4. 687—94. 14/4. 817 bis 826. 5/5.)

BLOCH.

H. W. Gillett, *Temperaturmessungen in einem Versuchs-carborundumofen*. Bei der ausgedehnten Unters. wurden besonders die in dem Carborundumofen erzielten Temp., die Methoden, um diese Temp. zu messen, und die Eichungen der verwendeten Pyrometer berücksichtigt. Bei der Beschickung des Ofens ist ein Überschuß an Kohle ratsam. Für die Verwendung von optischen und von Strahlungs-pyrometern schlägt Vf. eine besondere Tubusform vor, welche die Störungen durch Rauch vermindert. Als Material für derartige Beobachtungsröhren im Carborundumofen wird Carborundum benutzt, dessen mechanische Eigenschaften untersucht werden. Der Einfluß der Abkühlung durch den Luftstrom, der den Rauch absaugt, kann vernachlässigt werden. Die untersuchten Carborundröhren verhalten sich für optische u. Strahlungs-pyrometer praktisch wie schwarze Körper. Zur Temperaturmessung wurden das Wanner-, Morse- u. Thwingpyrometer benutzt u. auf Grund des WIENSchen Gesetzes gegen ein Spektrophotometer geeicht. Die Temp. der B. des Siloxicons wurde zu  $1540 \pm 30^\circ$  festgestellt, des Carborundums zu  $1820 \pm 20^\circ$  und die Zersetzungstemp. dieses Stoffes zu  $2220 \pm 20^\circ$ . Amorphes Carborundum wird in den üblichen Öfen wahrscheinlich nicht gebildet. (Journ. of Physical Chem. 15. 213—303. März 1911. [März 1910]; Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 242—46. April. Detroit, Mich.)

MEYER.

**F. C. Garrett**, *Eine ungewöhnliche Ursache des Rostens auf einer Schiffswerft*. Sie bestand in der B. von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ , an dem eisernen Schiffskörper infolge Ausschachtungen in der Nähe der Werft, die Ca- und Mg-haltigen Staub verursachten. Da die Luft außerdem Cl-Verbb. enthielt (wahrscheinlich  $\text{HCl}$ ), konnten sich die genannten Salze bilden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 398. 15/4. [16/3.])

RÜHLE.

**D. H. Browne**, *Die Nickelindustrie in Canada und den Vereinigten Staaten*. Geschichtliche und statistische Daten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 248—50. 15/3. [13/1.\*])

HÖHN.

**J. J. Hazewinkel**, *Laboratoriumsversuche mit doppelter Kalkumsetzung und Vordefäkation im Vergleich mit der Kalkumsetzung nach dem gewöhnlichen Verfahren*. Das Prinzip des neuen Verf. besteht darin, daß man dem Rohsaft den Kalk in zwei Fraktionen zusetzt. Das erste Mal wird nur so viel Kalk zugefügt, daß der Saft eben noch sauer gegen Lackmus reagiert; alsdann wird er nicht zu rasch auf  $70-85^\circ$  erhitzt, wobei sich die Verunreinigungen als dicke Schicht absetzen. Die weitere Behandlung geschieht in der gebräuchlichen Weise. Laboratoriumsvers. haben ergeben, daß bei Anwendung der Methode ein hellerer Saft erzielt wird als bei der gebräuchlichen, direkten Kalkbehandlung. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 1911. 1—9. Sep. v. Vf.)

HENLE.

**J. F. Briggs**, *Das Bleichen von Leinwand in Gegenwart metallischen Kupfers*. Die von HIGGINS (S. 1462) erwähnten Schäden werden richtig beschrieben u. auf Ggw. von im Schmieröl enthaltenem Cu zurückgeführt; aber weder er, noch ULZER und ZIFFER (Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] 20. 19; C. 1910. II. 507) haben eine ausreichende Erklärung über Art und Ursprung dieses Fehlers gegeben. Das Cu ist in der Regel nicht als Oxyd, sondern als Metall vorhanden und stammt aus dem Lagermetall, von dem Spuren bei ungenügender Schmierung leicht in das Schmieröl übergehen. Leinengewebe wird nun in Ggw. von Cu von Bleichflüssigkeiten unter B. von Oxycellulose angegriffen und zerstört. Der Fehler beruht also auf nicht sorgfältiger Schmierung in den Spinnereien, u. in den Bleichereien kann man ihn weder vorhersehen, noch ihm abhelfen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 397. 15/4. [10/3.\*])

RÜHLE.

**Frédéric Reverdin**, *Neue Farbstoffe*. Übersicht, besonders in bezug auf ihre Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [5] 1. 16—31. Januar.)

BLOCH.

## Patente.

**Kl. 12g. Nr. 234630** vom 6/3. 1910. [16/5. 1911].

**Ch. A. Beringer**, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von Stoffen aus wässrigen Lösungen*, insbesondere von solchen Stoffen, die sich beim Eindampfen der Lsg. zers., wie z. B. *Cyanamid*, dadurch gekennzeichnet, daß man die konz. wss. Lsg. mit einer zur Aufnahme des Stoffes mindestens ausreichenden Menge eines anderen leichter flüchtigen, aber schwerer gefrierbaren Lösungsmittels, wie z. B. Ä., innig vermischt, hierauf unter stetigem Rühren sämtliches W. ausfriert und nach dem Abfiltrieren vom Schnee oder Eis das flüchtige Lösungsmittel verjagt.

**Kl. 12h. Nr. 234591** vom 21/10. 1909. [15/5. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228422 vom 8/5. 1909; C. 1910. II.1693.)

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung horizontaler oder annähernd horizontaler, zu Gasreaktionen dienender elektrischer Lichtbogen*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß man bei Verwendung einer bogen- oder dachförmigen Decke oberhalb des Lichtbogens die Gasströme nur von einem der Seitenränder dieser Decke nach oben u. gleichzeitig nach vorn gerichtet auf den Lichtbogen auftreffen läßt. Den seitlichen Gaseintritt kann man durch ein seitliches Blasrohr ersetzen, das seinen Gasstrom in derselben Weise wie die Jalousie am Lichtbogen vorbeischiebt, indem das Gas unter der ohne Jalousieöffnungen verlaufenden gewölbten oder dachförmigen Decke schief aufsteigend vorwärts streicht. Hierbei brennt der Lichtbogen ruhig in der Mitte der Rinne, indem er durch den Gasstrom von der Wandung abgehalten wird. Ferner kann man die Decke durch zwei sich oberhalb des Lichtbogens treffende Gasströme ersetzen, die durch entsprechend angeordnete geschlitzte oder gelochte Rohre über den Lichtbogen u. im Winkel zu ihm geleitet werden. Der so erzeugte Lichtbogen brennt fast ohne jede Aureole und arbeitet daher fast ohne Rückzersetzen der einmal erzeugten Reaktionsprodd.

**Kl. 12i. Nr. 234849** vom 29/5. 1910. [20/5. 1911].

**Georg Kaßner**, Münster i. W., *Verfahren zur getrennten Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft auf chemischem Wege*. Bei der vorübergehenden chemischen Bindung des Luftsauerstoffs an poröse Substanzen, wie Calciumplumbat oder Alkalmanganat, kann man einen günstigen Verlauf der Phasen des Prozesses unter Erhaltung der Wirksamkeit der M. erreichen, wenn man erstens das für die chemischen Verf. der Gewinnung des Sauerstoffs, bezw. des Stickstoffs aus der Luft bisher angewandte Verf. der direkten Heizung der die Charge enthaltenden Retorten, Muffeln, Röhren etc. durch Verbrennungsgase verläßt und statt dessen indirekte Heizung durch Bäder bewirkt, welche aus geschmolzenem Metall oder Metallegierungen oder aus geschmolzenen Salzen oder in den Fällen geringeren Hitzebedarfs aus geschmolzenem, bezw. siedendem Schwefel, Paraffin, bezw. erhitzten Ölen bestehen. Und wenn man zweitens die Querschnittsdimensionen der die Charge aufnehmenden Gefäße so wählt, daß die weiteste Entfernung von der Innenwand bis in die Mitte der Charge nicht größer als 25 mm ist, wenn man also z. B. bei Anwendung von Röhren behufs Aufnahme und Erhitzung der wirksamen M. nicht über eine lichte Weite der zu erhitzenden Einzelrohre von 50 mm hinausgeht.

**Kl. 12k. Nr. 234668** vom 6/2. 1909. [18/5. 1911].

**Emil Wagener**, Dahlhausen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumsulfat* aus Destillationsgasen der Kohle durch Hindurchleiten der heißen Gase durch Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß in dem oberen Teil des Säurebehälters die Wärmeausstrahlung durch Isolierung der Wände verhindert wird, und dem unteren Teil dagegen Wärme durch äußere Kühlung entzogen wird. Hierdurch wird die vorzeitige Ausscheidung von Salz verhindert.

**Kl. 12k. Nr. 234793** vom 28/6. 1910. [20/5. 1911].

**John Gregory Jones** und **Pedro Suarez**, London, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf oder andere Stickstoff und Kohlenstoff enthaltende Stoffe*. Wenn man einen Teil der aus dem Ofen austretenden Endgase nach ihrer Befreiung von Teer, Ammoniak, Essigsäure und anderen Reaktionsprodd. welche Ofengase im wesentlichen aus Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf nebst ganz geringen Mengen an Kohlen-

oxyd u. Wasserstoff bestehen, zusammen mit der Luft in den Reaktionsöfen unterhalb der Reaktionszone, also unterhalb des Rostes einleitet, so kann nicht nur bedeutend an Wasserdampf gespart, sondern auch die Reaktionstemp. besser geregelt werden. Man kann auch bei Erhöhung der Temp. auf 600—800° eine Dissoziation des Ammoniaks vermeiden, wenn man dafür Sorge trägt, daß bei der Reaktion keine brennbaren Gase entstehen, so daß in den Antrittsgasen keine brennbaren Gase in nennenswerter Menge vorhanden sind. Man kann dies dadurch erzielen, daß man einen Teil der Austrittsgase nur mit so viel Luft mischt, daß der Sauerstoffgehalt des Gasdampfgemisches so gering ist, bezw. die Reaktionszone relativ so niedrig erhalten bleibt, daß infolge der Verdünnung des Sauerstoffs keine brennbaren Gase in der Reaktionszone gebildet werden.

**Kl. 80b. Nr. 234505** vom 27/3. 1907. [11/5. 1911].

The German Collos Cement Company Ltd., London, *Verfahren zum Umwandeln von Hochofenschlacke in Zement*, dadurch gekennzeichnet, daß in die heißfl. Schlacke gleichzeitig Kalkmilch und eine Lsg. eines Sulfats der Erdalkalien oder Erden so eingespritzt werden, daß alles W. in Berührung mit der Schlacke vollständig verdampft. Die Einführung der Lsgg. kann voneinander getrennt geschehen, am besten so, daß sie erst im Momente des Zerstäubens heißfl. Schlacke miteinander in Berührung treten können.

**Kl. 89k. Nr. 234421** vom 23/6. 1909. [10/5. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205763 vom 9/3. 1907; C. 1909. I. 1068.)

Harburger Stärkefabrik Friedrich Thörl, Harburg a/E., *Verfahren zur Herstellung von Stärke in feinstrahliger Form*. Wenn die Blöcke oder Tafeln aus Stärkepulver zunächst der Einw. eines Stromes von warmer trockener Luft und hierauf eines Stromes von warmer feuchter Luft ausgesetzt werden, zerfallen die Stärkepulvertafeln oder -blöcke in Stücke von feinstrahliger Form.

## Bibliographie.

- Allen, A. H., Commercial Organic Analysis. 4. edition (in 8 vols.) by Specialists. Edited by W. A. Davis and S. Sadtler. Vol. 4. London 1911. roy. 8. 456 pg. with illustrations. bd. Mark 21,50.
- Cont: Resins, by M. B. Balckler. Essential Oils, by E. J. Parry. Hydrocarbons and Ketones of Essantial Oils, by T. M. Lowry. Caoutchouc and Guttapercha, by E. W. Lewis. Special Characters of Individual Oils and Terpeneless Essential Oils, by H. Leffmann and C. H. Lawall.
- Vol. 1—3 each Mark 21,50.
- Benrath, A., Chemische Konstitutionsbeweise. Kritische Studien. Heidelberg 1911. 8. 79 SS. Mark 2.
- Dedekind A., Beitrag zur Purpurkunde. Band IV: Gewährung von Einblicken in die internationale Literatur der letztvergangenen vier Jahrhunderte über Purpur. Berlin 1911. gr. 8. XV und 848 SS. mit 1 Bildnis. Mark 20.
- Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände, 1898—1911. 364, 411, 786 u. 863 SS. mit 5 Bildnissen und Tafeln, zum Teil in Farbenlichtdruck. Mark 49.
- Fenichel, A., Metallkunde. Lehr- und Handbuch für Fabrikanten, Werkmeister u. Gewerbetreibende der gesamten Metallindustrie. Hamburg 1911. 8. VIII und 236 SS. mit 111 Figuren. Mark 6.

- Fileti, M.**, Tavole di Analisi Chimica qualitativa. 14. edizione. Torino 1911. 8. Mark 3.
- Fischer, E.**, Neuere Erfolge und Probleme der Chemie. Berlin 1911. 8. 30 SS. Mark 0,80.
- Fischer, R.**, Chemische u. biochemische Übungen. Stuttgart 1911. gr. 8. 130 SS. mit 83 Figuren. Leinenband. Mark 2.
- Fowler, G. J.**, Introduction to bacteriological and Enzyme Chemistry. London 1911. 8. cloth. Mark 7,80.
- Handovsky, H.**, Fortschritte der Kolloidchemie der Eiweißkörper. Dresden 1911. gr. 8. Mark 1,50.
- Henniger, K. A.**, Lehrbuch der Chemie und Mineralogie, mit Einschluß der Elemente der Geologie. 5. Auflage. Stuttgart 1911. 8. 421 SS. mit 352 Figuren. Mark 4,20.
- Hilditch, T. P.**, Concise History of Chemistry. London 1911. 8. 274 pg. cloth. Mark 2,70.
- Hofmeister, F.**, Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner. 4., neu bearbeitete Auflage. Braunschweig 1911. 8. 160 SS. Leinenband. Mark 4,80.
- Kohlschütter, V.**, Forschung und Erfindung in der Chemie. Bern 1911. gr. 8. Mark 0,75.
- König, J.**, Neuere Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Abwässer. Berlin 1911. 8. 52 SS. Mark 1.
- Korschun, G.**, Einige chemische Prozesse in Laboratorien u. in Pflanzenorganismen. (Russisch.) Charkow 1911. 8. 186 pg. Mark 5.
- Kotte, E.**, Lehrbuch der Chemie für höhere Lehranstalten u. zum Selbstunterricht. Teil III: Organische Chemie. Dresden-Blasewitz 1911. 8. VIII und 160 SS. geb. Mark 2,25.
- Ley, H.**, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911. gr. 8. VIII u. 246 SS. mit 2 Tafeln u. 51 Figuren. Mark 7.
- Massot, W.**, Anleitung zur qualitativen Appretur- und Schlichtenanalyse. 2., erweiterte Auflage. Berlin 1911. gr. 8. XV u. 261 SS. mit 42 Figuren. Mark 6.
- Ostwald, W.**, Über Katalyse. Leipzig 1911. 8. 39 SS. Mark 1,50.
- Pozdena, R. F.**, Optische Messungen, mit besonderer Berücksichtigung ihres praktischen Interesses für Handel und Industrie. München 1911. gr. 8. 71 SS. mit Figuren. Mark 1,50.
- Thiele, J.**, Über den Verlauf chemischer Reaktionen. Straßburg 1911. gr. 8. 24 SS. Mark 1,20.
- Van der Waals, J. D.**, Die Zustandsgleichung. Leipzig 1911. 8. 24 SS. Mark 1,20.
- Wehmer, C.**, Die Pflanzenstoffe, botanisch systematisch bearbeitet. Chemische Bestandteile und Zusammensetzung der einzelnen Pflanzenarten. Rohstoffe u. Produkte. Phanerogamen. Jena 1911. Lex. 8. XVI und 937 SS. Mark 35.
- Wiley, H. W.**, Foods and their Adulteration. Origin, Manufacture and Composition of Food Products. 2. edition revised and enlarged. Philadelphia 1911. 8. XII and 640 pg. with 87 illustrations and 11 coloured plates. cloth. Mark 25.
- Zeitschrift, Internationale, für Metallographie.** Zentralblatt für die gesamte Theorie u. Praxis der Metallegierungen. Unter Mitwirkung von O. BAUER, G. BRUNI, M. CHIKASHIGE, C. H. MATHEWSON u. a. herausgegeben von W. Gürtler. Berlin 1911. gr. 8. mit Tafeln u. Figuren. — Band 1 (5–6 Hefte). Mark 20.